

УДК 681.518.3:541.18

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ

© 2008 Л. С. Зеленко¹, В. В. Варфоломеева¹, В. Ю. Кузнецов¹,
А. В. Федькаев¹, А. В. Терентьев¹, А. К. Буряк²

¹Самарский государственный аэрокосмический университет

²Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва

Разработана автоматизированная система расчёта термодинамических характеристик адсорбции (ТХА), позволяющая моделировать процесс физической адсорбции для молекул разных классов органических соединений на поверхности графитированной термической сажи (ГТС). Система позволяет проводить расчёты для молекул, обладающих способностью к внутреннему вращению, при всех возможных конформациях. Реализована возможность построения 3D-модели, позволяющая проверить правильность ввода исходных геометрических параметров молекулы, а также экспорт полученных данных в табличный процессор MS EXCEL для дальнейшей их обработки. Возможности системы продемонстрированы на примере практически важных молекул в сопоставлении с экспериментальными данными.

Термодинамические характеристики, константа Генри, теплота адсорбции, адсорбция, графитированная термическая сажа, атом-атомные потенциалы, эксперимент, молекулярно-статистический метод расчета, моделирование, автоматизированная система

Введение. Автоматизированная система расчёта термодинамических характеристик адсорбции, таких, как константы Генри (K_1) и теплоты адсорбции (q), предназначена для исследования адсорбционного и хроматографического поведения соединений разных классов и имеет важное научное и практическое применение в физической и аналитической химии. В качестве объектов исследования выбраны соединения, являющиеся компонентами или микрокомпонентами углеводородных топлив или продуктами их трансформации. Разработка системы является актуальной, так как расширяет область применения молекулярно-статистического метода расчёта ТХА на новые классы органических веществ.

Накопление больших массивов данных по ТХА позволит рассматривать большие ряды гомологов и изомеров. Внутри этих рядов для конкретных молекул можно будет рассматривать адсорбцию всех конформационных изомеров. Поскольку конформационных изомеров и изомеров положения очень много, особенно для углеводородов, то такие расчёты будут важны для исследования свойств углеводородных топлив.

Для расчёта термодинамических характеристик адсорбции необходимо задавать и варьировать различные геометрические параметры молекулы, в первую очередь межатомные расстояния r , валентные углы α и торсионные (двухгранные) углы t (рис. 1). Кроме того, необходимо задавать и в некоторых случаях варьировать и физико-химические параметры, такие, как атомная поляризуемость, диамагнитная восприимчивость и равновесное расстояние.

В настоящее время для расчёта одной конформации (ввода данных, сведения результатов в таблицы) при использовании известной программы расчёта ТХА [1] в среднем затрачивается 2-4 минуты. В случае поворота вокруг одной оси вращения на 360° с шагом 10° необходимо провести расчёты 36 конформаций. Если в молекуле, к примеру, три оси вращения, то необходимо рассчитать 46656 (36^3) конформаций.

На практике часто встречаются молекулы с числом осей вращения больше трёх, для которых провести варьирование углов по всем осям ранее не представлялось возможным из-за временных ограничений. Кроме того, автоматизация расчётов позволяет

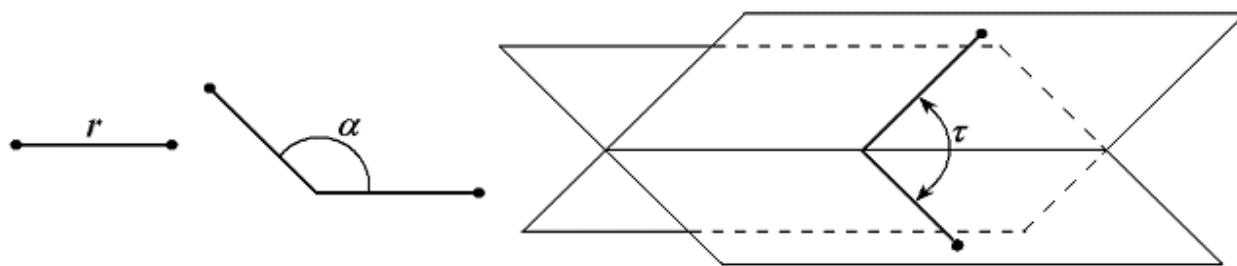


Рис. 1. Основные структурные параметры молекул

уменьшить шаг варьирования. Это, в свою очередь, позволяет оптимизировать геометрическую структуру молекулы и получать корректные атом-атомные потенциалы (ААП), особенно для молекул с неизвестной структурой при количественном сопоставлении их с экспериментальными данными. В случае изомеров только с помощью расчётов ТХА на основе реальных данных о структуре молекул можно провести их надёжную идентификацию. Такое исследование выполнено для изомеров метилтриазола, азотсодержащих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина (НДМГ) [2].

Математическое описание молекулярно-статистической теории адсорбции. Главной причиной развития и совершенствования молекулярно-статистических расчётов на ГТС является то, что адсорбция на её поверхности чрезвычайно чувствительна к структуре молекул и позволяет разделять геометрические изомеры [3, 4]. Наибольшее развитие молекулярно-статистические расчёты получили для системы «графитированная термическая сажа – углеводороды и их производные» [5]. В работах [5, 6] разработан полуэмпирический молекулярно-статистический метод расчёта термодинамических характеристик физической адсорбции газов на ГТС при предельно низких степенях заполнения её поверхности, позволяющий проводить исследования поведения молекул, в том числе изомерных, при адсорбции на ГТС. На основании расчётов можно предсказать, взаимодействие какого изомера с поверхностью ГТС будет сильнее и, соответственно, в каком порядке эти соединения будут выходить из колонки с ГТС.

