

Т. С. Минакова

АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ



ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОСНОВАН В 1878 ГОДУ

Т.С. Минакова

АДСОРБЦИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Учебное пособие



Издательство Томского университета
2007

УДК 541.183.5 (076.5)
ББК Г583.2я73
М61

Рецензент – *В.Е. Островский*, канд. хим. наук, зав. сектором
«Калориметрия в адсорбции и катализе» НИФХИ им. Л.Я. Карпова
(г. Москва)

Минакова Т.С.

М61 Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: Учебное пособие. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 284 с.

ISBN 978-5-7511-1799-3

В учебном пособии представлены теоретические, практические и методические материалы учебного спецкурса «Адсорбционные процессы»: программа лекционного курса, планы коллоквиумов, семинарские занятия с теорией, примерами решения задач и заданиями для самостоятельного решения, часть из которых составлена на основании экспериментальных результатов НИР и НИРС, выполненных на кафедре физической и коллоидной химии Томского государственного университета; дано описание лабораторных работ, носящих научно-исследовательский характер по теме курса, приводится список индивидуальных заданий теоретического характера с указанием литературы. Для контроля знаний студентов составлены фонд контрольных заданий и примерные тесты.

Для студентов химического факультета, специализирующихся в области адсорбции и катализа, а также аспирантов, научных сотрудников и преподавателей, интересующихся этим направлением науки.

УДК 541.183.5 (076.5)
ББК Г583.2я73

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие (учебно-методический комплекс) написано на основе спецкурса «Адсорбционные процессы», осуществляемого автором на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Томского государственного университета для студентов, специализирующихся в области адсорбции и катализа. Учебный курс «Адсорбционные процессы» включает лекции, семинарские и лабораторные занятия.

В курсе изучаются основные закономерности адсорбционных явлений, протекающих на границе раздела газ (пар) – твердое тело, и некоторые вопросы адсорбционного взаимодействия на границе раздела твердое тело – раствор. Рассматриваются классификация явлений сорбции и адсорбции по различным признакам, термодинамика этих явлений, методы определения и расчета теплоты и энтропии адсорбции, фундаментальные теории адсорбции, кинетика адсорбции и десорбции; излагаются закономерности протекания адсорбционных процессов на пористых телах, в нанодисперсных системах, а также некоторые вопросы фотосорбции. Особое внимание уделено современным представлениям о механизме элементарных актов адсорбции.

В данном пособии основное внимание уделено практической части спецкурса. По содержанию оно включает пять разделов. В первой части представлены рабочая программа лекционного курса, в которой определены цели, задачи и требования к уровню освоения курса, дано основное содержание лекционного курса, распределение учебных часов по темам и видам работ. Представлены список основной и дополнительной литературы, список методических разработок кафедры и диссертационных работ, защищенных сотрудниками кафедры по тематике курса «Адсорбционные процессы». В этот

раздел также включены вопросы коллоквиумов по лекционному курсу и план семинарских занятий.

Вторая, основная часть, содержит вопросы теории, примеры решения задач и задания к семинарам. Семинарские занятия имеют целью знакомство с методами расчета величины адсорбции и основных физико-химических параметров адсорбционных процессов, протекающих на твердых телах, получение практических навыков построения изотерм, изобар, изостер адсорбции, анализа экспериментальных и расчетных данных. В связи с этим в пособии довольно полно изложен теоретический материал, необходимый для подготовки студентов к семинарским занятиям. Что касается примеров и задач, то большая часть их взята из дипломных работ, магистерских и кандидатских диссертаций, отчетов по научно-исследовательским темам, выполненных под руководством автора и других преподавателей кафедры. Таким образом, в пособии представлены экспериментальные результаты, полученные на кафедре физической и коллоидной химии ТГУ в течение многих лет, поскольку одним из главных научных направлений кафедры является «Адсорбция и катализ».

В третьей части пособия описаны лабораторные работы по адсорбции, целью которых является освоение студентами статических методов изучения адсорбции из газовых (паровых) фаз или из растворов на твердых поверхностях, получение экспериментальных данных и дальнейшее их обсуждение. В ходе спецпрактикума студенты осваивают работу на вакуумной установке, рН-метре, фотоколориметре, спектрофотометре, изучают адсорбцию паров воды, паров бензола и других адсорбатов на оксидах, сульфидах, фторидах металлов, цеолитах, т.е. на различных адсорбентах и катализаторах. Рассчитывают теплоты адсорбции, энергии активации адсорбции и десорбции, структурные характеристики пористых тел, изучают кислотно-основные свойства поверхности адсорбентов и катализаторов методами адсорбции из растворов электролитов или красителей (индикаторов). Для каждой работы помещены примерные планы оформления отчетов.

Четвертая часть – это индивидуальные задания с указанием темы, связанной с содержанием курса «Адсорбционные процессы». В список литературы к каждому заданию, как правило, включены монографии, научные статьи из отечественных или зарубежных жур-

налов, авторефераты диссертаций. Студенты по желанию выбирают одно из заданий, проводят поиск дополнительной литературы по теме задания, пишут реферат и делают сообщение на специально запланированных семинарских занятиях. При этом докладчики и слушатели получают углубленные знания по разным разделам курса.

Наконец, в пятом разделе пособия даны фонд контрольных заданий и примерные тесты для контроля знаний студентов по некоторым вопросам изучаемого курса.

При написании этого учебного пособия было использовано большое число монографий, обзоров, статей. Ссылки на основные из них даны в рабочей программе курса «Адсорбционные процессы», а также в разделах «Семинары», «Лабораторный практикум» и «Индивидуальные задания».

Автор благодарен Виктору Ефимовичу Островскому – зав. сектором «Калориметрия в адсорбции и катализе» НИФХИ им. Л.Я. Карпова – за согласие выступить рецензентом пособия, за труд по прочтению рукописи, ценные замечания, которые были учтены в окончательном варианте издания, за практическую помощь при изложении материала по многоцентровой адсорбции. Автор выражает признательность преподавателям кафедры физической и коллоидной химии ТГУ за доброжелательное отношение; аспирантам, дипломникам, научным сотрудникам кафедры, которые получили экспериментальные данные и тем самым помогли составить довольно большой список примеров и задач, представленных в пособии, необходимых студентам и всем желающим для освоения курса «Адсорбционные процессы»; Ю.Ф. Минакову за помощь при оформлении пособия и постоянную поддержку.

Автор с благодарностью примет любые замечания и предложения, касающиеся содержания или оформления данного пособия.

1. РАБОЧАЯ ПРОГРАММА¹ КУРСА «АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ», КОЛЛОКВИУМЫ

ПРОГРАММА КУРСА, РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Цель курса: ознакомить студентов с понятийным аппаратом дисциплины, основными закономерностями адсорбционных явлений, протекающих на границе раздела газ – твердое тело на пористых и непористых адсорбентах, катализаторах, в наносистемах, с кислотно-основным состоянием поверхности твердых тел.

Задача курса: освоение студентами разделов курса, предусмотренных учебным планом, и необходимых им в научно-исследовательской работе при выполнении курсовых, бакалаврских, дипломных работ и магистерских диссертаций. К основным разделам курса относятся: классификация явления адсорбции, термодинамика и кинетика адсорбции, теории мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции, закономерности протекания адсорбции в порах и микропорах, особенности адсорбционных явлений в наносистемах, современные представления в науке об адсорбции.

Требования к уровню освоения курса:

- Студент должен иметь представление о месте адсорбционных явлений в науке о поверхности, в производстве, в быту.
- Студент должен знать основные понятия, теории, закономерности адсорбции.
- Студент должен уметь (иметь навыки) проводить адсорбционные эксперименты, анализировать адсорбционные системы, делать выводы о механизме изучаемых процессов.

Содержание лекционного курса

Введение. Содержание предмета. Исторический очерк. Основные понятия, закономерности; классификация явлений сорбции и

¹ Программа составлена в соответствии с Государственным образовательным стандартом.

адсорбции. Основные способы описания равновесия адсорбции: изотермы, изобары, изостеры адсорбции.

Критерии различия физической и химической адсорбции.

Природа сил, действующих между адсорбатом и адсорбентом при физической и химической адсорбции. Энергия физической адсорбции. Потенциальные кривые Леннард-Джонса. Теоретические расчёты адсорбционных химических взаимодействий.

Экспериментальные методы изучения адсорбции. Весовой и объёмный методы изучения адсорбции на границе раздела газ – твёрдое тело. Методы изучения адсорбции из растворов (границы раздела раствор – газ, твёрдое тело – раствор).

Термодинамика поверхностного слоя. Метод Гиббса. Метод слоя конечной толщины.

Термодинамика адсорбции. Теплота адсорбции. Классификация теплот адсорбции. Калориметрический метод определения теплот адсорбции. Методы расчёта теплот физической адсорбции. Эмпирические уравнения для оценки теплот химической адсорбции. Энтропия адсорбции. Методы расчёта энтропии адсорбции. Проблема инертности адсорбентов.

Равновесие на однородных и неоднородных поверхностях.

Теория Лэнгмюра. Вывод уравнения изотермы (кинетический и статистико-термодинамический). Применение уравнения Лэнгмюра к реальным системам. Реальный адсорбированный слой. Представления о неоднородности поверхности по реакционной способности различных адсорбционных центров, развиваемые в 50–60-х годах XX в. Рогинским, Тёмкиным, Зельдовичем и др. Изотермы Тёмкина, Фрейндлиха как формы выражения предположений о неоднородности поверхности. Изотермы адсорбции молекул на нескольких центрах однородной поверхности как альтернатива предположениям о неоднородности поверхности по представлениям, развиваемым в работах В.Е. Островского. Сравнение формы различных изотерм и применение уравнений изотерм адсорбции к опытным данным. Взаимное влияние адсорбированных частиц.

Кинетика адсорбции и десорбции. Основные закономерности. Кинетические уравнения для адсорбции на однородной и неоднородной поверхности, многоцентровой адсорбции с диссоциацией и без диссоциации адсорбированных частиц. Расчёт энергии активации.

Взаимосвязь кинетических и адсорбционных характеристик. Общие закономерности протекания мономолекулярной адсорбции в системах газ – твердое тело.

Полимолекулярная адсорбция. Теория Поляни. Теория и изотерма БЭТ. Изотерма Арановича. Теория полимолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях.

Удельная поверхность твёрдых тел. Адсорбционные и неадсорбционные методы определения удельной поверхности твердых тел. Активная поверхность адсорбентов и катализаторов. Внешняя поверхность твердых тел.

Современные представления в адсорбции. Механизм адсорбции на полупроводниках и диэлектриках. Взаимосвязь молекулярных и электронных процессов на поверхности полупроводников и диэлектриков.

Фотосорбция. Основные понятия и закономерности. Механизм фотосорбционных процессов.

Адсорбция на пористых телах. Разновидности пор адсорбентов и их структурные типы. Классификация адсорбентов по пористости. Модельные разновидности пор и закономерности адсорбции в них. Изотерма в относительных координатах. Проблема тонких пор.

Адсорбционные методы изучения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел.

Адсорбция в нанокompозитных системах. Основные методы получения нанодисперсных систем. Особенности протекания в них адсорбционных процессов.

Адсорбция в промышленности. Методы проведения адсорбционно-десорбционных процессов. Промышленные адсорбенты. Активные угли. Силикагели и алюмогели. Молекулярные сита.

Заключение.

Семинарские занятия

1. Экспериментальные методы изучения адсорбции на границе раздела газ – твердое тело. Расчет величины адсорбции в объемном и весовом методах.

2. Изобары адсорбции. Построение изобар адсорбции по экспериментальным данным, их анализ.

3. Теплоты адсорбции. Классификация теплот адсорбции. Расчет теплот физической адсорбции по уравнениям Клапейрона – Клаузиуса и Беринга – Серпинского.

4. Теории мономолекулярной адсорбции. Построение изотерм мономолекулярной адсорбции, описание их различными функциональными зависимостями, предложенными Лэнгмюром, Тёмкиным, Фрейндлихом, Островским и др.

5. Энергия активации адсорбции. Расчет $\bar{E}_{a,пл}$ по уравнениям Аррениуса и с применением метода «контролирующей полосы» Рогинского.

6. Теории полимолекулярной адсорбции. Построение изотерм полимолекулярной адсорбции на твердых телах и проверка их на подчиняемость уравнениям для полимолекулярной адсорбции. Теплота полимолекулярной адсорбции.

7. Удельная поверхность твердых тел. Расчет величины удельной поверхности по уравнению БЭТ.

8. Пористые сорбенты. Построение структурных кривых и определение размеров пор.

9. Особенности адсорбционных явлений в нанодисперсных системах.

10. Контрольная работа.

Лабораторный практикум

Работа 1. Изучение адсорбции газов и паров на порошкообразных твердых телах (включая наноматериалы).

Работа 2. Изучение кислотно-основных свойств поверхности твердых тел разной степени дисперсности методом рН-метрии.

Работа 3. Индикаторный метод определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел разной степени дисперсности.

Основная литература

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.

2. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.

3. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 413 с.

4. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 589 с.

5. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
6. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 303 с.
7. Островский В.Е. Развитие методов описания изотерм адсорбции в рамках основных постулатов теории Лэнгмюра // Успехи химии. 1976. Т. XLV, вып. 5. С. 849.
8. Киселёв В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 234 с.
9. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 431 с.
10. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов: Дис. ... д.х.н. СПб.: СПбГТИ, 1995. 560 с.
11. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселёва. М.: Изд-во МГУ, 1990. 316 с.
12. Ostrovskii V.E. Paradox of Heterogeneous Catalysis: Paradox or Regularity. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43. P. 3113–3126.
13. Ostrovskii V.E. Some problems in adsorption and calorimetric studies of the steps of catalytic processes // Journal of Natural Chemistry. 2004. Vol. 13. P. 123–147.
14. Артёмьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999. 300 с.
15. Паукишис Е.А. Катализ и катализаторы. Фундаментальные исследования. Новосибирск, 1998. С. 88.
16. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Под ред. В.Н. Пармона, К.Н. Замираева. Новосибирск: Наука, 1991.
17. Захаренко В.С., Пармон В.Н., Замираев К.И. Фотоадсорбционные и фотокаталитические процессы, влияющие на состав атмосферы земли // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 1. С. 140–144.
18. Лукин В.Д. Адсорбционные процессы в химической промышленности. Л.: Химия, 1973. 62 с.
19. Островский В.Е., Чесноков Б.Б., Темкин М.И. // Хим. пром. 1968. С. 926.

Дополнительная литература

1. Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. М.: Мир, 1983. 330 с.
2. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
3. Островский В.Е. // ДАН СССР. 1973. Т. 208, №3. С. 654.
4. Адамсон А.У. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. 568 с.
5. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969. 450 с.
6. Межфазовая граница газ – твёрдое тело / Под ред. Флада. М.: Мир, 1970.
7. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 414 с.
8. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.

9. Крылов О.В., Шуб А.И. Неравновесные процессы в катализе. М.: Мир, 1989. 310 с.

10. Хофман Р. Строение твердых тел и поверхности. М.: Мир, 1990.

**Методические разработки и диссертационные работы сотрудников
кафедры по тематике курса «Адсорбционные процессы»**

1. Минакова Т.С., Коваль Л.М. Адсорбционные процессы и гетерогенный катализ. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1991. 207 с.

2. Минакова Т.С. Адсорбционные, каталитические и другие физико-химические свойства сульфидов металлов подгруппы цинка: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 1967. 176 с.

3. Бородин Т.А. Исследование адсорбционных и фотосорбционных процессов на цинк-сульфидных кристаллофосфорах: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 1978. 163 с.

4. Еремина Н.С. Поверхностные свойства оксидов кремния, бериллия, свинца и их влияние на влагозащитное действие полимерных пленок и покрытий: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 1984. 163 с.

