

УДК 94

ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ МЕТАНА И КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ С УГОЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Хахимов П. Е., студент гр. МРБ – 191, II курс

Полыгалов Ю. И., д. ф.-м. н., профессор

Шепелева С. А., к.т.н., доцент

Научный руководитель: Дырдин В. В., д.т.н., профессор

Кузбасский государственный технический университет

имени Т. Ф. Горбачева

г. Кемерово

Статистика показывает, что внезапные выбросы угля и газа в большинстве случаев наблюдается на угольных пластах средней и ранней стадии метаморфизма, выход летучих компонент которых составляет от 10 до 40%. В то же время угли данных пластов содержат в «бахроме» разнообразные полярные группы и радикалы [1]. В частности, поверхность угля включает карбоксильные группы COOH. Представляет интерес оценка энергии взаимодействия молекулы метана и COOH с угольной поверхностью.

Для расчетов использовалась модель, представленная в [2, 3]. Мы обобщили эту модель на случай, когда молекула адсорбата взаимодействует с конечным числом молекул адсорбента. Соответствующая формула для энергии взаимодействия имеет вид:

$$U = -\frac{\pi}{6} (9d_B^2\alpha_A + \frac{3}{2}\alpha_A\alpha_B \frac{I_A I_B}{I_A + I_B}) n_A \theta_A Y (1 - \frac{Z}{2\rho})^{-3}, \quad (1)$$

где d_B – дипольный момент молекулы B , $\alpha_{A,B}$ – поляризуемости, $I_{A,B}$ – потенциалы ионизации молекул A и B , ρ – радиус кривизны поверхности, Z – расстояние геометрического центра молекулы до поверхности, n_A – концентрация молекул адсорбата.

$$Y = \frac{3}{2r^2} \left[-\frac{h + a_0 + Z}{(h + a_0 + Z)^2 + r^2} + \frac{a_0 + Z}{(a_0 + Z)^2 + r^2} \right] - \frac{3}{2r^3} \left[-\arctg\left(\frac{h + a_0 + Z}{r}\right) + \arctg\left(\frac{a_0 + Z}{r}\right) \right] + \left[\frac{1}{(a_0 + Z + h)^3} - \frac{1}{(a_0 + Z)^3} \right]. \quad (2)$$

$$\theta_A = \left[1 - \left(\frac{r_B}{Z + a_0} \right)^2 \right]^{-2}$$

Формула (2) учитывает протяженность молекулы адсорбата в направлении нормали к поверхности Y , a_0 – Ван-дер-Ваальсовский радиус молекулы адсорбента, h и r – глубина и радиус цилиндрического слоя адсорбента.

В таблице 1 приведены необходимые для расчета энергии взаимодействия U параметры.

Таблица 1

Параметры молекулы метана и карбоксильной группы COOH

I , эВ			a , Å^3			a_{OC} , Å	ρ , Å		d_{COOH} , Дебай
I_C	I_{CH_4}	I_{COOH}	a_C	a_{CH_4}	a_{COOH}		r_{CH_4}	R_{COOH}	
11,31	12.71	10.37	1,76	2,6	2,64	1,8	2,22	2,44	1,49

В таблицах 2 и 3 приведены вычисленные значения энергий связи молекул метана и карбоксильной группы с угольным адсорбентом в зависимости от Z и ρ при концентрации атомов углерода $n_C = 0,534 \cdot 10^{29}$ ($1/\text{м}^3$). Соответствующие зависимости представлены на рисунках 1 и 2. Видно, что уже при $\rho > 10 \text{ Å}$ значения энергий связи стабилизируются в интервале от 0,2 до 1,5 кДж/моль.

Таблица 2
 Энергии связи (в кДж/моль) молекулы метана
 с углеродным адсорбентом

ρ/Z , Å	4	5	6	7
5	-3.99	-3.52	-4.302	-6.84
10	-1.52	-1.04	-0.803	-0.672
15	-1.19	-0.759	-0.538	-0.41
20	-1.06	-0.656	-0.448	-0.329
25	-0.997	-0.603	-0.404	-0.29
30	-0.954	-0.57	-0.378	-0.268

Таблица 3
 Энергии связи (в кДж/моль) COOH
 с углеродным адсорбентом

ρ/Z , Å	4	5	6	7
5	-3.833	-3.67	-4.427	-6.98
10	-1.62	-1.09	-0.826	-0.686
15	-1.27	-0.792	-0.553	-0.418
20	-1.13	-0.827	-0.461	-0.335
25	-1.06	-0.684	-0.415	-0.296
30	-1.02	-0.628	-0.389	-0.273