При расчётах сделано допущение, что молекулы являются квазижесткими, так как у большинства молекул амплитуды колебаний ядер весьма малы по сравнению с межъядерными расстояниями.

В рамках молекулярно-статистического метода расчёты константы Генри для адсорбции квазижестких молекул приводят по уравнению

$$K_1 = \frac{1}{4p} \iint \left(\frac{2pkT}{\Phi_z''} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right) \sin \Theta d\Theta d\psi, \quad (1)$$

где Φ_0 и Φ_z'' – значения потенциальной функции Φ взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента в потенциальном минимуме и её второй производной по расстоянию z центра масс молекулы от поверхности адсорбента; Q и Y – углы Эйлера, определяющие ориентацию молекулы относительно поверхности адсорбента.

Величины Φ_z'' , Φ_0 и равновесное расстояние z_0 зависят от Q и Y . Потенциальную функцию Φ представляют в виде суммы ААП взаимодействия каждого атома адсорбируемой молекулы (A) с каждым атомом углерода ГТС ($C_{ГТС}$):

$$\Phi = \sum_A \sum_{C_{ГТС}} j_{AC_{ГТС}}. \quad (2)$$

Молекулярно-статистический расчёт базировался на использовании полуэмпирических ААП в форме Бакингема-Корнера [7]:

$$j_{AC_{ГТС}} = -C_6 r^{-6} - C_8 r^{-8} + B e^{-qr}, \quad (3)$$

где C_6 , C_8 – параметры потенциала диполь-дипольного и диполь-квадрупольного дис-

персионного взаимодействий; r – межатомное расстояние; B и q – параметры потенциала отталкивания.

Суммирование j по атомам углерода ГТС над базисной гранью графита проводят с использованием приближения Крауэлла. Потенциальную функцию Φ_i взаимодействия i -атома молекулы с базисной гранью графита рассчитывают по уравнению

$$\Phi_i = -C_{6,i} \frac{pJ}{2d^4} z \left[\frac{z_i}{d}, 4 \right] - C_{8,i} \frac{pJ}{3d^6} z \left[\frac{z_i}{d}, 6 \right] + \frac{2B_i pJ}{q^2} (qz_i + 1) e^{-qz}, \quad (4)$$

где $J = 0,382 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-2}$ – число атомов углерода, приходящееся на единицу площади базисной плоскости графита; d – межплоскостное расстояние в графите, равное 0,356 нм; z – дзета-функция Римана; z_i – расстояние от рассматриваемого i -атома до плоскости, проходящей через центры атомов наружного атомного слоя графита.

В выражении (4) учитывается вклад в энергию отталкивания только от наружного атомного слоя графита.

Значения параметров ААП взяты из работ [7, 8] и приведены в таблице 1.

В работе рассматривается нелокализованная адсорбция (свободное движение по математически однородной поверхности).

Таблица 1. Значения параметров ААП при взаимодействии различных атомов с атомом углерода ГТС

Элемент	Параметр ААП		
	$C_6, \frac{\text{кДж} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}}$	$C_8, \frac{\text{кДж} \cdot \text{м}^8}{\text{моль}}$	$B, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Водород	-0.5672	-0.06403	1618.000
Углерод (Sp^3)	-1.5750	-0.14530	8491.000
Углерод (Sp^2)	-1.6853	-0.15547	9085.370
Кислород	-1.1194	-0.11005	3250.015
Сера	-3.8672	-0.45069	26759.806

Межмолекулярное взаимодействие адсорбат-адсорбат не учитывалось, расчёты проводились для области Генри.

Разработанная система позволяет проводить расчёты для всех значений углов внутреннего вращения с любым шагом варьирования в автоматическом режиме.

Описание автоматизированной системы расчёта ТХА. Описание работы системы рассмотрим на примере молекулы 2-фенилэтанола $C_6H_5-CH_2-CH_2-OH$, структура которой представлена на рис. 2.

Для решения поставленных задач пользователю в системе предоставляются

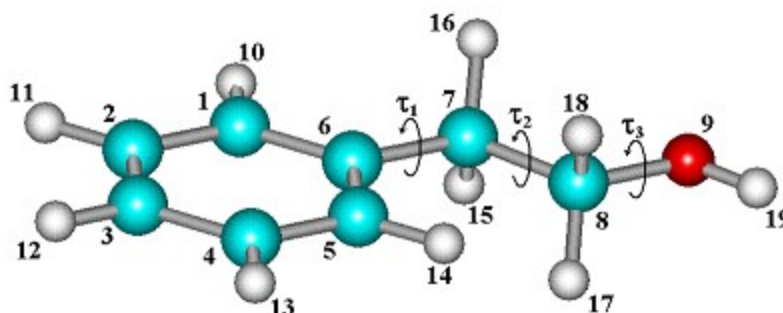


Рис. 2. Шаро-стержневая модель молекулы 2-фенилэтанола

следующие функции: возможность задания параметров молекулы и параметров для расчёта ААП сортов атомов (рис. 3), проведение расчётов ТХА (теплота адсорбции, константа Генри) и расчёта положения молекулы в пространстве.