5. Мещеряков Е.П. Сорбционные, фото- и рентгеностимулированные процессы на фторидах щелочноземельных металлов и магния: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 1995. 156 с.

6. Рудакова А.В. Физико-химия поверхности фторидов щелочноземельных металлов и магния и фотостимулированные процессы, протекающие на них: Дис.... к.х.н. Томск: ТГУ, 1999. 160 с.

7. Иконникова Л.Ф. Взаимосвязь поверхностных и структурных свойств сульфида цинка с оптическими характеристиками изделий на его основе: Дис.... к.х.н. Томск: ТГУ, 2002. 138 с.

8. Кислотно-основные свойства поверхности твердых тел. Ч. 1. Лабораторные работы / Сост.: Т.С. Минакова, В.Н. Белоусова, Л.Ф. Иконникова, Т.П. Огнева. Томск: ТГУ, 1991. 34 с.

9. Методические материалы и практические работы по определению кислотно-основных свойств поверхности / Сост.: Л.Ф. Иконникова, Т.С. Минакова, К.В. Иконникова, Ю.С. Саркисов. Томск: ТГАСУ, 2003. 30 с.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПО ТЕМАМ И**

№ п/п	Наименование разделов, тем	Всего часов	Аудиторные занятия (ч)			Са- мост. работа сту- ден- тов
			Лек- ции	Семи- нары	Лаб. зан.	
1	2	3	4	5	6	7
1	Введение. Основные понятия, зависимости, классификация явлений сорбции и адсорбции	4	2			2
2	Природа сил при адсорбции. Критерии различия физической и химической адсорбции. Изотермы, изобары, изостеры адсорбции	24	4	2	6	12
3	Экспериментальные методы изучения адсорбции	72	2	2	32	36
4	Энергия физической и химической адсорбции. Проблема инертности адсорбента	4	2			2
5	Термодинамика поверхностного слоя. Метод Гиббса. Метод слоя конечной толщины	4	2			2
6	Теплота адсорбции. Методы расчёта и определения теплоты адсорбции	56	2	2	24	28
7	Энтропия адсорбции. Методы расчета энтропии адсорбции	8	2	2		4
8	Адсорбционное равновесие					
8.1	Теория Лэнгмюра	12	4	2		6

**УЧЕБНЫХ ЧАСОВ КУРСА
ВИДАМ РАБОТ**

1	2	3	4	5	6	7
8.2	Реальный адсорбированный слой. Изотермы Тёмкина, Фрейндлиха	12	4	2		4
8.3	Изотермы многоцентровой адсорбции на однородн. поверхн. Островского	12	4	2		6
8.4	Взаимное влияние адсорбированных частиц	4	2	2		6
8.5	Кинетика адсорбции и десорбции. Основные закономерности. Энергия активации адсорбции	12	2	2	2	6
8.6	Взаимосвязь кинетических и адсорбционных характеристик	4	2			4
9	Полимолекулярная адсорбция (ПА). Теория Поляни. Теория и изотерма БЭТ. Теория ПА на неоднородных поверхностях	52	4	4	18	26
10	Удельная поверхность твердых тел	20	2	4	4	10
11	Адсорбция на пористых телах	64	4	4	24	32
12	Фотосорбция	4	2	2		2
13	Адсорбция в нанодисперсных системах	10	4	4		2
14	Современные представления в адсорбции	6	2	2		2
15	Адсорбционные процессы в промышленности	4	2			2
	Итого	388	54	36	108	190

КОЛЛОКВИУМЫ: ТЕМЫ, ВОПРОСЫ

Теоретический материал курса «Адсорбционные процессы» студенты сдают в виде коллоквиумов, планы которых представлены ниже. Целью коллоквиумов является текущий контроль знаний студентов, направленный на усвоение материала дисциплины. По результатам сдачи коллоквиумов студенты получают либо зачет по данному разделу, либо оценку. В первом случае, сдав все коллоквиумы, студенты допускаются к сдаче экзамена (при условии выполнения практических работ, индивидуального задания и контрольной работы). Во втором случае у студента накапливаются оценки при сдаче каждого коллоквиума и, учитывая выполнение всех остальных работ по данному курсу, студент может получить общую оценку, не сдавая экзамен по данному предмету в сессию. Таким образом, контроль знаний студентов при изучении курса «Адсорбционные процессы» осуществляется с использованием элементов рейтинговой системы.

КОЛЛОКВИУМ 1. Сорбция. Адсорбция. Природа сил при адсорбции. Термодинамика адсорбции. Экспериментальное изучение адсорбции

1. Сорбция. Основные понятия, классификация. Пути развития и значение сорбционных явлений.
2. Адсорбция. Классификация явления адсорбции.
3. Основные зависимости при адсорбции. Изотермы, изобары, изостеры адсорбции.
4. Критерии различия физической и химической адсорбции.
5. Природа сил и расчёт энергии физической адсорбции.
6. О методах расчёта хемосорбционных взаимодействий.
7. Экспериментальные методы изучения адсорбции.
 - 7.1. Адсорбция на границе раздела газ – твёрдое тело.
 - 7.1.1. Методы подготовки твердой поверхности к адсорбционным исследованиям.
 - 7.1.2. Статические методы изучения адсорбции.
 - 7.1.3. Динамические методы.
 - 7.2. Адсорбция на границе раздела раствор – твёрдое тело.
 - 7.2.1. Статические методы изучения адсорбции.
 - 7.2.2. Динамические методы.

- 7.3. Адсорбция на границе раздела газ – раствор.
8. Термодинамика поверхностных явлений.
 - 8.1. Метод Гиббса. Метод слоя конечной толщины. Сущность и сравнительная характеристика двух методов.
 - 8.2. Теплота адсорбции. Классификация теплот адсорбции. Калориметрический метод определения теплот адсорбции. Методы расчёта теплот физической адсорбции. Эмпирические уравнения для оценки теплот химической адсорбции.
 - 8.3. Энтропия адсорбции. Методы расчета энтропии адсорбции. Проблема инертности адсорбентов.
9. Время «жизни» частиц в адсорбированном состоянии.

КОЛЛОКВИУМ 2. Равновесие, кинетика и общие закономерности мономолекулярной адсорбции. Многослойная (полимолекулярная) адсорбция. Теории адсорбции

1. Классификация изотерм адсорбции.
2. Теория Лэнгмюра. Основные положения теории. Кинетический и статистико-термодинамический выводы уравнения Лэнгмюра. Разные формы записи уравнения. Анализ уравнения Лэнгмюра. Причины применимости уравнения Ленгмюра к реальным поверхностям.
3. Изотерма Генри. Вывод уравнения Генри. Особенности изотермы Генри.
4. Реальный адсорбированный слой.
 - 4.1. Предположения о неоднородности поверхности по реакционной способности различных адсорбционных центров, развиваемые Рогинским, Тёмкиным, Зельдовичем и др. Причины изменения теплоты адсорбции с ростом степени заполнения поверхности.
 - 4.2. Взаимное влияние адсорбированных частиц, разные точки зрения.
 - 4.3. Изотермы многоцентровой адсорбции на однородных поверхностях (В.Е. Островский).
5. Сравнение формы различных изотерм и применение уравнений изотерм адсорбции к опытным данным.
6. Скорость адсорбции и десорбции:
 - 6.1. Лэнгмюровская кинетика адсорбционных процессов.

- 6.2. Кинетика адсорбции Рогинского – Зельдовича; вывод уравнения для неоднородной и однородной поверхности.
- 6.3. Кинетический закон Бэнхема.
- 6.4. Различные выражения для скорости десорбционного процесса (Лэнгмюра, Квана, Аррениуса).
- 6.5. Кинетика многоцентровой адсорбции на однородных поверхностях.
7. Энергии активации адсорбции и десорбции. Методы расчета.
8. Взаимосвязь кинетических и адсорбционных характеристик. Зависимость между теплотой и энергией активации адсорбции и их изменением.
9. Общие закономерности протекания адсорбционных процессов на однородных и неоднородных поверхностях.
10. Потенциальная теория Поляни. Общие представления о потенциальном поле адсорбента. Адсорбционный потенциал и адсорбционный объем. Характеристическая кривая. Возможности теории Поляни. Современный анализ теории, недостатки.
11. Теория БЭТ. Основные допущения. Вывод уравнения БЭТ. Анализ уравнения. Значение уравнения БЭТ.
12. Изотерма Арановича.
13. Теория полимолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях. Общие положения. Анализ уравнения. Выводы данной теории о неоднородности поверхности адсорбентов при физической адсорбции. Теплота физической адсорбции.

КОЛЛОКВИУМ 3. Удельная поверхность адсорбентов. Адсорбция на пористых сорбентах. Проблема тонких пор. Адсорбция в промышленности

1. Определение величины поверхности твёрдых тел.
 - 1.1. Физический смысл понятия «удельная поверхность».
 - 1.2. Методы определения удельной поверхности.
 - 1.2.1. Неадсорбционные методы.
 - 1.2.2. Определение величины удельной поверхности на основании адсорбционных данных (метод Лэнгмюра, БЭТ, Гаркинса и Юра).
 - 1.2.3. Другие методы определения удельной поверхности.
 - 1.3. Раздельное определение поверхности методами хемосорбции.

- 1.4. Определение величины внешней поверхности.
2. Пористые адсорбенты.
 - 2.1. Разновидность пор адсорбентов и их структурные типы.
 - 2.2. Классификация адсорбентов по структурным типам.
 - 2.3. Модельные виды пор и закономерности конденсации в них.
 - 2.4. Особенности адсорбции в микропорах.
 - 2.5. Уравнение Дубинина – Радужкевича.
 - 2.6. Определение размеров пор.
3. Адсорбционные процессы в химической промышленности.
 - 3.1. Физическая адсорбция в промышленности. Основные стадии адсорбции в промышленном процессе.
 - 3.2. Методы проведения адсорбционно-десорбционных процессов. Теплота адиабатического разогрева при адсорбции.
 - 3.3. Промышленные адсорбенты.
 - 3.3.1. Требования к промышленным адсорбентам.
 - 3.3.2. Активные угли.
 - 3.3.3. Силикагели и алюмогели.
 - 3.3.4. Цеолиты.

КОЛЛОКВИУМ 4. Фотосорбция. Особенности адсорбции в нанодисперсных системах. Современные проблемы адсорбции

1. Фотостимулированные процессы на поверхности твердых тел при возбуждении в области собственного и несобственного поглощения.
2. Фотосорбция и фотодесорбция.
 - 2.1. Основные закономерности фотосорбционного эффекта.
 - 2.2. Кинетика фотосорбции на твердых телах.
 - 2.3. Фотосорбционная емкость адсорбента.
 - 2.4. Фотосорбционная активность и квантовый выход.
 - 2.5. Спектры действия и спектральная зависимость квантового выхода.
 - 2.6. Постсорбция молекул.
3. Фотодесорбция и фотодиссоциация адсорбированных молекул.
4. Адсорбция в нанокompозитных системах и на наноматериалах.
 - 4.1. Общие сведения о наносистемах и наноматериалах.
 - 4.2. Особенности адсорбционных процессов в нанодисперсных системах.

- 5. Современные проблемы адсорбции.
 - 5.1. Современные адсорбционные установки, их возможности и проблемы.
 - 5.2. Чистота эксперимента.
 - 5.3. Адсорбционные модели и их реализация.

2. СЕМИНАРЫ (ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ) ПО КУРСУ «АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ»

Семинарские занятия имеют своей целью изучение теоретического материала и освоение методики расчетов термодинамических и кинетических параметров адсорбционных процессов по экспериментальным данным, полученным, в основном, на адсорбционных установках классического типа. Это позволяет студентам и другим пользователям данного пособия понять самую суть адсорбционного эксперимента, научиться выявлять основные зависимости адсорбционного равновесия и кинетики и делать заключение о возможной природе адсорбционного взаимодействия, прочности связи между адсорбатом и адсорбентом, структурных характеристиках адсорбентов и катализаторов. Это также дает возможность анализировать научную литературу по вопросам адсорбции и катализа, использовать полученные знания при выполнении курсовых, дипломных, научно-исследовательских работ и магистерских диссертаций.

Кроме представленных ниже 8 семинарских занятий запланированы и проводятся теоретические семинарские занятия с обсуждением таких разделов, как «Классификация явлений сорбции и адсорбции», «Фотосорбция», «Современные представления в адсорбции», «Особенности адсорбционных процессов в нанодисперсных системах» и др., в соответствии с «Рабочей программой» курса «Адсорбционные процессы». Перечень вопросов, рассматриваемых на таких семинарах, изложен в планах коллоквиумов.

СЕМИНАР 1. Экспериментальные методы изучения адсорбции на границе раздела газ – твердое тело. Расчет величины адсорбции в объемном и весовом методах

Адсорбционная терминология и общие определения

Адсорбция газов и паров представляет собой процесс, протекающий в системах газ (пар) – твердое тело и приводящий к увеличению концентрации газа или пара на поверхности твердого тела по сравнению с его концентрацией в газовой или паровой фазе. Явление адсорбции наблюдается также на границах раздела газ – раствор и раствор – твердое тело. В двух последних случаях происходит концентрирование растворенного в жидкости вещества на поверхности жидкости или твердого тела соответственно.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют адсорбентом. Поглощаемое (адсорбируемое) вещество называют адсорбатом, а вещество, способное адсорбироваться, но еще не адсорбированное, – адсорбтивом.

Количество адсорбированного вещества выражают числом молей, числом молекул, числом граммов и относят их к единицам массы или поверхности адсорбента (моль/г, г/г, моль/м², г/м² и т.д.). Обычно величина адсорбции обозначается буквой «а», хотя используются и другие обозначения «Г», «п^с» и т.д. Иногда количество адсорбированного вещества измеряют его объемом, отнесенным к нормальным условиям (нсм³/г, нсм³/м²).

Статические и динамические методы измерения адсорбции

Существует обширный арсенал методов исследования состава и структуры поверхности. В общем случае величины адсорбции на поверхности твердых тел могут быть прямо измерены по изменениям:

- массы адсорбента;
- давления газа при фиксированных значениях V и T ;
- объема газа при фиксированных P и T .

Измерение величины адсорбции (т. е. количества адсорбированного вещества) осуществляется статическими и динамическими методами.

Прямые адсорбционные измерения могут осуществляться в условиях, когда перенос адсорбтива на поверхность адсорбента обу-

словлен преимущественно диффузией или потоком газа-носителя, принудительно перемещаемого относительно адсорбента (различные проточные или динамические методы).

При использовании динамических методов адсорбент помещают в колонку, через которую пропускают газ-носитель, не адсорбирующийся на адсорбенте и содержащий газ или пар, адсорбцию которого необходимо определить. Количество адсорбированного вещества в этом случае определяют по убыли концентрации адсорбтива в газе-носителе в результате адсорбции.

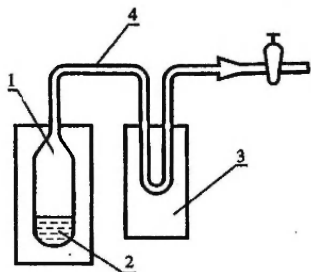


Рис. 2.1. Реакционный сосуд объемной вакуумной установки:

1 – реакционная колба, находящаяся при T опыта (эта часть находится в печи, либо в сосуде Дьюара с жидким азотом для создания низких температур); 2 – адсорбент; 3 – ловушка, охлаждаемая жидким азотом; 4 – часть реакционного сосуда, находящаяся при T_k

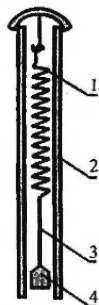


Рис. 2.2. Реакционный сосуд весовой вакуумной установки:

1 – кварцевая или металлическая спираль; 2 – кожух из молибденового или кварцевого стекла; 3 – кварцевая нить; 4 – чашечка с образцом

К статическим методам измерения величины адсорбции относятся объемный метод (волюмометрический) и весовой (гравиметрический). Оба метода для своего осуществления требуют наличия вакуумной установки, состоящей из 4 блоков: реакционного сосуда, измерительной части (системы манометров), системы для получения, очистки и хранения газов или паров адсорбатов, системы откачки для получения вакуума (форвакуумные и высоковакуумные насо-

сы), а также может быть система управления и обработки данных (5-й блок). Схема адсорбционно-вакуумной установки представлена на рис. 3.1 (см. Лабораторный практикум). Принципиальное различие объемной и весовой вакуумных установок заключается в том, что в первом случае фиксируется изменение количества газа или пара в результате их адсорбции или десорбции на поверхности адсорбента (по измерению давления в рабочей части установки), а во втором – увеличение (уменьшение) массы адсорбента при соответственно адсорбции или десорбции. Реакционные сосуды для рассматриваемых установок изображены на рис. 2.1 и 2.2.