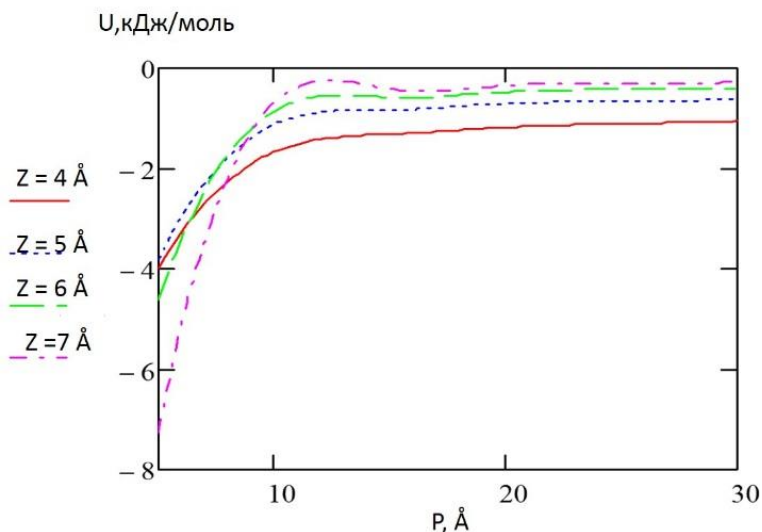


Рис.1. Энергия взаимодействия молекул метана с угольным адсорбентом.

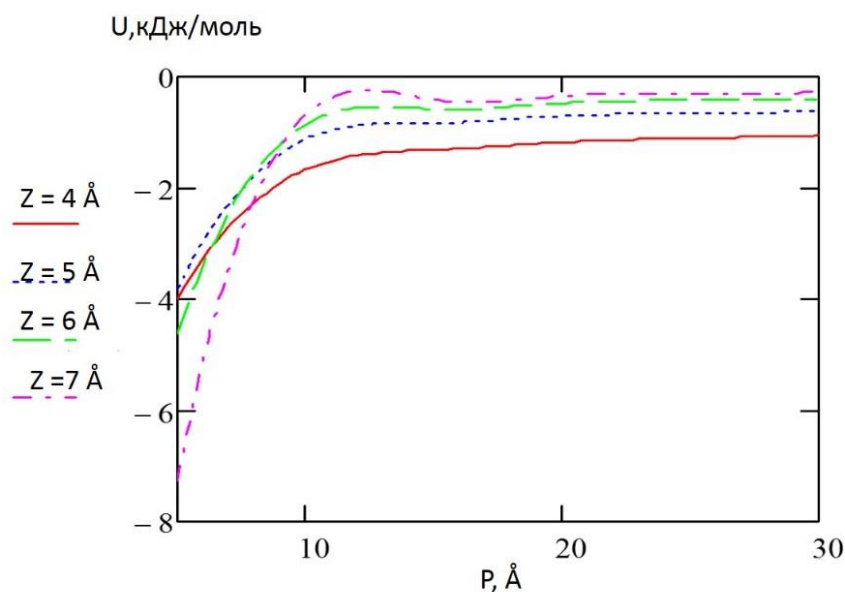


Рис.2. Энергия взаимодействия COOH с угольным адсорбентом

Для оценки энергии связи адсорбата (метана, карбоксильной группы COOH) с атомами углерода, находящимися в приповерхностной области адсорбента нами проведен соответствующий расчет со следующими геометрическими параметрами цилиндра: $h = 3,6$ Å, $r = 3,6$ Å. В этот цилиндр вмещается 6 атомов углерода. Энергия их взаимодействия с COOH оказалась равной 22,9 кДж/моль. Энергия взаимодействия COOH со всеми атомами углерода составила 26,8 кДж/ моль Энергия взаимодействия молекулы метана

с шестью атомами углерода оказалась равной 23 кДж/моль, а со всеми – 27 кДж/моль.

Список литературы:

1. Определение квазиупругого коэффициента межмолекулярного взаимодействия в ассоциатах карбоновых кислот / Ю. А. Фадеев, А. В. Сечкарев // Журнал физической химии. - 1995. - Т. 6 - №1. - С. 186-188.
2. Конфигурационные переходы многоатомных молекул, адсорбированных неоднородной поверхностью диэлектрика / А.В. Сечкарев, В.Н. Бегер, В.И. Земский // Журнал физической химии. - 1993. - Т.67. - №2. - С. 400-407.
3. Неоднородное уширение электронных спектров молекул красителей в нанопористом стекле / Ю. Л. Колесников, А. Ф. Новиков // Научно-технический вестник информационных технологий. Механика и оптика. - 2012. - №5 (81). - С. 123-127.