Ввод данных в систему возможен как в режиме диалога, так и через загрузку файла определённого формата. Обмен данными че-

рез файловую систему будет полезен при «стыковке» данной системы с другими системами моделирования процессов физической адсорбции, а также для создания «библиотеки» с данными о молекулах и её изомерах, наиболее часто используемых в экспериментах. Входные данные представлены в виде таблицы, в первом столбце которой находятся порядковые номера атомов молеку-

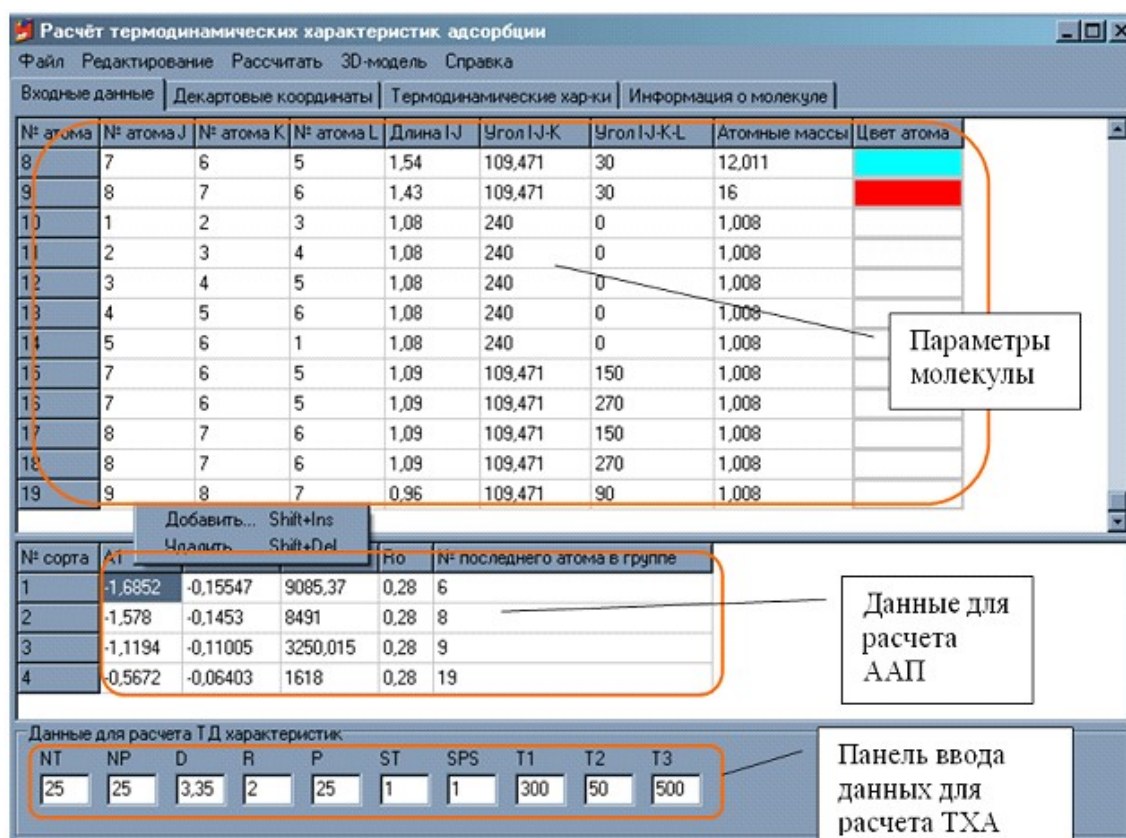


Рис. 3. Режим ввода параметров молекулы

лы. В рассматриваемом случае (рис. 2) первые шесть номеров – это атомы углерода бензольного кольца. Номера «7» и «8» – sp^3 -гибридизованные атомы углерода. Девятый атом – кислород. Атомы «10» – «14» – атомы водорода, связанные с углеродом бензольного кольца. «15», «16» и «17», «18» – атомы водорода, связанные с C_7 и C_8 , соответственно. «19» – атом водорода спиртовой группы OH.

Во 2-ом, 3-ом и 4-ом столбцах записываются соответственно номера атомов «J», «K», «L». В пятый столбец заносятся значения длин связей между атомами «I-J». В шестой – значения угла, образованного атомами «I-J-K», в седьмой – значения торсионного угла «I-J-K-L», в 8 столбец – атомные

массы. В последнем девятом столбце можно задать цвета атомов (для отображения 3D-модели молекулы).

В нижней таблице рисунка 3 приведены характеристики каждого сорта атома. Первые шесть атомов (нумерация в 5-ом столбце) углерода находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии; атомы «7» и «8» – в sp^3 -гибридизованном состоянии углерода; «9» – атом кислорода; «10» – «19» – атомы водорода. В другие столбцы (1-4) вводятся параметры ААП для каждого сорта атомов.

На панели ввода данных для расчёта термодинамических характеристик расположены параметры, разъяснение которых представлено в таблице 2.