Во время адсорбционного опыта работают два блока установки: реакционный сосуд и измерительная часть. Из третьего блока установки (сосуда для хранения адсорбтива) периодически подается определенное количество газа или пара на адсорбент.

В объемном методе величина адсорбции рассчитывается как убыль количества молей газа в процессе установления адсорбционного равновесия. Для расчета числа молей газа-адсорбата используется уравнение Менделеева – Клапейрона.

После тренировки образца и достижения в системе вакуума не хуже 10^{-4} Па, перекрывают кран на реакционную колбу с образцом и выпускают определенное количество газа в измерительную часть. Пусть измерительная часть (объем $V_{изм.ч}$) состоит из манометра Мак-Леода, позволяющего определить давление в установке в интервале (10^{-5} –1.5 мм рт. ст.) и U-образного манометра для измерения высоких давлений (1–600 мм рт. ст.). Давление газа в измерительной части по Мак-Леоду обозначим как P_0 . Тогда, предполагая, что газ обладает свойствами идеального газа, количество молей газа n_0 определяют по формуле (2.1), где R – газовая постоянная, T_k – комнатная температура:

$$n_0 = \frac{P_0 \cdot V_{изм.ч}}{R \cdot T_k} \quad (2.1)$$

Затем открывают кран на реакционную колбу и ждут установления адсорбционного равновесия. Давление, соответствующее этому моменту, обозначают как $P_{равн}$. Количество молей газа, оставшееся в системе (реакционная колба + измерительная часть) после адсорбции $n_{равн}$, также определяют по уравнению Менделеева –

Клапейрона, учитывая, что часть реакционной колбы находится при температуре опыта, а ловушка – при температуре жидкого азота.

Таким образом, приняв, что $V_{\text{реак. к при } T_{\text{оп}}}$ – объем реакционной колбы, находящейся при температуре опыта; $V_{\text{реак. к } T_{\text{к}}}$ – объем реакционной колбы, находящейся при комнатной температуре; $V_{\text{лов}}$ – объем ловушки при $T_{\text{ж.а.}}$; $V_{\text{изм.ч}}$ – объем измерительной части установки; $T_{\text{оп.}}$, $T_{\text{ж.а.}}$, $T_{\text{к}}$ – температуры опыта, жидкого азота и комнатная соответственно, количество молей газа $n_{\text{равн}}$ определяют по формуле

$$n_{\text{равн}} = \frac{P_{\text{равн}} \cdot V_{\text{реак. к при } T_{\text{оп}}}}{R \cdot T_{\text{оп}}} + \frac{P_{\text{равн}} \cdot V_{\text{лов}}}{R \cdot T_{\text{ж.а.}}} + \frac{P_{\text{равн}} (V_{\text{изм.ч}} + V_{\text{реак. ч. } T_{\text{к}}})}{R \cdot T_{\text{к}}} \quad (2.2)$$

Общее количество адсорбированного вещества в молях рассчитывают, как разницу n_0 и $n_{\text{равн}}$:

$$A = (n_0 - n_{\text{равн}}) \text{ моль} \quad (2.3)$$

В расчете на единицу массы адсорбента m получают $\alpha = \frac{A \text{ моль}}{m \text{ г}}$, на величину удельной поверхности (S) – $\alpha = \frac{A \text{ моль}}{m \cdot S \text{ м}^2}$.

В весовом методе использование весов Мак-Бена – Бакра позволяет непосредственно определить количество адсорбированного вещества по привесу адсорбента. Для этого необходимо знать коэффициент чувствительности спирали $f \frac{\text{г}}{\text{мм}}$, т.е. ее растяжение на

1 мм при увеличении массы чашечки на f граммов.

С помощью катетометра фиксируется нулевое положение спирали N_0 и положение $N_{\text{равн}}$, соответствующее адсорбционному равновесию при определенном равновесном давлении адсорбата. Если через M обозначить молекулярную массу адсорбата, g – навеску адсорбента, S – его удельную поверхность, то величину адсорбции (десорбции) в моль/г или моль/м² можно рассчитать, соответственно, по формулам:

$$A = \frac{f \cdot (N_0 - N)}{M} = \frac{f \cdot \Delta N}{M} \text{ моль}; \quad (2.4)$$

$$\alpha = \frac{f \cdot (N_0 - N)}{M \cdot g} = \frac{f \cdot \Delta N}{M \cdot g} \frac{\text{моль}}{\text{г}} \quad (2.5)$$

$$\alpha = \frac{f \cdot (N_0 - N)}{M \cdot S \cdot g} = \frac{f \cdot \Delta N}{M \cdot S \cdot g} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}, \quad (2.6)$$

Полученные величины адсорбции газов на поверхности адсорбентов при разных условиях дают возможность построить изотермы, изобары или изостеры – основные зависимости при адсорбции.

Изотерма адсорбции представляет собой зависимость величины адсорбции от равновесного давления или равновесной концентрации при постоянной температуре T .

Изобара адсорбции выражает зависимость равновесных величин адсорбции от температуры при постоянном давлении P адсорбтива.

Изостера адсорбции выражает зависимость равновесного давления P от температуры при $\alpha = \text{const}$.

Аналитическая связь между изотермами, изобарами и изостерами адсорбции может быть получена из анализа функции $\alpha = f(P, T)$, рассматриваемой как непрерывная функция двух независимых аргументов P и T . Стандартные приемы дифференцирования этой функции позволяют получить соотношения типа

$$\partial \alpha = \left| \partial \alpha / \partial P \right|_T dP + \left| \partial \alpha / \partial T \right|_P dT.$$

или

$$\left| \partial \alpha / \partial P \right|_T \left| \partial P / \partial T \right|_\alpha \left| \partial \alpha / \partial T \right|_P = -1, \quad (2.7)$$

где $\left| \partial \alpha / \partial P \right|_T$ – производная изотермы адсорбции при температуре T , а $\left| \partial P / \partial T \right|_\alpha$ и $\left| \partial \alpha / \partial T \right|_P$ – соответственно производные изостеры и изобары адсорбции.

Чрезвычайно важными моментами при экспериментальном определении величин адсорбции являются чистота опытов, а именно получение стандартной поверхности адсорбента и качество установки. Об этом подробно рассматривается на коллоквиумах с привлечением литературных источников [3, 4], а также в главе 3 данного пособия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии* / Под ред. А.В. Киселёва. М.: Изд-во МГУ, 1990. 316 с.

2. Минакова Т.С., Коваль Л.М. Адсорбционные процессы и гетерогенный катализ. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1991. 207 с.
3. Ostrovskii V.E. Some problems in adsorption and calorimetric studies of the steps of catalytic processes. //Journal of Natural Chemistry. 2004. Vol. 13. P. 123–147.
4. Томас Дж. Томас У. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1973. С. 50.

ПРИМЕРЫ И ЗАДАНИЯ

Пример 1

Рассчитать величину адсорбции кислорода на люминофоре $\text{ZnS} \cdot \text{CdS} \cdot \text{Ag}$, имея следующие данные: $T_{\text{оп}} = 50^\circ\text{C}$, $T_{\text{к}} = 26.8^\circ\text{C}$, $P_0 = 0.572$ мм рт. ст.; $P_{\text{равн}} = 0.470$ мм рт. ст.; $V_{\text{изм.ч}} = 520.4$ см³; $V_{\text{реак.к}} = 102.1$ см³; $V_{\text{реак.ч при } T_{\text{оп}}} = 15.9$ см³; навеска адсорбента $m = 1$ г; удельная поверхность адсорбента $S = 0.3$ м²/г.

Решение. Для расчета величины адсорбции используем формулы (2.1)–(2.3).

Количество молей газа, находящихся в измерительной части установки n_0 , рассчитываем по формуле

$$n_0 = \frac{P_0 \cdot V_{\text{изм.ч}}}{R \cdot T_{\text{к}}} = \frac{0.572 \text{ мм рт. ст.} \cdot 520.4 \text{ см}^3}{760 \cdot 1000 \cdot 0.082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (26.8 + 273.2) \text{ К}} = 0.00001589 = 0.159 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Множители 760 и 1000 в знаменателе вводятся для перевода мм рт. ст. и см³ в атмосферы и литры соответственно.

При использовании другой системы единиц

$$n_0 = \frac{0.572 \cdot 133.3 \text{ Па} \cdot 520.4 \text{ см}^3}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 10^6 \cdot (26.8 + 273.2) \text{ К}} = 0.159 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Так как в задаче не указан объем ловушки, будем считать, что эта часть реакционной колбы находится при температуре $T_{\text{к}}$. Тогда окончательно формула (2.2) для расчета $n_{\text{равн}}$ примет вид

$$\begin{aligned}
 n_{\text{равн}} &= \frac{P_{\text{равн}} \cdot (V_{\text{изм.ч}} + V_{\text{реак.к при } T_k})}{R \cdot T_k} + \frac{P_{\text{равн}} \cdot V_{\text{реак.к при } T_{\text{оп}}}}{R \cdot T_{\text{оп}}} = \\
 &= \frac{0.470 \cdot (520.4 + 102.1 - 15.9)}{760 \cdot 0.082 \cdot 300 \cdot 1000} + \frac{0.470 \cdot 15.9}{760 \cdot 0.082 \cdot 323.2 \cdot 1000} = \\
 &= 0.0000153 + 0.00000037 = 0.0000157 = 0.157 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.
 \end{aligned}$$

В соответствии с формулой (2.3)

$A = 0.159 \cdot 10^{-4} - 0.157 \cdot 10^{-4} = 0.002 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}$. С учетом массы адсорбента и величины его удельной поверхности

$$\alpha = \frac{2 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}}{12 \cdot 0.3 \text{ м}^2 / \text{г}} = 6.6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{ммоль}}{\text{м}^2}.$$

Пример 2

Рассчитать величину адсорбции бензола на хроматоне при следующих условиях:

$T_{\text{оп}} = 289 \text{ К}$; $P_s = 61.55 \text{ мм рт. ст.}$ – давление насыщенного пара бензола при $T = 289 \text{ К}$; $P = 55 \text{ мм рт. ст.}$ – равновесное давление пара-адсорбата; $N_0 = 364.58 \text{ мм}$ – начальное показание катетометра; $N = 364.41 \text{ мм}$ – показание в момент адсорбционного равновесия; $f = 3.15 \text{ мг/мм}$ – коэффициент чувствительности спирали; $M_{\text{бензола}} = 78 \text{ г}$, $g = 38.8 \text{ мг}$ (навеска адсорбента), $S = 1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Решение. Расчет величины адсорбции проводится по формулам (2.4) и (2.5). Подставляем в формулу необходимые данные:

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{3.15 \frac{\text{мг}}{\text{мм}} \cdot (364.58 - 364.41) \text{ мм}}{38.8 \text{ мг}} = 0.0138 = 1.38 \cdot 10^{-2} \frac{\text{мг}}{\text{мг}} = \\
 &= 1.38 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г}}{\text{г}},
 \end{aligned}$$

$$\alpha = 1.38 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г}}{\text{г}} : 78 \text{ г} : 1 \frac{\text{м}^2}{\text{г}} = 0.00018 \frac{\text{моль}}{\text{м}^2} = 0.18 \frac{\text{ммоль}}{\text{м}^2}.$$

Задание 1

Рассчитать величины адсорбции кислорода на цинксulfидном люминофоре, имея следующие данные: $P_0 = 0,572 \text{ мм рт. ст.}$; $T_k = 26.8 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_{\text{изм.ч}} = 520,4 \text{ см}^3$; $m = 1 \text{ г}$; $V_{\text{реак.к}} = 102,1 \text{ см}^3$; $S = 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{\text{р.к при } T_{\text{оп}}} = 15,9 \text{ см}^3$; P_0 – начальное давление кислорода в

измерительной части (мм рт. ст.), P – равновесное давление (мм рт. ст.); $V_{\text{изм.ч}}$ – объем измерительной части; $V_{\text{реак.к}}$ – общий объем реакционной колбы; $V_{\text{реак.ч при } T_{\text{оп}}}$ – объем реакционной колбы при $T_{\text{оп}}$; m – масса адсорбента; S – удельная поверхность адсорбента.

По полученным данным построить изобару адсорбции. Провести её анализ.

№ п/п	$T, ^\circ\text{C}$	P	№ п/п	$T, ^\circ\text{C}$	P
1	26,8	0.471	6	250	0.472
2	50	0.470	7	300	0.472
3	100	0.471	8	350	0.470
4	150	0.472	9	400	0.467
5	200	0.470			

Задание 2

Изучение адсорбции водорода на сульфиде цинка проводилось объемным методом. Рассчитать величину адсорбции при разных температурах, имея следующие данные: $P_0 = 1.406$ мм рт. ст.; $T_{\text{к}} = -22.8 ^\circ\text{C}$; $V_{\text{изм.ч}} = 393.6 \text{ см}^3$; $V_{\text{реак.к}} = 79.85 \text{ см}^3$; $V_{\text{реак.ч при } T_{\text{оп}}} = 34.3 \text{ см}^3$; $V_{\text{лов}} = 8 \text{ см}^3$; $m = 2 \text{ г}$; $S = 1.0 \text{ м}^2/\text{г}$.

№ п/п	$T_{\text{оп}}, ^\circ\text{C}$	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$	№ п/п	$T_{\text{оп}}, ^\circ\text{C}$	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$
1	-150	0.860	7	26.5	0.957
2	-120	0.906	8	60	0.962
3	-90	0.927	9	90	0.967
4	-60	0.940	10	120	0.968
5	-30	0.956	11	150	0.978
6	0	0.965	12	180	0.978

По полученным данным построить изобару адсорбции, провести её анализ.

Задание 3

Изучение адсорбции водорода на сульфиде цинка проводилось объемным методом на вакуумной установке. Рассчитать величину адсорбции, имея следующие данные: $P_0 = 0.747$ мм рт. ст.; $T_{\text{к}} = -22.8 ^\circ\text{C}$; $V_{\text{изм.ч}} = 393.6 \text{ см}^3$; $V_{\text{реак.к}} = 79.85 \text{ см}^3$; $V_{\text{р.ч при } T_{\text{оп}}} = 34.3 \text{ см}^3$; $V_{\text{лов}} = 8 \text{ см}^3$; $m = 2 \text{ г}$; $S = 1.0 \text{ м}^2/\text{г}$.

№ п/п	$T_{оп}$, °C	Равновесное давление, $P_{равн}$	№ п/п	$T_{оп}$, °C	Равновесное давление, $P_{равн}$
1	-150	0.504	7	23.5	0.554
2	-120	0.518	8	60	0.559
3	-90	0.531	9	90	0.555
4	-60	0.540	10	120	0.563
5	-30	0.549	11	150	0.564
6	0	0.554	12	180	0.565

По полученным данным построить изобару адсорбции, провести ее анализ.

Задание 4

Изучение адсорбции водорода на сульфиде цинка проводилось объемным методом. Рассчитать величину адсорбции, имея следующие данные: $P_0 = 0.896$ мм рт. ст.; $T_k = 20.7$ °C; $V_{изм.ч} = 393.6$ см³; $V_{реак.к} = 79.85$ см³; $V_{реак.ч}$ при $T_{оп} = 34.3$ см³; $V_{лов} = 8$ см³; $m = 2$ г; $S = 1.0$ м²/г.

№ п/п	$T_{оп}$, °C	Равновесное давление, $P_{равн}$	№ п/п	$T_{оп}$, °C	Равновесное давление, $P_{равн}$
1	-150	0.578	7	24	0.675
2	-120	0.615	8	60	0.678
3	-90	0.638	9	90	0.679
4	-60	0.644	10	120	0.681
5	-30	0.664	11	150	0.682
6	0	0.667	12	180	0.683

По полученным расчетным данным построить изобару адсорбции.

Задание 5

Изучение адсорбции водорода на сульфиде цинка проводилось объемным вакуумным методом. Рассчитать величину адсорбции при разных температурах (см. таблицу), имея следующие данные: $P_0 = 1.223$ мм рт. ст.; $T_k = 24.5$ °C; $V_{изм.ч} = 393.6$ см³; $V_{реак.к} = 79.85$ см³; $V_{р.к}$ при $T_{оп} = 34.3$ см³; $V_{лов} = 8$ см³; $m = 2$ г; $S = 1.0$ м²/г.

№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$	№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$
1	-150	0.822	7	24	0.909
2	-120	0.856	8	60	0.909
3	-90	0.860	9	90	0.916
4	-60	0.870	10	120	0.919
5	-30	0.902	11	150	0.925
6	0	0.904	12	180	0.928

По полученным расчетным данным построить изобару адсорбции.

Задание 6

Изучение адсорбции водорода на сульфиде цинка проводилось объемным (волюмометрическим) методом. Рассчитать величину адсорбции при разных температурах (см. таблицу), имея следующие данные: $P_0 = 1.333$ мм рт. ст.; $T_k = 25.0$ °C; $V_{\text{изм.ч}} = 393.6$ см³; $V_{\text{реак.к}} = 79.85$ см³; $V_{\text{реак.к при } T_{\text{оп}}} = 34.3$ см³; $V_{\text{лов}} = 8$ см³; $m = 2$ г; $S = 1.0$ м²/г.

№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$	№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$
1	-150	0.892	7	24	0.992
2	-120	0.924	8	60	0.993
3	-90	0.949	9	90	0.996
4	-60	0.966	10	120	1.004
5	-30	0.979	11	150	1.012
6	0	0.989	12	180	1.017

Полученные данные использовать для построения изобары адсорбции.

Задание 7

Изучение адсорбции водорода на ZnS·Cu проводилось волюмометрическим методом. Рассчитать величину адсорбции при разных температурах (см. таблицу), имея следующие данные: $P_0 = 0.735$ мм рт. ст.; $T_k = 18.5$ °C; $V_{\text{изм.ч}} = 393.6$ см³; $V_{\text{реак.к}} = 79.85$ см³; $V_{\text{реак.ч при } T_{\text{оп}}} = 34.3$ см³; $V_{\text{лов}} = 8$ см³; $m = 2$ г; $S = 1.0$ м²/г.

№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$	№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$
1	-150	0.506	7	21	0.555
2	-120	0.522	8	60	0.557
3	-90	0.531	9	90	0.559
4	-60	0.537	10	120	0.561
5	-30	0.544	11	150	0.563
6	0	0.550	12	180	0.565

Полученные данные использовать для построения изобары адсорбции.

Задание 8

Изучение адсорбции водорода на $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ проводилось объемным вакуумным методом. Рассчитать величину адсорбции при разных температурах (см. таблицу), имея следующие данные: $P_0 = 0.890$ мм рт. ст.; $T_k = 18.1$ °C; $V_{\text{изм.ч}} = 393.6$ см³; $V_{\text{реак.к}} = 79.85$ см³; $V_{\text{реак.к при } T_{\text{оп}}} = 34.3$ см³; $V_{\text{лов}} = 8$ см³; $m = 2$ г; $S = 1.0$ м²/г.

№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$	№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$
1	-150	0.608	7	20	0.666
2	-120	0.627	8	60	0.672
3	-90	0.637	9	90	0.675
4	-60	0.645	10	120	0.678
5	-30	0.653	11	150	0.680
6	0	0.661	12	180	0.682

Полученные данные использовать для построения изобары адсорбции.

Задание 9

Изучение адсорбции водорода на $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ проводилось объемным вакуумным методом. Рассчитать величину адсорбции при разных температурах (см. таблицу), имея следующие данные: $P_0 = 1.22$ мм рт. ст.; $T_k = 19.9$ °C; $V_{\text{изм.ч}} = 393.6$ см³; $V_{\text{реак.к}} = 79.85$ см³; $V_{\text{реак.к при } T_{\text{оп}}} = 34.3$ см³; $V_{\text{лов}} = 8$ см³; $m = 2$ г; $S = 1.0$ м²/г.

№ п/п	$T_{\text{оп}}$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$	№ п/п	$T_{\text{оп}}$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$
1	-150	0.828	7	21	0.913
2	-120	0.854	8	60	0.921
3	-90	0.871	9	90	0.926
4	-60	0.883	10	120	0.930
5	-30	0.895	11	150	0.928
6	0	0.906	12	180	0.997

Полученные данные использовать для построения изобары адсорбции.

Задание 10

Изучение адсорбции водорода на $\text{ZnS} \cdot \text{Cu}$ проводилось объемным вакуумным методом. Рассчитать величину адсорбции при разных температурах (см. таблицу), имея следующие данные: $P_0 = 1.316$ мм рт. ст.; $T_{\text{к}} = 26.1$ °C; $V_{\text{изм.ч}} = 393.6$ см³; $V_{\text{сак.к}} = 79.85$ см³; $V_{\text{р.к при } T_{\text{оп}}} = 34.3$ см³; $V_{\text{лов}} = 8$ см³; $m = 2$ г; $S = 1.0$ м²/г.

№ п/п	$T_{\text{оп}}$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$	№ п/п	$T_{\text{оп}}$ °C	Равновесное давление, $P_{\text{равн}}$
1	-150	0.889	7	26	0.980
2	-120	0.918	8	60	0.989
3	-90	0.937	9	90	0.993
4	-60	0.948	10	120	0.997
5	-30	0.960	11	150	1.002
6	0	0.966	12	180	1.005

Полученные данные использовать для построения изобары адсорбции.

Задание 11

Рассчитать величину адсорбции бензола на хроматоне и построить изотерму адсорбции в координатах (a моль/м² – P/P_s), имея следующие данные: $T_{\text{оп}} = 289$ К; P_s бензола = 61.55 мм рт. ст.; $N_0 = 364.58$ мм; $f = 3.15$ мг/мм; m (масса адсорбента) = 38.8 мг; $S_{\text{уд}} = 1$ м²/г.

P , мм рт. ст.	N , мм	ΔN	P/P_s
2	364.55	0.03	0.033
5	364.53	0.05	0.081
14	364.48	0.10	0.227
20	364.45	0.13	0.325
30	364.43	0.15	0.487
40	364.42	0.16	0.650
46	364.42	0.16	0.750
55	364.41	0.17	0.894
58	364.40	0.18	0.942
61	364.38	0.20	0.990
61.55	364.37	0.21	1.000
61.55	364.37	0.21	1.000
61.55	364.25	0.33	1.000

T – температура опыта; P_s – давление насыщенного пара бензола при температуре опыта; P/P_s – относительное давление пара адсорбата – бензола; N_0 – начальное показание катетометра; N – показания катетометра при адсорбционном равновесии; $\Delta N = N_0 - N$; M – навеска адсорбента; S – удельная поверхность адсорбента.

Задание 12

Используя исходные данные и данные таблицы, рассчитать величины адсорбции и построить изотермы адсорбции и десорбции паров воды на образце оксида магния, предварительно вакуумированного при комнатной температуре в течение 24 ч. Масса навески 40 мг, чувствительность спирали $f = 2,22$ мг/мм, $N_0 = 351,916$ мм. Удельная поверхность образца 58 м²/г. Температура опыта 27 °С, давление насыщенного пара бензола 26.78 мм рт. ст.

P , мм рт. ст.	N , мм	P , мм рт. ст.	N , мм
АДСОРБЦИЯ			
2	351,096	19	350,170
3,5	350,748	22	349,996
5,2	350,574	24	349,796
7,5	350,529	26	349,651
10	350,412	26,3	349,648
13	350,302	26,5	349,358
17	350,279		
ДЕСОРБЦИЯ			
24	349,583	5	350,417
22	349,726	3	350,587
18	349,970	1	350,650
14	350,088	0	350,717
9	350,290		

Задание 13

Рассчитать величины адсорбции паров воды на образце оксида магния, предварительно термовакuumированного при температуре 573 К в течение 4 ч. Изучение адсорбции проводилось весовым адсорбционным методом. Построить изотермы адсорбции и десорбции. Масса навески 40 мг, чувствительность спирали $f = 2,22$ мг/мм, $N_0 = 356,766$ мм. Удельная поверхность образца $58 \text{ м}^2/\text{г}$. Температура опыта 28°C , давление насыщенного пара бензола 28.35 мм рт.ст.

P , мм рт. ст.	N , мм	P , мм рт. ст.	N , мм
АДСОРБЦИЯ			
1	356,223	16	354,416
3	355,626	19	354,407
5	355,176	21	354,246
7	354,978	24	354,104
9	354,711	27	353,930
11	354,487	28	353,676
14	354,432		
ДЕСОРБЦИЯ			
27	353,785	7	354,360
25	353,882	5	354,840
21,5	353,975	2	355,486
16,5	354,088	1	356,296
12,5	354,159	0	356,766

Задание 14

Используя исходные данные и данные таблицы, рассчитать величины адсорбции и построить изотермы адсорбции и десорбции паров воды на образце оксида магния, предварительно оттре-нированного в вакууме при комнатной температуре в течение 24 ч. Масса навески 40 мг, чувствительность спирали $f = 2,22$ мг/мм, $N_0 = 346.633$ мм. Удельная поверхность образца $55 \text{ м}^2/\text{г}$. Температура опыта 28.5°C , давление насыщенного пара бензола 29.22 мм рт.ст.

P , мм рт. ст.	N , мм	P , мм рт. ст.	N , мм
АДСОРБЦИЯ			
1,5	346,550	17	345,811
4	346,408	19	345,666
6	346,320	21	345,605
8	346,165	23	345,574
10	346,066	25	345,336
13	345,936	27	345,040
15	345,855	28	344,670
ДЕСОРБЦИЯ			
27	345,078	13	345,815
25	345,167	10	345,954
23	345,226	7	346,078
21	345,335	5	346,146
17	345,570	3	346,195
15	345,660	0	346,425

Задание 15

Рассчитать величины адсорбции и построить изотерму адсорбции паров воды на образце оксида магния, предварительно обработанного в вакууме при температуре 573 К в течение 4 ч. Изучение адсорбции проводилось весовым адсорбционным методом. Масса навески 40 мг, чувствительность спирали $f = 2,22$ мг/мм, $N_0 = 324.803$ мм. Удельная поверхность образца 55 м²/г. Температура опыта 23 °С, давление насыщенного пара бензола 21.07 мм рт. ст.

P , мм рт. ст.	N , мм	P , мм рт. ст.	N , мм
АДСОРБЦИЯ			
1	324,535	13	322,859
2,5	324,123	14	322,811
5	323,446	16	322,590
6	323,248	17	322,316
8,5	323,034	20	321,887
10,5	322,973	21	321,725

Задание 16

При изучении десорбции паров воды с поверхности оксида магния весовым адсорбционным методом получены следующие данные. Рассчитать величины, используя исходные данные, указанные в задании 15.

P , мм рт. ст.	N , мм	P , мм рт. ст.	N , мм
ДЕСОРБЦИЯ			
24	322,049	10	322,758
22	322,227	8	322,710
19	322,535	6	322,826
17	322,600	4	323,086
16	322,746	3	323,864
14	322,806	2	324,253
13	322,794	0	324,803

Задание 17

Используя исходные данные и данные таблицы, рассчитать величины адсорбции и построить изотермы адсорбции и десорбции паров воды на образце оксида магния, предварительно термовакuumированного при температуре 573 К в течение 4 ч. Масса навески 40 мг, чувствительность спирали $f = 2,22$ мг/мм, $N_0 = 329.820$ мм. Удельная поверхность образца 24 м²/г. Температура опыта 23 °С, давление насыщенного пара бензола 21.07 мм рт. ст.

P , мм рт. ст.	N , мм	P , мм рт. ст.	N , мм
АДСОРБЦИЯ			
1.0	329,270	11,5	327,270
2.0	328,815	14,5	327,157
3,5	327,920	17,5	326,612
7,5	327,500	19,5	325,870
9.0	327,377		

Задание 18

При изучении десорбции паров воды с поверхности оксида магния весовым адсорбционным методом получены следующие данные.

P , мм рт. ст.	N , мм	P , мм рт. ст.	N , мм
ДЕСОРБЦИЯ			
18	326,386	7	327,001
14	326,548	5	327,260
12	326,677	3	328,168
9	326,810	0	329,820

Рассчитать величины, используя исходные данные, указанные в задании 17.

СЕМИНАР 2. Изобары адсорбции. Построение изобар адсорбции по экспериментальным данным, их анализ

Физическая и химическая адсорбция

Основным признаком, по которому можно классифицировать явление адсорбции, является природа сил, действующих между адсорбентом и адсорбатом. Различают физическую и химическую адсорбцию. Физическая адсорбция вызывается вандерваальсовыми силами, теми же силами, что и молекулярное взаимодействие, т.е. силами взаимодействия постоянных и индуцированных диполей и квадрупольей. Явления физической адсорбции близки к явлению конденсации газов и паров. Химическая адсорбция (хемосорбция) вызывается силами, возникающими в результате перераспределения электронов между адсорбируемым веществом и твердым телом, т.е. образованием химических связей [1. С. 8–11].

Хемосорбция – это химическое взаимодействие газов или паров с поверхностями твердых тел, не приводящее к образованию новой объемной фазы. Зачастую хемосорбция является начальной стадией фазового превращения твердого тела в системах, в которых образование новой твердой фазы термодинамически выгодно (например, в системах Cu/O_2 , Pd/H_2 и др.).

Установлен ряд приближенных критериев, позволяющих экспериментально различать физическую и химическую адсорбцию (табл. 2.1) [2. С. 73–75; 3. С. 25–27; 4. С. 24–28].