Таблица 2. Физический смысл параметров

Параметр	Физический смысл
NT	Число узлов и весов
NP	
D	Параметр решётки адсорбента
R	Длина интервала поиска минимума потенциальной функции
P	Число шагов поиска минимума потенциальной функции
ST	Числа симметрии
SPS	
T1	Начальное значение температуры
T2	Шаг температуры
T3	Конечное значение температуры

После задания входных данных можно проводить расчёты. В системе предусмотрено два вида расчётов: расчёт ТХА заданной молекулы (рис. 4) и её пространственного расположения (рис. 5). Все результаты представляются в виде таблиц на соответствующих вкладках интерфейса. Кроме того, результаты расчётов можно сохранить в файлах формата *.xls или экспортировать их в табличный процессор MS Excel для последующей обработки.

На рис. 4 в верхней таблице представлены результаты расчёта ТХА для каждого значения температуры с заданным шагом. В нижней таблице приведены значения потенциальной функции, т. е. исходные данные для определения ТХА.

Результаты расчётов пространственного расположения молекулы удобно представлять в графическом виде (рис. 6). Поэтому в системе предусмотрена возможность трёхмерного отображения – вывод 3D-модели

	Конфигурационный интеграл(l=2)	Конфигурационный интеграл(l=3)	Константа Генри	Константа Генри(K1)	Изостерическая теплота адсорбции
1	-0.310335874250335	7.54897404408967	7.23368658900928	10.1626378288729	15.02941402
2	-0.36065321941747	7.3915506823483	3.65198851509367	6.73509043478456	14.84851888
3	-0.414969222421221	7.30680081920646	1.00024405051917	4.21687736283459	14.64483742
4	-0.47361227561986	7.26970423976317	-1.03198408433435	2.30243226363745	14.41572360
5	-0.536944625066922	7.26558859021561	-2.63071703098192	0.809059832647712	14.16155679

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	-11.6453675559055	-11.6410327526366	-11.632657426854	-11.6218303698415	-11.6101954596296	-11.60010011075				
2	-11.4489353094358	-11.4220549659558	-11.376712494589	-11.318799444945	-11.2579114410671	-11.20724509069				
3	-11.0399744941373	-10.9726331954262	-10.8608304717428	-10.7220303999974	-10.5826552637888	-10.47544082644				
4	-10.4038638294685	-10.2830282024771	-10.0879199697117	-9.85706450560712	-9.64211091715502	-9.496718463211				
5	-9.63670072884408	-9.46074693774868	-9.18658012446657	-8.88187453147778	-8.62669161763812	-8.488214180918				
6	-8.92424894535931	-8.69805044767369	-8.35766219512668	-8.003447893595	-7.74367497552737	-7.652863979677				
7	-8.43776948697648	-8.16357872422182	-7.76134614523114	-7.36565659169796	-7.11483794954328	-7.091196228235				
8	-8.26666081000796	-7.94541073461984	-7.47678503128182	-7.03071140472388	-6.78211630034357	-6.823373919203				
9	-8.38758794801707	-8.04090302674535	-7.51558307899297	-7.00856384429041	-6.74420643584828	-6.820331614671				
10	-8.58703642040422	-8.29877984800379	-7.79580729413409	-7.25142043498919	-6.9522733421775	-6.982536974634				

Рис. 4. Термодинамические характеристики адсорбции молекулы 2-фенилэтанола

Расчёт термодинамических характеристик адсорбции			
Файл Редактирование Рассчитать 3D-модель Справка			
Входные данные Декартовы координаты Термодинамические хар-ки Информация о молекуле			
№ атома	Координата X	Координата Y	Координата Z
1	0,947831965336139	-1,34293061743175	0,196768881792328
2	2,22750056129164	-0,802566451235401	0,371282068733041
3	2,45699751495774	0,552941898849945	0,106842546144444
4	1,40682587266833	1,36808608273894	-0,332110163394866
5	0,127157276712834	0,827721916542591	-0,506623350325578
6	-0,102339676953264	-0,527786433542754	-0,242183827736982
7	-1,49169415256209	-1,11446752827022	-0,431655287844041
8	-2,54874389332518	-0,0251594568346953	-0,171551902517932
9	-2,04372584132969	0,910433849413027	0,78475449841387
10	0,770791458222294	-2,38860848749759	0,400765084932103
11	3,03763297105775	-1,4313919645212	0,709902730369937
12	3,44417043183769	0,969794255629986	0,241467004641565
13	1,58386637978218	2,41376395280478	-0,536106366524641
14	-0,682975133053276	1,45654742982839	-0,845244011962474
15	-1,6374534213606	-1,93682079722512	0,268765540371762
16	-1,59406586929727	-1,48382554271273	-1,45204476680773
17	-3,45751315195999	-0,485844025555964	0,21575636996298
18	-2,77308188542637	0,493375931065645	-1,10369648185906
19	-2,2787438496317	0,621869611351057	1,66968230128

Рис. 5. Декартовы координаты атомов молекулы

молекулы. В режиме отображения молекулы доступны опции: центрирование молекулы – разворот молекулы; отображение нумерации атомов молекулы; отображение осей координат; произвольное вращение молекулы в пространстве; изменение масштаба. Это даёт возможность проверить правильность ввода

исходных геометрических параметров молекулы.

Результаты расчёта и их обсуждение.

По экспериментальным данным работы [9] в газовой фазе молекула этилбензола стабилизируется в антиконформации, с углом $t_1 = 90^\circ$. В силовом поле ГТС она может переходить

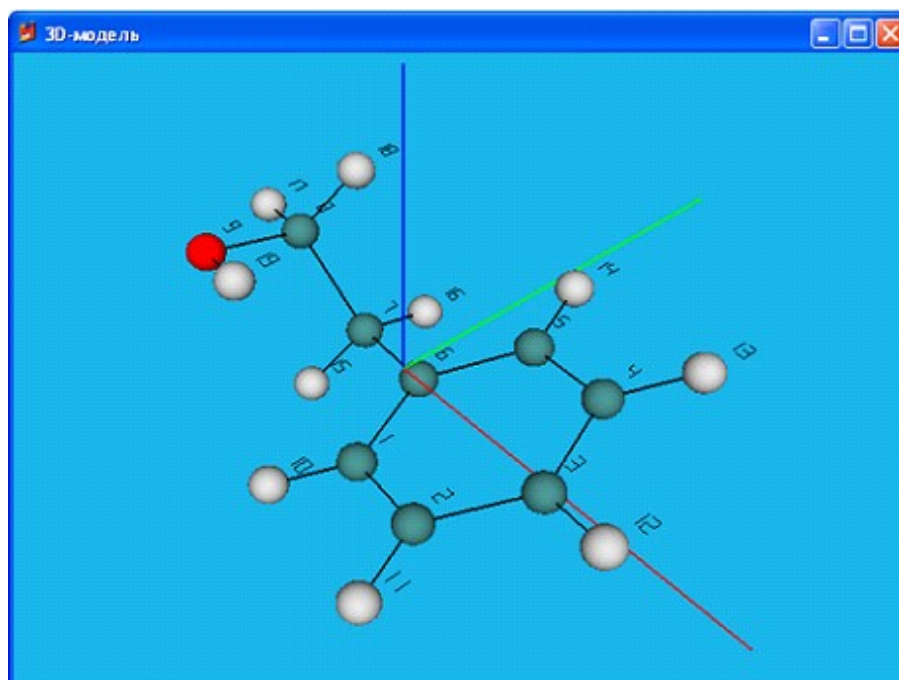


Рис. 6. Графическое отображение молекулы 2-фенилэтанола (3D-модель)

из стабильной неплоской конформации в плоскую и обратно. Из работы [10] известно, что этилбензол при адсорбции на ГТС рассматривается как смесь конформационных изомеров. В таблице 3 приведены значения константы Генри для молекулы этилбензола при адсорбции на ГТС в интервале температур 300...500 К.

Из таблицы видно, что литературные значения константы Генри попадают в диапазон рассчитанных значений для крайних

торсионных углов молекулы, что подтверждает правильность проведённых расчётов. Кроме того, экспериментальные данные работы [5] и расчётные значения для неплоской конформации молекулы с углом внутреннего вращения $t_1=30^\circ$ имеют удовлетворительное совпадение (рис. 7). В условиях хроматографического эксперимента константы Генри, рассчитанные для значения торсионного угла $t_1=30^\circ$, наилучшим образом совпадают с экспериментом [11].

Таблица 3. Значения $\ln K_1$ (мкм) для молекулы этилбензола при адсорбции на ГТС в интервале температур 300...500 К

	Этилбензол $C_6H_5-CH_2-CH_3$		
	торсионный угол 0°	торсионный угол 90°	литературные данные [5]
T, K	$\ln K_1, \text{мкм}$	$\ln K_1, \text{мкм}$	$\ln K_1, \text{мкм}$
300	8.53	7.01	7.26
350	5.40	4.13	4.52
400	3.10	2.03	2.47
450	1.35	0.44	0.87
500	-0.01	-0.79	-0.41