Таблица 2.1

Различия физической и химической адсорбции

Условия протекания адсорбции и характеристика адсорбционной системы	Физическая адсорбция	Химическая адсорбция
1	2	3
1. Температурная область	Как правило, не может значительно превышать температуру конденсации адсорбата, при этом необходимо учитывать зависимость температуры конденсации от упругости пара, кривизны поверхности и др.	Часто высокие температуры, однако может наблюдаться и низкотемпературная хемосорбция (например, адсорбция CO на железе)

1	2	3
2. Зависимость количества адсорбированного газа от температуры	Уменьшается с ростом температуры	Истинная хемосорбция в той области температур, в которой она идет достаточно быстро, должна уменьшаться с температурой как экзотермический процесс. Но величина активированной адсорбции растет с температурой
3. Время установления адсорбционного равновесия	На открытой поверхности идет практически мгновенно, но может лимитироваться медленной скоростью диффузии в тонких порах, при стерических затруднениях	Время установления адсорбционного равновесия, как правило, велико, так как скорость установления хемадсорбционного равновесия ограничивается поверхностной подвижностью адсорбированных частиц, они занимают не по одному месту и первоначально между ними образуются малые пустоты, недостаточные для адсорбции дополнительных молекул. Но возможна и быстрая хемосорбция
4. Скорость адсорбции и зависимость ее от температуры	Большая скорость, (практически мгновенный процесс, если не осложнен явлениями диффузии), без энергии активации	Скорость хемосорбции обычно выражается какой-то конечной величиной и быстро снижается с покрытием, особенно, если адсорбированные частицы занимают несколько центров или если хемосорбция сопровождается поверхностной перестройкой и последовательным образованием двух хемадсорбированных фаз. Но может протекать и практически мгновенно, без энергии активации. Для активированной адсорбции – прямая зависимость скорости от температуры

1	2	3
5. Сохранение молекулами адсорбата своей индивидуальности	Как правило, молекулы адсорбата сохраняют свои индивидуальные свойства. Однако при образовании моно- или полислоев они могут взаимодействовать между собой (например, углеводороды своими функциональными группами)	Молекулы адсорбата изменяют свои индивидуальные свойства при возникновении ковалентной, ионной или координационной связи. В последнем случае, а также при образовании водородной связи возможно сохранение индивидуальности. Кроме этого, молекулы могут диссоциировать и ассоциироваться
6. Обратимость (необратимость) процесса адсорбции	Обратимая, т.е. наблюдается совпадение изотерм адсорбции и десорбции, однако нежесткость структуры некоторых адсорбентов может приводить к несовпадению прямого и обратного процессов	Активированная адсорбция, как правило, необратима – изотермы адсорбции и десорбции не совпадают. Хемосорбция, протекающая с большой скоростью, без энергии активации, обратима или частично обратима (например, хемосорбция водорода металлами группы платины и некоторыми другими – обратима или частично обратима при 500–600 К)
7. Теплота адсорбции	10–50 кДж/моль. В случае специфической физической адсорбции может иметь большее значение	80–400 кДж/моль. Однако для хемосорбции, хотя и редко, возможны малые величины теплот адсорбции, менее 80 кДж/моль
8. Число адсорбированных слоев	Полимолекулярная адсорбция, переходящая в конденсацию, выше некоторых критических значений упругости пара, которые зависят от степени кривизны поверхности. Но в некоторых случаях (например, тонкопористые адсорбенты) число физически адсорбированных слоев может ограничиться вплоть до одного	Как правило, мономолекулярная адсорбция. Но в случаях, когда в условиях хемосорбции может происходить твердотельный фазовый переход или когда изменение свободной энергии для такого перехода положительно, но мало по абсолютной величине, могут происходить процессы внедрения атомов адсорбата в подповерхностные слои адсорбента, что увеличивает количество адсорбированного вещества более емкости монослоя

1	2	3
9. Специфичность адсорбции	Мало специфична. Но есть случаи, в которых специфичность выражена довольно сильно (адсорбция газов на органических полимерах)	Очень специфична., так как представляет собой поверхностную химическую реакцию

Существуют и другие критерии различия. Очевидно, что только использование нескольких критериев позволяет отнести адсорбцию к физической или химической.

Полезные сведения о видах адсорбции на исследуемом адсорбенте при изменении температуры можно извлечь из анализа изобар адсорбции.

Изобара адсорбции

Изобара адсорбции выражает зависимость равновесных величин адсорбции от температуры при постоянном давлении P адсорбтива.

Общий вид изобары адсорбции представлен на рис. 2.3.

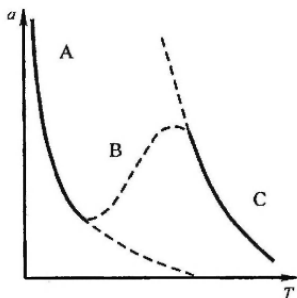


Рис. 2.3. Типовые изобары хемосорбции

Кривая A на этом участке соответствует равновесной изобаре физической адсорбции, экспоненциально убывающей с ростом T , а кривая C — равновесной (обратимой) изобаре хемосорбции, расположенной в области более высоких температур.

Переход от физической адсорбции к хемосорбции осуществляется по штриховой кривой *В*. Таким переходам соответствует область неравновесной адсорбции, лимитируемой энергией активации хемосорбции или десорбции. Форма этой кривой зависит от направления процесса (повышение или снижение T) и времени выдержки до установления квазиравновесия. Область перехода часто называют областью необратимой адсорбции, так как здесь для полной десорбции простого вакуумирования обычно недостаточно. При температурах, соответствующих указанной области, адсорбат может адсорбироваться в разных формах. При этом надо иметь в виду, что вполне может быть две формы: при малых покрытиях – адсорбированные атомы, при больших – молекулы или двухзарядные атомные ионы и однозарядные молекулярные ионы. Чтобы сосуществовали разные формы на поверхности, у них должны быть близкие свободные энергии, иначе одна перешла бы в другую. В связи с этим область *В* может характеризоваться несколькими подъемами и спадами. Необходимо помнить, что увеличение адсорбции с ростом температуры при $P = \text{const}$ не является однозначным доказательством именно хемосорбции. Например, при физической адсорбции молекул аргона и азота на цеолите NaX на изобаре имеется максимум, который является следствием ограни-

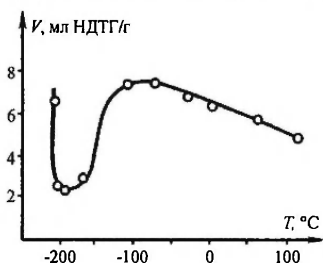


Рис. 2.4. Изобара адсорбции водорода на никеле

ченной диффузии молекул через микропоры малого размера (менее 0.4 нм) при низких температурах. Вообще к анализу изобар адсорбции при низких температурах необходимо относиться очень внимательно, так как нередко случаи, описанные в литературе, когда при весьма низких температурах наблюдалась диссоциативная хемосорбция.

Классическим примером изобары в широком интервале температур является изобара адсорбции водорода на никеле (рис. 2.4).

При низких температурах наблюдается быстрое уменьшение физической адсорбции с возрастанием температуры. При температурах выше (-100 °C) наблюдается химическая адсорбция, также умень-

шающаяся с ростом температуры. В промежуточной области адсорбция возрастает с ростом температуры, что при экзотермическом процессе несовместимо с принципом Ле-Шателье. Это указывает на протекание неравновесного процесса в данном интервале температур. При малых температурах только небольшая часть молекул может преодолеть активационный барьер и химически связаться с поверхностью никеля, т.е. хемосорбироваться. При возрастании температуры растет их число и соответственно величина хемосорбции. Только при достаточно высоких температурах оно начинает убывать в связи с тем, что в этой области главным фактором становится время жизни молекул на поверхности, которое тем меньше, чем выше температура.

Отметим еще одну закономерность: чем выше начальное давление, при котором начинается адсорбция, а, следовательно, чем выше равновесное давление при адсорбции, тем выше лежит изобара адсорбции в семействе изобар. Это показано на рис. 2.5.

Если у экспериментатора имеется несколько изотерм адсорбции, то, проведя вертикальные прямые, соответствующие постоянному давлению, можно иметь данные для построения изобар адсорбции; и наоборот, имея ряд изобар адсорбции, можно построить изотермы адсорбции для данного адсорбата на данном адсорбенте.

Однако экспериментально снятие изобар адсорбции связано с определенными трудностями. Покажем это.

Пусть P_0 – давление адсорбтива в измерительной части установки. По этой величине рассчитывается число молей газа, которые будут участвовать в адсорбционном процессе, по формуле (2.1). После запуска газа в реакционную часть и установления адсорбционного равновесия давление газа в измерительной и реакционной частях становится равным $P^1_{\text{равн}}$ [формула (2.2)] при температуре опыта T_1 . Таким образом, изменение давления от P_0 до $P^1_{\text{равн}}$ происходит в результате двух процессов:

- перехода газа из измерительной части в вакуумированную ранее реакционную часть;
- процесса адсорбции газа на адсорбенте при температуре T_1 .

При температуре опыта $T_2 > T_1$ в случае физической адсорбции часть адсорбата десорбируется и давление в рабочей части установки

увеличивается: $P_{\text{равн}}^2 > P_{\text{равн}}^1$. При активированной химической адсорбции оно уменьшается за счет увеличивающейся адсорбции с ростом температуры. В любом случае оно не равно $P_{\text{равн}}^1$. Но по определению изобара есть зависимость $a = f(T)$ при $P = \text{const}$. Таким образом, экспериментатору необходимо добиваться, чтобы при разных температурах опыта равновесное давление было одним и тем же. Это довольно сложно.

На практике допускается снятие изобар адсорбции при запуске определенного количества газа, соответствующего так называемому начальному давлению газа-адсорбата P_0 . Опыт проводится при повышении температуры через какие-то интервалы, при каждой температуре дожидаются установления равновесия. Равновесное давление при каждой температуре будет свое, но эти значения не должны сильно отличаться, изменения не должны превышать $\pm (5-10) \%$ от первоначального значения. Анализ таких изобар может быть использован для суждения о физической или химической природе адсорбционных процессов, но из ряда таким образом снятых изобар уже нельзя построить изотермы при разных температурах.

В нижеприведенных примерах и заданиях указываются начальные значения давления газа-адсорбата в измерительной части установки перед запуском его в реакционную колбу. Приведенные величины адсорбции рассчитаны по формулам (2.1) – (2.3). Степень заполнения рассчитывалась как отношение величины адсорбции a к величине адсорбции при максимальном покрытии поверхности адсорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минакова Т.С., Коваль Л.М. Адсорбционные процессы и гетерогенный катализ. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1991. 207 с.
2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 303 с.
3. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
4. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 413 с.

ПРИМЕРЫ И ЗАДАНИЯ

Пример

Построить изобары адсорбции кислорода на рутиле (TiO_2), используя экспериментальные данные таблицы (P_0 – начальные давления кислорода, мм рт. ст.; α – величина адсорбции, ммоль/ м^2 , θ – степень заполнения).

$T, ^\circ\text{C}$	$P_0 = 0.504$		$P_0 = 0.844$		$P_0 = 1.518$		$P_0 = 2.359$	
	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$
-100	4.14	3.41	5.24	4.32	8.42	6.95	11.72	9.67
-50	3.69	3.05	4.82	3.98	7.27	6.00	9.31	7.68
0	3.31	2.73	4.51	3.72	7.07	5.83	8.64	7.13
50	3.24	2.67	4.31	3.55	6.81	5.62	8.44	6.96
100	3.71	3.07	4.85	4.00	7.29	6.02	9.22	7.61
150	4.00	3.30	5.67	4.68	8.29	6.84	10.72	8.85
200	3.47	2.86	5.29	4.37	7.98	6.59	10.06	8.30
250	2.57	2.12	4.12	3.90	6.92	5.71	9.19	7.58
300	1.86	1.53	3.76	3.10	5.64	4.66	7.87	6.49

Проанализировать полученные изобары, определить температурные области физической и химической адсорбции.

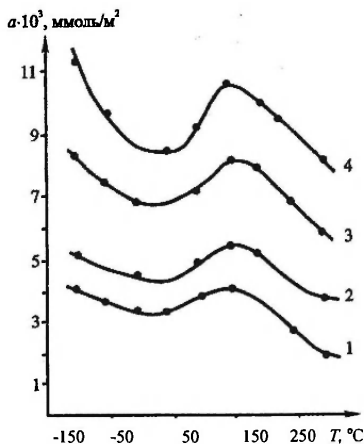


Рис. 2.5. Изобары адсорбции кислорода на рутиле при разных начальных давлениях адсорбата

(P_0 , мм рт. ст.): 1 – $P_0 = 0.504$;

2 – $P_0 = 0.844$; 3 – $P_0 = 1.518$;

4 – $P_0 = 2.359$

Решение. Кривые изобар адсорбции можно построить в координатах $\alpha - T$ или $\theta - T$: по оси абсцисс откладывают температуру в градусах Цельсия или Кельвина, по оси ординат – величину адсорбции или степень заполнения. На рис. 2.5 изображены изобары адсорбции, построенные в соответствии с данными таблицы, как функция величины адсорбции от температуры опыта при различных начальных давлениях кислорода. Как видно из рисунка, с увеличением начального давления газа-адсорбата величина адсорбции возрастает во всем температурном интервале, в пределах она должна возрасти до каких-то максимальных значений при соответствующих температурах. Кривые изобар располагаются тем выше, чем больше величина начального давления.

Из хода изобар адсорбции можно сделать заключение о том, что на поверхности рутила имеет место несколько видов адсорбции кислорода, а именно: в области температур $-100...+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, судя по уменьшению величины адсорбции с ростом температуры, наблюдается физическая адсорбция. При температурах $150-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ также наблюдается падение величины адсорбции с ростом температуры, но, учитывая довольно высокие температуры, можно делать предположения о химической обратимой адсорбции. Температуры $50-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорее всего можно отнести к температурам, при которых наблюдается активированная адсорбция, характеризующаяся ростом как величины адсорбции, так и скорости адсорбции с увеличением температуры. Окончательные выводы о видах адсорбции кислорода на поверхности рутила можно сделать, проведя исследования по определению термодинамических и кинетических параметров процесса: теплот адсорбции и энергии активации адсорбции.

Изотермы адсорбции из таких изобар построить невозможно, так как в примере даны только начальные давления адсорбтива и не указаны равновесные давления для каждой величины адсорбции.

Задание 1

Построить изобары адсорбции кислорода на анатазе (TiO_2), используя экспериментальные данные таблицы (P_0 – мм рт. ст.; α – ммоль/ м^2 , θ – степень заполнения).

$T, ^\circ\text{C}$	$P_0 = 1.76$		$P_0 = 1.90$		$P_0 = 2.55$	
	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$
-100	2.27	1.87	2.86	2.36	3.19	2.63
-50	1.31	1.08	1.68	1.39	2.03	1.68
-25	—	—	—	—	1.95	1.61
0	1.20	0.99	1.69	1.40	2.00	1.65
24	1.24	1.02	1.72	1.42	2.02	1.67
50	—	—	—	—	2.10	1.73
100	1.46	1.21	—	—	2.23	1.84
150	—	—	2.19	1.80	2.55	2.11
200	2.33	1.92	2.56	2.11	3.26	2.69
250	—	—	3.90	3.21	4.43	3.62
300	5.26	4.34	5.68	4.68	6.39	5.27

Проанализировать полученные изобары, определить температурные области физической и химической адсорбции.

Задание 2

Построить изобары адсорбции кислорода на диоксиде циркония, используя экспериментальные данные таблицы (P_0 – начальные давления кислорода, мм рт. ст.; α – ммоль/м², θ – степень заполнения).

$T, ^\circ\text{C}$	$P_0 = 0.29$		$P_0 = 0.79$		$P_0 = 1.49$		$P_0 = 2.37$	
	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$
-100	2.62	2.17	4.54	3.75	7.88	6.50	11.78	9.72
-50	1.20	0.99	2.01	1.66	2.79	2.29	5.06	4.17
0	1.23	1.01	1.90	1.57	2.19	1.80	3.41	2.82
22	1.42	1.17	1.83	1.51	2.45	2.02	3.52	2.89
50	1.35	1.12	1.99	1.64	2.40	1.98	3.83	3.15
100	1.29	1.07	1.96	1.61	2.29	1.89	3.64	3.00
150	1.22	1.00	1.69	1.39	2.00	1.65	3.47	2.87
200	1.13	0.93	1.60	1.32	1.92	1.58	3.04	2.51
250	1.33	1.10	1.77	1.46	2.26	3.62	3.64	3.00
300	—	—	2.34	1.93	—	—	3.87	3.20
350	2.24	1.85	2.92	2.41	3.64	3.00	4.63	3.82
400	—	—	3.60	2.97	—	—	—	—
450	3.64	3.00	4.43	3.66	5.15	4.25	5.91	4.88

Проанализировать полученные изобары, определить температурные области физической и химической адсорбции.

Задание 3

Построить изобары адсорбции водорода на диоксиде гафния, используя экспериментальные данные таблицы (P_0 – мм рт. ст.; α – ммоль/м², θ – степень заполнения).