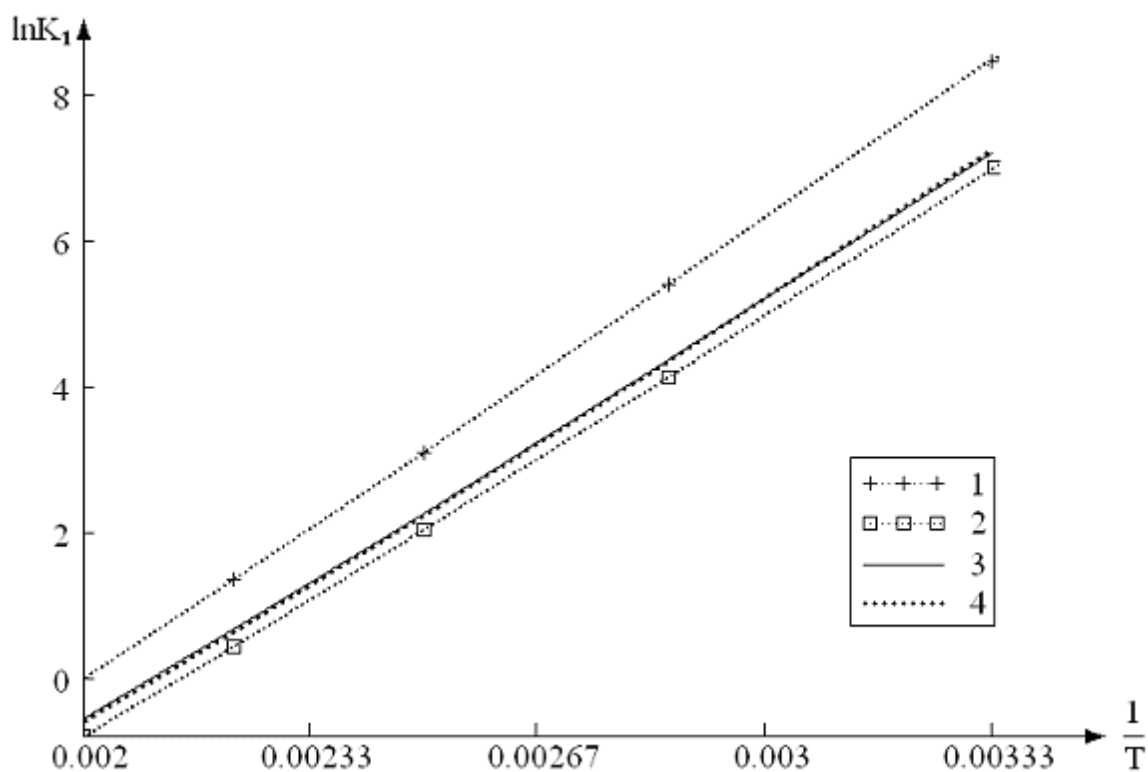


Рис. 7. Сравнительная диаграмма расчётных (1 – при $t_1=0^\circ$, 3 – при $t_1=90^\circ$, 4 – при $t_1=30^\circ$) и экспериментальных (2) значений константы Генри для молекулы этилбензола

Молекула этилбензола на поверхности ГТС в плоской (А) и неплоской (Б) конформациях изображена на рис. 8.

В работах [12, 13] установлено, что для молекулы 2-фенилэтанола энергетически наиболее выгоден конформер с внутримолекулярной водородной связью. Сохраняется ли такое внутримолекулярное взаимодействие при адсорбции на ГТС, может быть выяснено путём варьирования геометрии и сопоставления рассчитанных теплот адсорбции и энергии внутримолекулярной водородной связи. Полученные значения ТХА для разных конформаций молекулы в диапазоне темпе-

ратур 300-500 К позволили установить наличие внутримолекулярной водородной связи у 2-фенилэтанола в силовом поле ГТС.

Наиболее наглядно результаты варьирования торсионных углов t_1 и t_2 молекулы 2-фенилэтанола можно представить в виде трехмерной диаграммы (рис. 9). Сравнивая такие диаграммы для различных молекул, в том числе изомерных, можно предсказать порядок их выхода из колонны с ГТС и, соответственно, идентифицировать молекулы.

При использовании автоматизированной системы расчёта для построения многомерных диаграмм требуется всего несколько

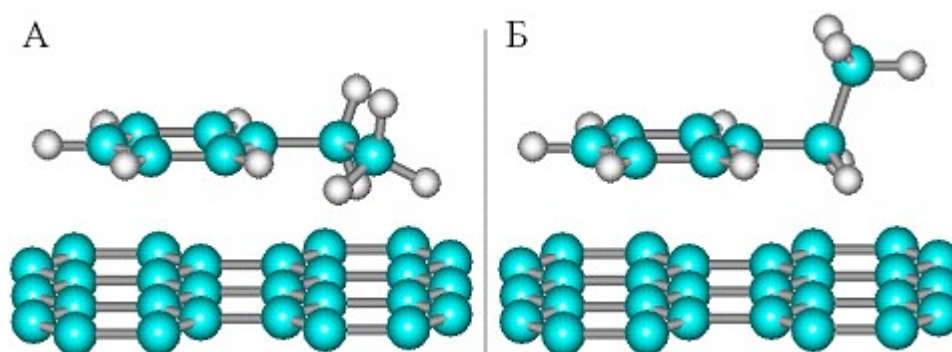


Рис. 8. Молекула этилбензола на поверхности ГТС: плоская (А) и неплоская (Б) (с углом внутреннего вращения 90°) конформации

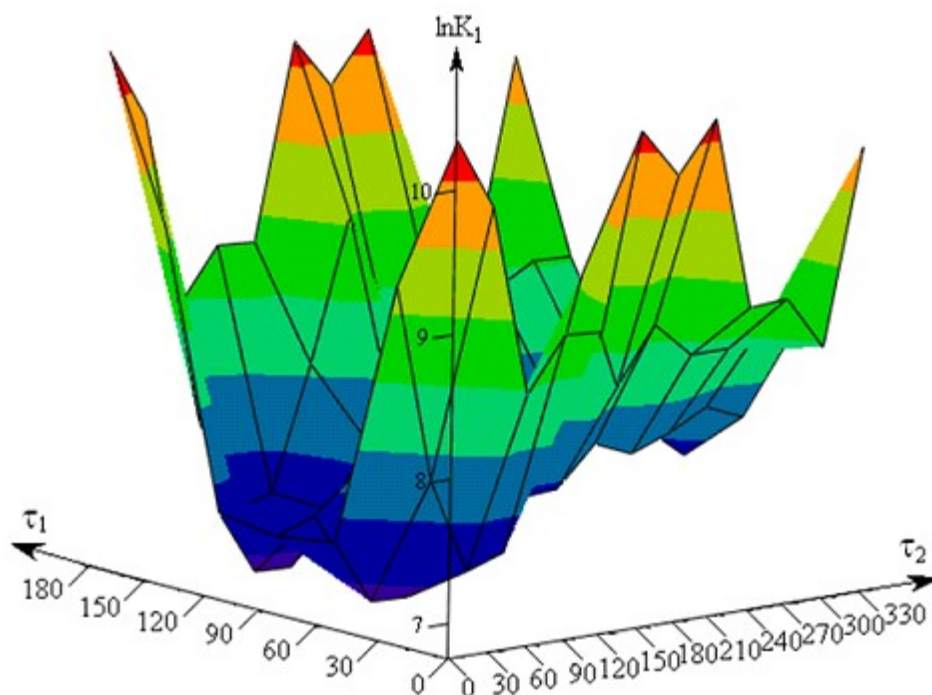


Рис. 9. Трёхмерная диаграмма зависимости $\ln K_1$ от торсионных углов t_1 и t_2 при $t_3=0^\circ$ для молекулы 2-фенилэтанола при адсорбции на ГТС (при $T=300$ К)