$T, ^\circ\text{C}$	$P_0 = 0.22$	$P_0 = 0.43$	$P_0 = 0.88$	$P_0 = 1.42$
	$\alpha \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^5$
-100	1.92	2.78	4.26	6.18
-50	1.65	2.62	3.96	5.61
0	1.07	1.71	2.90	4.87
25	0.83	1.37	2.31	4.46
50	0.76	1.26	2.63	5.14
100	0.68	1.20	2.47	5.05
150	0.62	1.41	2.39	4.90
200	0.65	1.03	2.22	4.51
250	0.76	1.21	2.50	5.35
300	0.98	–	3.40	7.10
350	2.17	3.03	5.53	9.72

Проанализировать полученные изобары, определить температурные области физической и химической адсорбции.

Задание 4

Построить изобары адсорбции кислорода на диоксиде гафния, используя экспериментальные данные таблицы (P_0 – мм рт. ст.; α – ммоль/м², θ – степень заполнения).

$T, ^\circ\text{C}$	$P_0 = 1.40$		$P_0 = 1.53$		$P_0 = 2.22$		$P_0 = 2.37$	
	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\theta \cdot 10^3$
-100	14.44	11.9	15.66	12.9	18.18	15.0	22.66	18.7
-50	3.55	2.93	6.16	5.08	6.24	5.15	8.71	7.19
0	2.09	1.73	3.70	3.05	4.54	3.75	5.87	4.84
25	2.72	2.24	3.88	3.20	4.89	4.03	6.50	5.36
50	2.86	2.26	4.32	3.57	5.13	4.23	6.46	5.33
100	–	–	3.41	2.81	–	–	–	–
150	1.74	1.43	3.04	2.51	3.72	3.07	4.65	3.84
200	–	–	3.37	2.78	–	–	–	–
250	2.47	2.03	–	–	4.65	3.83	6.43	5.31
300	–	–	4.14	3.64	–	–	–	–
350	3.74	3.09	–	–	6.03	4.97	7.42	6.12
400	–	–	5.62	4.63	–	–	–	–
450	5.00	4.13	6.74	5.56	7.87	6.50	9.28	7.66

Проанализировать полученные изобары, определить температурные области физической и химической адсорбции.

Задание 5

Построить изобары адсорбции водорода и кислорода на сульфиде цинка, используя экспериментальные данные таблицы (P_0 – мм рт. ст.; α – ммоль/м²).

№ п/п	Температура, °С	Величина адсорбции водорода, ммоль/м ² , $\alpha \cdot 10^5$		Величина адсорбции кислорода, ммоль/м ² , $\alpha \cdot 10^5$	
		$P_0 = 0.802$	$P_0 = 1.319$	$P_0 = 1.023$	$P_0 = 1.463$
1	–150	0.308	0.604		
2	–100	0.190	0.364	0.667	1.440
3	–50	0.140	0.269	0.201	0.380
4	0	0.100	0.211	0.165	0.214
5	25	0.098	0.197	0.164	0.204
6	50	0.107	0.231	0.223	0.300
7	100	0.125	0.275	0.446	0.502
8	150	0.138	0.300	2.080	4.620
9	200	0.165	0.315	5.560	7.390

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе?

Задание 6

Построить изобары адсорбции водорода на сульфиде кадмия, используя экспериментальные данные таблицы (P_0 – мм рт. ст.; α – ммоль/м²).

№ п/п	Температура, °С	Величина адсорбции водорода, ммоль/м ² , $\alpha \cdot 10^5$		
		$P_0 = 0.588$	$P_0 = 0.842$	$P_0 = 1.32$
1	–150	0.863	1.08	1.500
2	–100	0.520	0.610	0.841
3	–50	0.300	0.376	0.610
4	10	0.270	0.328	0.530
5	22	0.294	0.356	0.585
6	50	0.321	0.398	0.637
7	100	0.463	0.487	0.804
8	150	0.530	0.600	0.911
9	200	0.600	0.749	1.090

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе?

Задание 7

Построить изобары адсорбции кислорода на сульфиде кадмия, используя экспериментальные данные таблицы (P_0 – мм рт. ст.; α – ммоль/м²).

№ п/п	Температура, °C	Величина адсорбции кислорода, ммоль/м ² , $\alpha \cdot 10^5$			
		$P_0 = 1.07$	$P_0 = 1.09$	$P_0 = 1.15$	$P_0 = 1.36$
1	–100	1.290	1.700	2.640	4.37
2	–50	0.401	0.426	0.730	1.54
3	10	0.297	0.320	0.682	1.46
4	22	0.308	0.368		
5	50	0.315	0.387	0.643	1.49
6	100	0.400	0.455	0.771	1.54
7	150	0.490	0.525	0.854	1.70
8	200	0.621	0.736	0.947	1.88

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе?

Задание 8

Построить изобары адсорбции СО и азота на люминофоре К-71, используя экспериментальные данные таблицы (P_0 (N₂) = 2.02 мм рт. ст., P_0 (СО) = 1.32 мм рт. ст.).

№ п/п	Температура опыта, °C	Величина адсорбции, ммоль/м ² , $\alpha \cdot 10^3$	
		оксида углерода	азота
1	–90	14.8	9.1
2	–60	7.8	8.6
3	–30	5.1	7.6
4	0	4.0	6.5
5	20	5.3	7.0
6	50	4.6	7.8
7	100	4.0	7.8
8	150	3.8	7.5
9	200	3.8	7.9
10	250	3.5	8.5

Провести анализ изобар адсорбции. Как различаются адсорбция оксида углерода и азота на Zn-сульфидном люминофоре?

Задание 9

Построить изобары адсорбции СО и азота на люминофоре К-57, используя экспериментальные данные таблицы (P_0 (N₂) = 2.3 мм рт. ст., P_0 (СО) = 1.37 мм рт. ст.).

№ п/п	Температура опыта, °С	Величина адсорбции, ммоль/м ² , $\alpha \cdot 10^3$	
		оксида углерода	азота
1	-90	9.5	8.9
2	-60	7.0	8.0
3	-30	5.6	7.4
4	0	4.5	7.0
5	20	4.2	7.3
6	50	4.0	7.2
7	100	3.9	6.9
8	150	3.7	6.8
9	200	3.6	7.0
10	250	3.4	8.0

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе? Указать различия в адсорбционной способности по отношению к оксиду углерода и азоту данного люминофора.

Задание 10

Построить изобары адсорбции водорода на сульфиде цинка, используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.319$ мм рт. ст.; $m = 3$ г).

№ п/п	Температура опыта, °С	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	-150	0.60
2	-100	0.36
3	-50	0.27
4	0	0.21
5	23	0.20
6	50	0.23
7	100	0.28
8	150	0.30
9	200	0.32
10	250	0.40

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе?

Задание 11

Построить изобары адсорбции кислорода на сульфиде цинка, используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.463$ мм рт. ст.; $m = 3$ г).

№ п/п	Температура опыта, °С	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	-90	1.44
2	-60	0.40
3	-30	0.30
4	0	0.21
5	22	0.20
6	50	0.30
7	100	0.50
8	150	4.62
9	200	7.39
10	250	10.50

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе?

Задание 12

Построить изобары адсорбции водорода на сульфиде кадмия, используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.318$ мм рт. ст.; $m = 3$ г).

№ п/п	Температура опыта, °С	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	-150	1.50
2	-100	0.84
3	-50	0.61
4	10	0.53
5	22	0.59
6	50	0.64
7	100	0.80
8	150	0.91
9	200	1.10

Какие выводы в отношении адсорбционного процесса на CdS можно сделать из анализа изобар?

Задание 13

Построить изобары адсорбции кислорода на сульфиде кадмия, используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.357$ мм рт. ст.; $m = 3$ г).

№ п/п	Температура опыта, °С	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	-100	4.37
2	-50	1.54
3	10	1.48
4	50	1.50
5	100	1.54
6	150	1.70
7	200	1.88

Определить температурные области физической и химической адсорбции кислорода на CdS и сделать предположение о формах адсорбированного кислорода.

Задание 14

Построить изобары адсорбции кислорода на сульфиде ртути, используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.396$ мм рт. ст.; $m = 3$ г).

№ п/п	Температура опыта, °С	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	-150	1.14
2	-100	0.81
3	-50	0.50
4	-25	0.45
5	0	0.50
6	25	0.61

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе?

Задание 15

Построить изобары адсорбции кислорода на люминофоре ЖЗ-2, используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.40$ мм рт. ст.; $m = 3$ г).

№ п/п	Температура опыта, °С	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	-90	2.6
2	-60	1.7
3	-30	1.3
4	0	2.2
5	21	2.5
6	50	3.4
7	100	3.8
8	150	4.5
9	200	7.7
10	250	14.5

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе?

Задание 16

Построить изобары адсорбции оксида углерода на люминофоре К-57, используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.37$ мм рт. ст.; $m = 3$ г).

№ п/п	Температура опыта, °C	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	-90	14.8
2	-60	7.8
3	-30	5.1
4	0	4.0
5	22	5.3
6	50	4.6
7	100	4.0
8	150	3.8
9	200	3.8
10	250	3.5

Определить температурные области физической и химической адсорбции оксида углерода на Zn-сульфидном люминофоре и сделать предположение о формах адсорбированного кислорода.

Задание 17

Построить изобары адсорбции оксида углерода на люминофоре ЖЗ-2, используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 2.28$ мм рт. ст.; $m = 2$ г).

№ п/п	Температура опыта, °C	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	-90	37.8
2	-60	22.8
3	-30	11.2
4	0	6.8
5	21	5.1
6	50	4.2
7	100	4.6
8	150	7.1
9	200	10.0
10	250	11.9

Определить температурные области физической и химической адсорбции CO на ZnS-ZnSe люминофоре и сделать предположение о формах адсорбированного кислорода.

Задание 18

Построить изобары адсорбции кислорода на люминофоре Cd-375, используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.351$ мм рт. ст.; $m = 2$ г).

№ п/п	Температура опыта, °C	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	22	1.03
2	100	1.54
3	150	1.77
4	200	4.30
5	250	10.00
6	300	11.10
7	350	11.00
8	400	9.83
9	450	9.20

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе? Сделать предположение о формах адсорбированного кислорода.

Задание 19

Построить изобары адсорбции кислорода на люминофоре Cd-375 (1), используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.216$ мм рт. ст.; $P_{\text{равн}} = 0.72\text{--}0.71$ мм рт. ст.; $m = 3$ г).

№ п/п	Температура опыта, °C	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	18	8.03
2	60	8.06
3	90	8.20
4	120	8.45
5	150	8.70
6	180	9.20
7	210	9.66
8	250	11.13

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе?

Задание 20

Построить изобары адсорбции кислорода на люминофоре Cd-375 (3), используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.392$ мм рт. ст.; $P_{\text{равн}} = 0.837\text{--}0.819$ мм рт. ст.; $m = 3$ г).

№ п/п	Температура опыта, °C	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	20	6.30
2	60	6.30
3	90	6.33
4	120	6.50
5	150	6.56
6	180	7.06
7	210	7.80
8	250	9.16

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе?

Задание 21

Построить изобары адсорбции кислорода на люминофоре Cd-375 (4), используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.202$ мм рт. ст.; $P_{\text{равн}} = 0.72\text{--}0.74$ мм рт. ст.; $m = 3$ г).

№ п/п	Температура опыта, °C	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	20	5.40
2	60	5.34
3	90	5.45
4	120	5.63
5	150	5.25
6	180	5.56
7	210	5.80
8	250	5.90

Определить температурные области физической и химической адсорбции кислорода на Cd-сульфидном люминофоре и сделать предположение о формах адсорбированного кислорода.

Задание 22

Построить изобары адсорбции кислорода на люминофоре Cd-375(2), используя экспериментальные данные таблицы ($P_0 = 1.100$ мм рт. ст.; $m = 3$ г).

№ п/п	Температура опыта, °C	$\alpha \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	21	0.41
2	100	0.48
3	150	0.62
4	200	1.10
5	250	2.43
6	300	3.80
7	350	5.80
8	400	7.60
9	450	8.00

Провести анализ изобар адсорбции. Какие виды адсорбции имеют место в рассматриваемой системе? Сделать предположение о формах адсорбированного кислорода.

СЕМИНАР 3. Теплота адсорбции. Расчет теплоты физической адсорбции по уравнениям Клапейрона – Клаузиуса и Беринга – Серпинского

Классификация теплот адсорбции

Теплота адсорбции дает прямую информацию об энергии связи и природе адсорбционного взаимодействия каждой пары адсорбат/адсорбент, а зависимость теплот адсорбции от заполнения характеризует энергетическую однородность или неоднородность поверхности адсорбента, состояние адсорбированного слоя.

В теории адсорбции различают четыре типа теплот адсорбции:

1. Интегральная калориметрическая теплота q_i , представляющая собой количество тепла, выделяющееся в процессе адсорбции единицы количества вещества адсорбата на поверхности адсорбента.

2. Дифференциальная калориметрическая теплота q_d – бесконечно малое приращение тепла при изменении степени покрытия поверхности на бесконечно малую величину.

3. Изостерическая или дифференциальная термодинамическая теплота: $q_{ist} = q_d + RT$.

4. Интегральная термодинамическая теплота: $q_\pi = q_i + RT - \pi/\Gamma$, где π – поверхностное давление, Γ – величина адсорбции в молях на единице поверхности.

Основные методы определения теплот адсорбции q [1]:

а) из изотерм адсорбции путем построения изостер и последующего расчета изостерических теплот адсорбции q_{ist} ;

б) из результатов газохроматографических измерений объемов удерживания V_x при очень малых концентрациях адсорбтива в виде так называемых дифференциальных теплот адсорбции при нулевом заполнении поверхности q_0 путем построения зависимости $\ln V_x$ от $1/T$, наклон которой равен q_0/R (следует помнить, что этот метод дает заниженные результаты, если вклад неравновесности велик);

в) из прямых калориметрических измерений в виде дифференциальных теплот адсорбции при разных заполнениях поверхности $q_d(\theta)$.

Методы расчета

Изостерическая теплота адсорбции q_{ist} определяется с использованием уравнения Клапейрона – Клаузиуса

$$q_{ist} = RT^2 \cdot (\partial \ln P / \partial T)_a = -R \cdot (\partial \ln P / \partial (1/T))_a, \quad (2.8)$$

а дифференциальная теплота адсорбции q_d численно равна изменению энергии Гельмгольца ΔF при адсорбции, взятой с обратным знаком, т.е.

$$\begin{aligned} q_d &= -\Delta F = RT^2 \cdot (\partial \ln P / \partial T)_a - RT = \\ &= -R \cdot (\partial \ln P / \partial (1/T))_a - RT. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Следовательно, $q_{st} = q_d + RT$.

Изостерическая теплота сравнительно слабо зависит от температуры. Поэтому определяющее её уравнение (2.8) можно проинтегрировать, считая, что q_{ist} в достаточно узком температурном интервале не зависит от температуры. В результате получаем

$$\ln P = -\frac{q_{ist}}{RT} + C \quad \text{при } a = \text{const}, \quad (2.10)$$

где C – константа интегрирования. Отсюда способ вычисления q_{ist} из экспериментальных данных при построении их в координатах

$\ln P - \frac{1}{T}$. Тангенс угла наклона прямой равен $-\frac{q_{ist}}{R}$.

$$q_{ist} = -tg\alpha \cdot R. \quad (2.11)$$

При интегрировании уравнения в определенных пределах имеем

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{q_{st}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} - \frac{q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (2.12)$$

Используя данное уравнение, теплоту адсорбции можно рассчитать по формуле

$$q_{ist} = \frac{R \cdot \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}, \quad (2.13)$$

где P_2 и P_1 – равновесные давления при температурах T_2 и T_1 , соответствующих данному значению величины адсорбции.