минут. Это позволяет идентифицировать отдельные изомеры в их сложных смесях и прогнозировать порядок выхода веществ из хроматографической колонки на основе величин удерживания.

Заключение. Приведённые примеры не охватывают все имеющиеся и доступные в перспективе возможности автоматизированной системы расчёта. Расширенный вариант программы будет содержать графический модуль, позволяющий визуализировать геометрию молекулы в адсорбированном состоянии после варьирования всех углов внутреннего вращения. Такая визуализация будет доступна для любого конформационного состояния молекулы. В дальнейшем при использовании программы для интерпретации экспериментальных данных и предсказаний величин удерживания изомерных молекул будет поддерживаться автоматизированное построение многомерных диаграмм (углы внутреннего вращения – ТХА) и их сравнение для изомеров разных классов, практически важных в химии ракетных и реактивных топлив.

Библиографический список

1. Аfreyмович, А. Я. Молекулярно-статистический расчёт адсорбции углеводородов на графите [Текст] : дисс. канд. хим. наук. – М.: МГУ, 1972.

2. Варфоломеева, В. В. Обеспечение экологической безопасности при использовании гидразинных горючих в ракетно-космической отрасли [Текст] / В. В. Варфоломеева, А. В. Терентьев, А. В. Ульянов, А. К. Буряк // Труды XI Всероссийского конгресса «Проблемы выживания человека в техногенной среде современных городов». - Самара, 2006. - С. 57-60.

3. Буряк, А. К. Сочетание масс-спектрометрического и молекулярно-статистического методов для идентификации изомеров [Текст] // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. - 1990. - № 9. - С. 1995-2000.

4. Буряк, А. К. Применение молекулярно-статистических расчётов для предсказания хроматографического разделения изомерных дифтордифенилов [Текст] / А. К. Буряк,

А. В. Ульянов // Изв. академии наук. Сер. Химическая. - 1996. - №3. - С. 623 - 626.

5. Авгуль, Н. Н. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях [Текст] / Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. - М.: Химия, 1975.

6. Киселев, А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии [Текст] – М.: Высшая школа, 1986.

7. Киселев, А. В. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии [Текст] / А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Я. И. Яшин. - М.: Химия, 1986.

8. Буряк, А. К. Применение молекулярно-статистических методов расчёта термодинамических характеристик адсорбции при хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений [Текст] // Успехи химии. - 2002. - Т. 71. - № 8. - С. 788.

9. Sun S., Bernstein E. R. Spectroscopy of neurotransmitters and their clusters. 1. Evidence for five molecular conformers of phenylamine in a supersonic jet expansion [Текст] // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 5086.

10. Грумадас, А. Ю. Определение потенциальной функции внутреннего вращения молекул из газо-хроматографических данных [Текст] : автореферат дисс. канд. хим. наук. - М.: МГУ, 1983.

11. Kalashnikova E. V, Kiselev A. V., Petrova R. S., Shcherbakova K. D., Poshkus D. P. Chromatographic measurements and molecular statistical calculations of thermodynamic characteristics of adsorption of aromatic and polycyclic hydrocarbons on graphitized thermal carbon black [Текст] // Chromatographia. 1979. V. 12. N 12. P. 799.

12. Brown R. D., Godfrey P. D. Detection of a higher energy conformer of 2-phenylethanol by millimeter-wave spectroscopy // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 5742.

13. Dickinson J. A., Hockridge M. R., Kroemer R. T. et al. Conformational choice, hydrogen bonding, and rotation of the $S_1 \text{ } ^1S_2$ electronic transition moment in 2-phenylethyl alcohol, 2-phenylethylamine, and their water clusters [Текст] // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2622.