Из рассмотренных общих соотношений термодинамики поверхностных явлений следует уравнение для расчета изменений дифференциальной внутренней энергии в виде

$$-\partial \Delta U / \partial a = RT^2 \left[\partial \ln P / \partial T \right]_a - RT^2 (d \ln P_0 / dT). \quad (2.14)$$

В этом уравнении величина $RT^2 \left[\partial \ln P / \partial T \right]_a$ равна изостерической теплоте адсорбции q_{ist} , а величина $RT^2 (d \ln P_0 / dT)$ – теплоте испарения (конденсации) q_L жидкой фазы чистого адсорбата в отсутствие адсорбции. Поэтому разность

$$q_{ist} - q_L = q' = -\partial \Delta U / \partial a \quad (2.15)$$

называется *чистой теплотой адсорбции*. Эта величина характеризует взаимодействие адсорбат – адсорбент.

Значение чистой теплоты адсорбции можно рассчитать по уравнению Беринга – Серпинского

$$q' = \beta \cdot RT^2 \cdot \frac{\partial \ln X}{\partial \ln a} - RT \ln X, \quad (2.16)$$

где β – коэффициент теплового расширения адсорбата, X – относительное давление $\frac{P}{P_s}$, a – величина адсорбции.

Величину чистой теплоты адсорбции, как разницу между тепловой адсорбции в первом слое q_1 и теплотой конденсации адсорбата q_L можно рассчитать, используя уравнение БЭТ, из приближенного выражения для константы C

$$q' = RT \ln C_{БЭТ}. \quad (2.17)$$

Из графика зависимости q_{ist} от a можно сделать заключение о характере поверхности и о величине взаимодействия адсорбат – адсорбат и адсорбат – адсорбент. При отсутствии взаимодействия адсорбат – адсорбат на идеально однородной поверхности q_{ist} не должна зависеть от a , а на неоднородной поверхности происходит более или менее резкое падение q_{ist} с ростом a ; взаимодействие адсорбат – адсорбат приводит к росту теплоты с ростом величины адсорбции.

При полимолекулярной адсорбции, если выполняются предположения теории БЭТ, теплота адсорбции должна зависеть от количества адсорбированного вещества, так как часть паров адсорбата адсорбируется с теплотой адсорбции q_1 , а часть – с теплотой конденсации q_L , причем соотношение между количествами вещества, адсорбированного с теплотой q_1 и с теплотой q_L , изменяется по мере адсорбции. Интегральная теплота полимолекулярной адсорбции в отсутствие взаимодействия между адсорбированными молекулами Q связана с относительным давлением уравнением [5]

$$\frac{Q}{V} = q_1 - (q_1 - q_L) \cdot x, \quad (2.18)$$

где V – количество адсорбированного пара, $x = \frac{P}{P_s}$ – относительное давление.

Это означает, что в случае, если справедлива теория БЭТ, зависимость Q/V от x должна выражаться прямой линией с тангенсом угла наклона, равным теплоте смачивания ($q_1 - q_L$). Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси координат, равен теплоте адсорбции q_1 .

Калориметрическое определение теплоты адсорбции

Экспериментальное определение теплоты адсорбции может быть осуществлено в калориметрах различного типа: изотермических, адиабатических, компенсационных, калориметрах с постоянным обменом. Каждый из этих калориметров имеет свои особенности, но позволяет по изменению температуры системы ΔT определить количество теплоты Q , выделившейся или поглощенной в результате протекания в калориметре определенного физического или химического процесса: $Q = c' \Delta T$, где c' – постоянная калориметра [2–4, 6].

При измерении или расчетах теплоты адсорбции необходимо сознавать, что для того чтобы данные о теплотах адсорбции могли быть успешно использованы для выяснения механизма адсорбционных и каталитических процессов и для характеристики поверхности адсорбентов как компонента адсорбционных и каталитических процессов и в то же время – как неотъемлемой части твердого тела, измеренные теплоты адсорбции не должны включать в себя теплоты каких бы то ни было побочных процессов. Последние могут быть

связаны с процессами диффузии поверхность – твердое тело, в том числе, с диффузией примесей, адсорбированных веществ и продуктов взаимодействия примесей с адсорбированными веществами, а также с процессами адсорбции примесей (например, паров смазки), из газовой фазы и десорбции продуктов этих взаимодействий (чаще всего – воды и диоксида углерода) с поверхности адсорбента. Особенно это относится к хемосорбции, которую обычно приходится изучать при температурах не ниже комнатной, когда процессы протекают достаточно быстро для их точного измерения, при которой и побочные процессы идут настолько быстро, что могут вносить весьма существенный вклад в измеряемые тепловые эффекты. Таким образом, о чистоте и корректности эксперимента всегда должен помнить ученый-исследователь.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. С. 44–51.
2. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 100–115.
3. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
4. *Комаров В.С.* Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977. 248 с.
5. *Островский В.Е.* // ДАН СССР. 1973. Т. 208. С. 654.
6. *Ostrovskii V.E.* Differential microcalorimeter for isothermal measurements of heat effects in two-phase systems and examples of its application //Review of scientific instruments. 2002. Vol. 71, № 3.

ПРИМЕРЫ И ЗАДАНИЯ

Пример 1

В таблице представлены данные по адсорбции метана на графитированной саже Р-33 при четырех температурах: 113, 123, 133, 143 К. Построить изотермы адсорбции для указанных температур, изостеры адсорбции в координатах $\lg P - 1/T$, рассчитать теплоты адсорбции и найти их зависимость от величины адсорбции.

Решение

Для расчета теплот адсорбции по уравнению Клапейрона – Клаузиуса (2.10) необходимо построить изостеры в координатах $\ln P - \frac{1}{T}$ (или $\lg P - \frac{1}{T}$) по экспериментальным данным, представленным в таблице (см. с. 61).

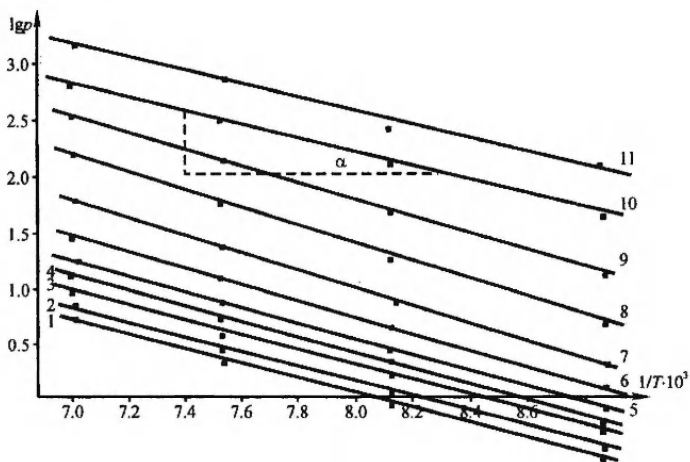


Рис. 2.6. Изостеры адсорбции метана на графитированной саже Р-33

Принимая во внимание, что интегрирование уравнения Клапейрона – Клаузиуса проводится при условии независимости теплоты адсорбции от температуры, определение изостерической теплоты адсорбции, относящейся к данной величине α , сводится к определению наклона прямых, изостер адсорбции. Тангенс угла наклона каждой изостеры равен $\Delta \ln p / \Delta \frac{1}{T}$ и представляет собой величину $-\frac{q_{is}}{R}$

Экспериментальные и расчетные данные адсорбции метана на графитированной саже Р-33

№ п/п	a, ммоль/г	113 К: $1/T = 8,8 \cdot 10^{-3}$		123 К: $1/T = 6,13 \cdot 10^{-3}$		133 К: $1/T = 7,52 \cdot 10^{-3}$		143 К: $1/T = 6,99 \cdot 10^{-3}$		$q_{\text{эк}},$ кДж/моль
		P	lgP	P	lgP	P	lgP	P	lgP	
1	0,075	0,28	-0,553	0,90	-0,046	2,18	0,339	5,15	0,712	14,0
2	0,010	0,38	-0,42	1,15	0,061	2,87	0,458	6,60	0,820	12,8
3	0,015	0,53	-0,276	1,59	0,201	4,08	0,611	9,35	0,971	12,8
4	0,020	0,66	-0,181	1,98	0,287	5,20	0,716	12,16	1,085	13,0
5	0,030	0,87	-0,061	2,68	0,428	7,20	0,857	17,35	1,239	13,4
6	0,050	1,19	0,076	4,00	0,602	11,4	1,057	28,8	1,459	14,3
7	0,080	2,13	0,328	7,90	0,898	24,3	1,386	64,3	1,808	15,2
8	0,100	5,50	0,740	20,4	1,310	65,0	1,813	170,0	2,230	15,3
9	0,110	14,4	1,158	48,0	1,681	146,0	2,163	340,0	2,532	14,2
10	0,120	50,5	1,703	128,0	2,106	325,0	2,512	645,0	2,810	11,5
11	0,130	119,0	2,076	266,0	2,425	542,0	2,734	-	-	9,5

Примечание. Давление P выражено в мм рт. ст.

для данной величины адсорбции a . Величина тангенса определяется либо графически, либо методом наименьших квадратов. На основании рис. 2.6 проведено графическое определение тангенса угла наклона прямой, соответствующее величине адсорбции 0.120 ммоль/г.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2.55 - 2.0}{(7.4 - 8.3) \cdot 10^{-5}} = -0.06 \cdot 10^3.$$

Тогда теплота адсорбции q равна

$$q = -(-0.6 \cdot 10^3) \cdot 2.3 \cdot 2 = 2760 \text{ кал} = 2.76 \text{ ккал} \cdot 4.18 = 11.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

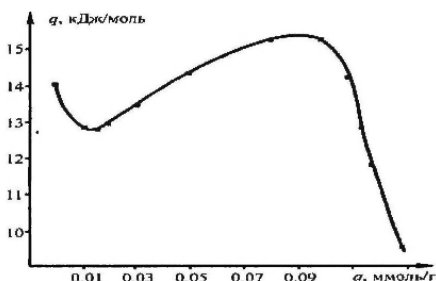


Рис. 2.7. Изменение теплот адсорбции с увеличением заполнения поверхности адсорбента

Таким же образом рассчитываются теплоты адсорбции для всех указанных в таблице значений величин адсорбции и по этим данным строится график зависимости теплот адсорбции от величины адсорбции (рис. 2.7) или степени покрытия поверхности адсорбента, если такие данные имеются.

Пример 2

Если в распоряжении экспериментатора имеются только две изотермы адсорбции, в этом случае теплоту адсорбции можно рассчитать по уравнению (2.13)

$$q_{1st} = \frac{\ln(P_2 / P_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$

Из данных таблицы построим изотермы адсорбции при температурах 133 и 143 К.

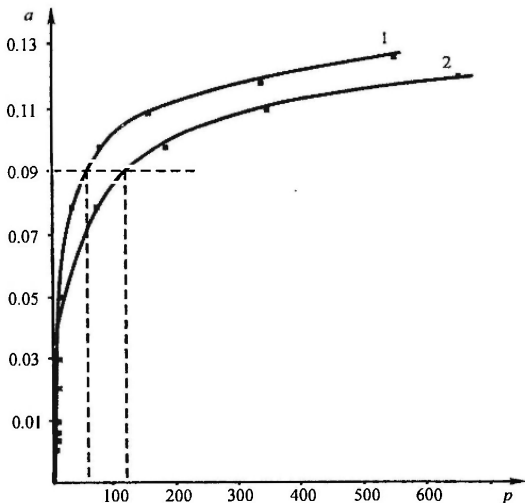


Рис. 2.8. Изотермы адсорбции метана на графитированной саже Р-33 при температурах: 1 – 133 К, 2 – 143 К

Выбираем значение величины адсорбции, например 0.09 ммоль/г; проводим прямую, параллельную оси давления. Из точек пересечения прямой с кривыми изотерм адсорбции опускаем перпендикуляры на ось давления. Получаем равновесные давления, соответствующие данной величине адсорбции: 120 мм рт. ст. для изотермы 2 (143 К) и 50 мм рт. ст. – для изотермы 1 (133 К).

По формуле (2.13) рассчитываем q :

$$q = \frac{8.314 \cdot \ln \frac{120}{50} \cdot 133 \cdot 143}{143 - 133} = \frac{8.314 \cdot 0.875 \cdot 133 \cdot 143}{10} = 13.8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Задание 1

По данным, приведенным в таблице, построить изостеры адсорбции метана на графитированной саже Р-33 в координатах $\lg P - 1/T$, рассчитать теплоты адсорбции для указанных величин адсорбции. Давление P выражено в мм рт. ст.

№ п/п	a , ммоль/г	113 К $1/T =$ $= 8.85 \cdot 10^{-3}$	123 К $1/T =$ $= 8.13 \cdot 10^{-3}$	133 К $1/T =$ $= 7.52 \cdot 10^{-3}$	143 К $1/T =$ $= 6.99 \cdot 10^{-3}$
1	0.0075	0.28	0.90	2.18	5.15
2	0.015	0.53	1.59	4.08	9.35
3	0.030	0.87	2.68	7.20	17.35
4	0.080	2.13	7.90	24.3	64.30
5	0.110	14.4	48.0	146.0	340.00
6	0.130	119.0	266.0	542.0	—

Задание 2

По данным, приведенным в таблице, построить изостеры адсорбции метана на графитированной саже Р-33 в координатах $\lg P - -1/T$, рассчитать теплоты адсорбции для указанных величин адсорбции. Давление P выражено в мм рт. ст.

№ п/п	a , ммоль/г	113 К $1/T =$ $= 8.85 \cdot 10^{-3}$	123 К $1/T =$ $= 6.13 \cdot 10^{-3}$	133 К $1/T =$ $= 7.52 \cdot 10^{-3}$	143 К $1/T =$ $= 6.99 \cdot 10^{-3}$
1	0.010	0.38	1.15	2.87	6.60
2	0.020	0.66	1.98	5.20	12.16
3	0.050	1.19	4.00	11.40	28.80
4	0.100	5.50	20.40	65.00	170.00
5	0.120	50.50	128.00	146.00	340.00

Задание 3

По данным, полученным из адсорбции пропана на цеолите KNaX при разных температурах, построить изостеры адсорбции и определить дифференциальные теплоты адсорбции при указанных величинах адсорбции. Давление P выражено в мм рт. ст.

№ п/п	a , моль/г	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С
1	0.10	0.16	0.26	0.35	0.56	0.89	1.23
2	0.40	0.51	0.89	1.32	2.10	3.35	4.80
3	0.70	0.77	1.37	2.15	3.67	5.75	8.60
4	1.00	1.00	1.89	3.12	5.32	8.45	12.95
5	1.60	1.84	3.55	6.35	10.60	18.20	28.50
6	2.40	8.60	16.40	30.50			

Задание 4

По данным, полученным из адсорбции пропана на цеолите KNaX при разных температурах, построить изостеры адсорбции и определить дифференциальные теплоты адсорбции при указанных величинах адсорбции. Давление P выражено в мм рт. ст.

№ п/п	a , ммоль/г	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С
1	0.20	0.29	0.50	0.69	1.05	1.68	2.41
2	0.50	0.61	1.05	1.60	2.60	4.15	6.10
3	0.80	0.83	1.53	2.44	4.17	6.60	10.0
4	1.20	1.20	2.32	3.96	6.63	11.15	16.90
5	1.80	2.41	4.57	8.26	14.15	24.30	38.50

Задание 5

По данным, полученным из адсорбции пропана на цеолите KNaX при разных температурах, построить изостеры адсорбции и определить дифференциальные теплоты адсорбции при указанных величинах адсорбции. Давление P выражено в мм рт. ст. Используя расчеты в заданиях 3 и 4, найти зависимость теплоты адсорбции пропана на указанном цеолите от величины адсорбции.