References

1. Aphreimovitch, A. Ya. Molecular-statistical calculation of hydrocarbon adsorption on graphite. Diss. cand. chem. science. – Moscow: Moscow State University – 1972.
2. Varfolomeyeva, V. V. Provision of ecological safety when using hydrazine fuels in space rocketry. / V. V. Varfolomeyeva, A. V. Terentyev, A. V. Ulyanov, A. K. Buryak // Transaction of the XI All-Russian Congress “Problems of man’s survival in the technogenous environment of modern cities” – Samara, 2006. – pp. 57-60.
3. Buryak, A. K. Combination of mass-spectrometric and molecular-statistical methods for isomer identification. // Izvestia (News) of USSR Academy of Sciences. Chemistry series. – 1990. No. 9 – pp. 1995-2000.
4. Buryak, A. K. Application of molecular – statistical calculation for the prediction of chromatographic separation of isomeric difluorinatediphenyls. / A. K. Buryak, A. V. Ulyanov // Izvestia (News) of Academy of Sciences. Chemistry series. – 1996. – No. 3. – pp. 623-626.
5. Avgul, N. N. Adsorption of gas and steam on homogeneous surfaces / N. N. Avgul, A. V. Kiselyov, D. P. Poshkus. – Moscow: Khimiya (Chemistry), 1975.
6. Kiselyov, A. V. Intermolecular interactions in adsorption and chromatography – Moscow: Vysshaya Shkola (Higher School), 1986.
7. Kiselyov, A. V. Molecular foundations of adsorption chromatography / A. V. Kiselyov, D. P. Poshkus, Ya. I. Yashin. – Moscow: Khimiya (Chemistry), 1986.
8. Buryak, A. K. Application of molecular-statistical methods of calculating thermodynamic characteristics of adsorption in chromatomass-spectrometric identification of organic compounds // Uspekhi khimii (Advances in chemistry) – 2002. – Vol. 71 – No. 8. p. 788.
9. Sun S., Bernstein E.R. Spectroscopy of neurotransmitters and their clusters. 1. Evidence for five molecular conformers of phenylamine in a supersonic jet expansion // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 5086.
10. Grumadas, A. Yu. Determination of the potential function of molecules’ internal rotation on the basis of gasochromatographic data: abstract of diss. cand. chem. science. Moscow: Moscow State University. – 1983.
11. Kalashnikova E.V, Kiselev A.V., Petrova R.S., Shcherbakova K.D., Poshkus D.P. Chromatographic measurements and molecular statistical calculations of thermodynamic characteristics of adsorption of aromatic and polycyclic hydrocarbons on graphitized thermal carbon black [Текст] // Chromatographia. 1979. V. 12. N 12. P. 799.
12. Brown R.D., Godfrey P.D. Detection of a higher energy conformer of 2-phenylethanol by millimeter-wave spectroscopy // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 5742.
13. Dickinson J.A., Hockridge M.R., Kroemer R.T. et al. Conformational choice, hydrogen bonding, and rotation of the S1<S2 electronic transition moment in 2-phenylethyl alcohol, 2-phenylethylamine, and their water clusters [Текст] // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2622.

COMPUTER-AIDED-DESIGN SYSTEM FOR CALCULATING ADSORPTION THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS

© 2008 L. S. Zelenko¹, V. V. Varfolomeyeva¹, V. Yu. Kuznetsov¹,
A. V. Fed’kayev¹, A. V. Terentyev¹, A. K. Buryak²

¹Samara State Aerospace University

²Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Science, Moscow

A CAD system for calculating adsorption thermodynamic characteristics has been developed which makes it possible to simulate the process of physical adsorption for molecules of various classes of organic compounds on the surface of graphitized thermal black. The system makes it possible to perform calculations for molecules capable of internal rotation, for all possible conformations. A three-dimensional model has been constructed which makes it possible to check whether the input of the molecule’s initial geometric parameters is correct. It also allows exporting the data obtained to the table processor MS EXCEL for their further treatment. The system’s capabilities are shown with practically important molecules as compared to experimental data.

Thermodynamic characteristics, Henri’s constant, adsorption heat, adsorption, graphitized thermal black, atom-atom potentials, experiment, molecular-statistical calculation method, simulation, CAD system

Информация об авторах

Зеленко Лариса Сергеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры программных систем. Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева. Область научных интересов: разработка сложных программных систем, в том числе автоматизированных систем обработки информации и управления, автоматизированных системонаучных исследований, технологии программирования и проектирования, информационные технологии.

Варфоломеева Вера Васильевна, кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности. Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева. Область научных интересов: теория химического строения и химической связи, водородные связи, поверхностные явления, адсорбция, кинетика и механизмы реакций.

Кузнецов Владислав Юрьевич, студент. Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева.

Федькаев Алексей Валерьевич, студент. Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева.

Терентьев Алексей Владимирович, ассистент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности. Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева. Область научных интересов: теория химического строения и химической связи, водородные связи, поверхностные явления, адсорбция.

Буряк Алексей Константинович, доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН. Область научных интересов: хроматография, хромато-масс-спектрометрия, поверхностные явления, адсорбция.

Zelenko, Larisa Sergeevna, candidate of technical science, associate professor, department of software systems Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov. Area of research: elaboration of complex software systems including CAD systems of processing information and control, CAD system scientific investigations, technologies of programming and design, information technologies.

Varfolomeyeva, Vera Vasiliyevna, candidate of chemical science, associate professor, department of ecology and vital activity safety Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov. Area of research: theory of chemical structure and chemical bonds, hydrogen bonds, surface phenomena, adsorption, kinetics and mechanisms of reactions.

Kuznetsov, Vladislav Yurievitch, studen. Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov.

Fed'kayev, Alexey Valerievitch., student. Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov.

Terentiev, Alexey Vladimirovitch, assistant, department of ecology and vital activity safety Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov. Area of research: theory of chemical structure and chemical bonds, hydrogen bonds, surface phenomena, adsorption.

Buruak, Alexey Konstantinovich, doctor of chemical science, head of laboratory of physico-chemical foundations of chromatography and chromato-mass-spectrometry. Institute of physical chemistry and electrochemistry named after A. N. Frumkin, Russian Academy of Science. Area of research: chromatography, chromato-mass-spectrometry, surface phenomena, adsorption.