№ п/п	a , ммоль/г	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С	70 °С
1	0.30	0.40	0.70	1.00	1.55	2.58	3.60
2	0.60	0.69	1.21	1.87	3.14	4.96	7.45
3	0.90	0.92	1.71	2.76	4.74	7.50	11.40
4	1.40	1.45	2.86	5.00	8.30	14.30	21.60
5	2.00	3.25	6.25	11.70	20.02	35.00	
6	2.20	4.80	9.50	17.80	32.75		

Задание 6

Из данных по адсорбции этана на графитированной саже Р-33 при четырех температурах найти изотерические теплоты адсорбции

для указанных величин адсорбции. В таблице P выражено в мм рт. ст., адсорбция a – в ммоль/г.

P	a	P	a
–115 °C		–100 °C	
0.06	2.8	0.28	3.4
0.50	38.6	1.62	33.7
1.44	81.0	3.57	70.4
7.25	93.8	9.19	83.7
26.08	103.9	17.39	88.6
–70 °C		–85 °C	
0.64	0.9	0.98	3.3
3.61	5.4	3.50	16.8
8.19	14.4	5.48	33.2
15.23	34.4	8.75	55.0
28.43	58.6	13.94	69.2
		23.86	78.1
		36.04	83.1

Задание 7

Из данных по адсорбции этана на графитированной саже Р-33 при четырех температурах найти изотерические теплоты адсорбции для указанных величин адсорбции. В таблице P выражено в мм рт. ст., адсорбция a – в ммоль/г.

P	a	P	a
–115 °C		–100 °C	
0.12	6.0	0.81	8.9
0.62	54.4	1.96	70.4
3.89	89.7	4.84	76.0
11.10	96.7	11.83	85.6
38.28	109.7	20.41	89.9
–70 °C		–85 °C	
1.67	2.4	1.97	7.4
4.91	7.66	4.11	21.2
10.39	19.9	6.35	40.8
18.49	41.9	10.23	61.1
35.72	65.0	16.59	72.6
		27.43	79.9
		43.63	85.3

Задание 8

Из данных по адсорбции этана на графитированной саже Р-33 при четырех температурах найти изотерические теплоты адсорбции

для указанных величин адсорбции. В таблице P выражено в мм рт. ст., адсорбция a – в ммоль/г.

P	a	P	a
–115 °C		–100 °C	
0.34	38.6	1.62	33.7
0.76	68.5	2.62	60.6
4.71	90.9	5.63	78.2
18.16	100.3	13.95	86.5
46.51	114.5	37.51	95.0
–70 °C		–85 °C	
3.61	5.4	2.67	11.0
6.42	10.5	4.87	27.7
12.71	26.4	7.26	47.7
22.57	50.3	11.97	65.6
42.97	69.5	20.74	76.2
		31.20	81.4

Задание 9

По данным, полученным из адсорбции паров пропана на цеолите LiNaY при разных температурах, определить дифференциальные теплоты адсорбции при разных величинах адсорбции.

№ п/п	a , моль/г	P , мм рт. ст.				
		0 °C	24 °C	50 °C	75 °C	100 °C
1	0.10	0.77	2.05	5.55	12.08	22.90
2	0.30	2.10	5.65	15.80	34.80	67.35
3	0.80	4.43	12.73	38.00	86.55	177.70
4	1.40	7.09	21.10	67.30	161.40	
5	2.00	10.60	35.30	121.50		
6	2.40	16.10	57.00	212.50		
7	2.80	30.30	117.80			

Задание 10

По данным, полученным из адсорбции паров пропана на цеолите LiNaY при разных температурах, определить дифференциальные теплоты адсорбции при разных величинах адсорбции.

№ п/п	a, моль/г	P, мм рт. ст.				
		0 °C	24 °C	50 °C	75 °C	100 °C
1	0.20	1.47	3.95	10.90	23.35	45.20
2	0.50	3.15	8.65	24.85	55.15	110.55
3	1.00	5.27	15.35	46.75	109.10	226.00
4	1.80	9.08	28.95	97.50	244.20	
5	2.20	12.65	43.50	107.10		
6	2.60	21.35	78.75			
7	3.00	47.50				

Используя расчеты в заданиях 9 и 10, найти зависимость теплоты адсорбции от величины адсорбции.

Задание 11

По данным, полученным из адсорбции пропана на цеолите LiNaX при разных температурах, построить изостеры и определить дифференциальные изостерические теплоты адсорбции.

№ п/п	a, моль/г	P, мм рт. ст.				
		24 °C	50 °C	75 °C	100 °C	130 °C
1	0.04	0.07	0.24	0.68	1.20	3.10
2	0.18	0.30	0.98	3.00	7.00	18.10
3	0.40	0.75	2.86	7.72	19.05	46.40
4	0.70	1.85	6.82	18.05	42.20	100.06
5	1.00	3.60	12.75	32.80	76.50	180.30
6	1.60	8.82	30.90	81.10	187.20	

Задание 12

По данным, полученным из адсорбции пропана на цеолите LiNaX при разных температурах, построить изостеры и определить дифференциальные изостерические теплоты адсорбции.

№ п/п	a, моль/г	P, мм рт. ст.				
		24 °C	50 °C	75 °C	100 °C	130 °C
1	0.08	0.12	0.40	1.15	2.70	7.00
2	0.20	0.34	1.10	3.25	8.15	20.15
3	0.50	1.08	4.03	10.70	25.75	62.15
4	0.80	2.40	8.55	22.35	52.35	124.50
5	1.20	5.05	17.85	46.00	106.80	246.50

Задание 13

По данным изучения адсорбции пропана на цеолите LiNaX при разных температурах, построить изостеры и определить дифференциальные изостерические теплоты адсорбции.

№ п/п	a , моль/г	P , мм рт. ст.				
		24 °С	50 °С	75 °С	100 °С	130 °С
1	0.14	0.22	0.73	2.18	5.40	13.55
2	0.30	0.55	1.90	5.30	12.95	32.35
3	0.60	1.45	5.30	14.10	33.32	80.05
4	0.90	2.98	10.45	27.25	63.60	151.20
5	1.40	6.75	23.70	61.70	142.30	

Используя расчеты в заданиях 11–13, найти зависимость теплоты адсорбции от величины адсорбции.

Задание 14

При адсорбции СО на древесном угле найдено, что для того чтобы при разных температурах адсорбировалось 10 см³ газа (объём приведён к 1 атм и 273 К), требуются следующие давления:

T , К	200	210	220	230	240	250
P , мм рт. ст.	30,0	37,1	45,2	54,0	63,5	73,9

Найти изостерическую теплоту, соответствующую данной величине адсорбции.

Задание 15

Адсорбция паров бензола на силипоре 075.

Исходные данные: $f = 3.15$ мг/мм; навеска образца = 40 мг; $T_{\text{оп}} = 18$ °С, $P_s = 67.61$ мм рт. ст., $N_0 = 363.694$ мм.

P , мм рт. ст.	N , мм	ΔN , мм	P/P_s	$\alpha \cdot 10^{-3}$, г/г	$\alpha \cdot 10^{-2}$, ммоль/г
1	2	3	4	5	6
2	363.680	0.014	0.03	1.10	1.41
6	363.592	0.102	0.09	8.03	10.30
11	363.568	0.126	0.16	9.90	12.72
20	363.428	0.266	0.30	20.95	26.86
28	363.377	0.317	0.41	24.96	32.01
35	363.352	0.342	0.52	26.93	34.53
41	363.326	0.368	0.61	28.98	37.15
51	363.260	0.434	0.75	34.18	43.82
61	363.030	0.664	0.90	52.29	67.04
63	362.880	0.814	0.93	64.10	82.17
67	362.371	1.323	0.99	104.19	133.57

1	2	3	4	5	6
ДЕСОРБЦИЯ					
65	362.542	1.152	0.96	90.72	116.30
63	362.592	1.102	0.93	86.78	111.20
61	362.680	1.014	0.90	79.85	102.37
54	363.025	0.669	0.80	52.68	67.54
39	363.156	0.538	0.58	42.37	54.32
34	363.247	0.447	0.50	35.20	45.13
16	363.336	0.358	0.24	28.19	36.14
6	363.413	0.281	0.09	22.13	28.37
2	363.421	0.273	0.03	21.50	27.56
1	363.440	0.254	0.02	20.00	25.64
0.5	363.461	0.233	0.01	18.35	23.53

Построить изотермы адсорбции и десорбции и рассчитать теплоты адсорбции паров бензола на силипоре, используя уравнение Беринга – Серпинского.

Задание 16

При изучении адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно вакуумированного при комнатной температуре в течение 24 ч, получены следующие данные:

P/P_s	a , ммоль/г	P/P_s	a , ммоль/г
0,05	1,5	0,65	5,2
0,10	2,9	0,70	5,4
0,15	3,7	0,75	5,7
0,20	4,1	0,80	6,1
0,25	4,3	0,85	6,4
0,30	4,4	0,90	6,8
0,35	4,6	0,95	7,3
0,40	4,7	0,96	7,4
0,45	4,8	0,97	7,6
0,50	4,9	0,98	7,8
0,55	5,0	0,99	8,0
0,60	5,1		

Построить изотерму адсорбции и рассчитать теплоты адсорбции паров воды на MgO при разных величинах адсорбции по уравнению Беринга – Серпинского.

Задание 17

При изучении адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно термовакuumированного при температуре 573 К в течение 4 ч, получены следующие данные:

P/P_s	a , ммоль/г	P/P_s	a , ммоль/г
0	0	0,60	7,3
0,05	1,8	0,65	7,4
0,10	3,5	0,70	7,5
0,15	4,7	0,75	7,7
0,20	5,4	0,80	8,0
0,25	5,9	0,85	8,3
0,30	6,4	0,90	8,5
0,35	6,7	0,95	8,8
0,40	7,0	0,96	8,9
0,45	7,1	0,97	9,0
0,50	7,2	0,98	9,2
0,55	7,3	0,99	9,5

Построить изотерму адсорбции и рассчитать теплоты адсорбции при разных величинах адсорбции по уравнению Беринга – Серпинского.

Задание 18

При изучении адсорбции паров воды на оксиде кальция, предварительно вакуумированного при комнатной температуре в течение 24 ч, получены следующие данные:

P/P_s	a , ммоль/г	P/P_s	a , ммоль/г
0	0	0,65	2,6
0,05	0,2	0,70	2,9
0,10	0,4	0,75	3,2
0,15	0,6	0,80	3,5
0,20	0,7	0,85	3,8
0,25	0,7	0,90	4,1
0,30	0,9	0,95	4,5
0,35	1,1	0,96	4,6
0,40	1,3	0,97	4,7
0,45	1,6	0,98	4,8
0,50	1,8	0,99	4,8
0,55	2,1	1,00	5,0
0,60	2,3		

Построить изотерму адсорбции и рассчитать теплоты адсорбции при разных величинах адсорбции по уравнению Беринга – Серпинского.

Задание 19

При изучении адсорбции паров воды на оксиде кальция, предварительно термоваккумированного при температуре 573 К в течение 4 ч, получены следующие данные:

P/P_s	a , ммоль/г	P/P_s	a , ммоль/г
0	0	0,65	8,1
0,05	1,6	0,70	8,2
0,10	3,2	0,75	8,5
0,15	4,8	0,80	9,0
0,20	6,0	0,85	9,5
0,25	6,4	0,90	10,1
0,30	6,8	0,95	10,9
0,35	7,0	0,96	11,1
0,40	7,3	0,97	11,3
0,45	7,6	0,98	11,5
0,50	7,7	0,99	11,8
0,55	7,9	1,00	12,2
0,60	8,0		

Построить изотерму адсорбции и рассчитать теплоты адсорбции при разных величинах адсорбции по уравнению Беринга – Серпинского.

Задание 20

При изучении адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно вакуумированного при комнатной температуре в течение 24 ч, получены следующие данные:

P/P_s	a , ммоль/г	P/P_s	a , ммоль/г
0	0	0,65	2,8
0,05	0,3	0,70	3,0
0,10	0,5	0,75	3,1
0,15	0,8	0,80	3,3
0,20	1,0	0,85	3,6
0,25	1,3	0,90	4,1
0,30	1,5	0,95	4,8
0,35	1,8	0,96	5,1
0,40	2,0	0,97	5,2
0,45	2,2	0,98	5,5
0,50	2,4	0,99	5,9
0,55	2,5	1,00	6,1
0,60	2,7		

Построить изотерму адсорбции и рассчитать теплоты адсорбции при разных величинах адсорбции по уравнению Беринга – Серпинского.

Задание 21

При изучении адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно термоваккумированного при температуре 573 К в течение 4 ч, получены следующие данные:

P/P_s	a , ммоль/г	P/P_s	a , ммоль/г
0	0	0,60	6
0,05	0,9	0,65	6,3
0,10	1,8	0,70	6,7
0,15	2,7	0,75	7,1
0,20	3,6	0,80	7,6
0,25	4,5	0,85	8,1
0,30	5,0	0,90	8,6
0,35	5,3	0,95	9,0
0,40	5,5	0,96	9,1
0,45	5,6	0,97	9,2
0,50	5,8	0,98	9,3
0,55	5,9	0,99	9,5

Построить изотерму адсорбции и рассчитать теплоты адсорбции при разных величинах адсорбции по уравнению Беринга – Серпинского.

Задание 22

При 312 К и давлении 1.21 торр на поверхности микропористого глинистого адсорбента сорбируется 1.37 моль·кг⁻¹ паров метилового спирта. Такая же адсорбция достигается при повышении температуры до 320 К и увеличения давления до 3.16 торр. Вычислить энтальпию адсорбции метилового спирта при данной степени заполнения поверхности.

Задание 23

Давление при адсорбции некоторого количества CH₄ 1 г древесного угля равно 42 торр при 313 К и 261 торр при 363 К. Вычислить теплоту адсорбции при данной степени заполнения.

Задание 24

При адсорбции этана на поверхности графитированной сажи степень заполнения $\theta = 0.5$ достигается при следующих значениях температуры и давления: 173 К, 2.15 торр и 188 К, 7.49 торр. Найти изотерическую теплоту адсорбции.

Задание 25

Определить энтальпию адсорбции окиси азота на фториде бария, если для адсорбции 4 см^3 газа при 233 К необходимо создать давление 40.7 торр, а при 273 К – 206.5 торр.

СЕМИНАР 4. Теории и уравнения изотерм мономолекулярной адсорбции

Теория и уравнения изотермы Лэнгмюра

Основы современной теории адсорбции были заложены Ирвингом Лэнгмюром в 1916 г. [1]. Он исходил из того, что силы, которые действуют между атомами кристалла и атомами адсорбированного вещества, имеют ту же самую природу, что и силы, действующие между соседними атомами кристалла, и являются результатом химической ненасыщенности поверхностных атомов кристалла. Продолжительность пребывания адсорбированных молекул на поверхности зависит от интенсивности поверхностных сил. В работе [2] Лэнгмюр рассмотрел аналитически шесть случаев адсорбции, которые достаточно подробно описаны в [3].

Основные положения теории Лэнгмюра применительно к хемосорбции могут быть сформулированы следующим образом:

- поверхность адсорбента может содержать адсорбционные центры или группы центров одного, двух или более видов;
- адсорбционные центры каждого вида одинаковы по адсорбционной способности, их число постоянно, характерно для данной поверхности, обусловлено ее биографией и не зависит от температуры;
- адсорбция молекул, атомов, ионов и т.д. происходит на отдельных адсорбционных центрах, причем каждый из них может удерживать не более чем одну молекулу, но двухатомная или трехатомная частица может адсорбироваться с диссоциацией на двух или трех поверхностных центрах соответственно; в пределе на поверхности образуется мономолекулярный слой адсорбированных частиц;

– энергия связи всех адсорбированных частиц с адсорбирующими центрами одинакова, теплота адсорбции для данной температуры – величина постоянная и не зависит от степени заполнения поверхности;

– взаимодействие между адсорбированными частицами отсутствует.

Рассмотрим поверхность, на которой имеются адсорбционные центры *только одного сорта*.

Для случая, когда каждая молекула адсорбата адсорбируется на такой поверхности без диссоциации и занимает одну элементарную площадку, уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра имеет вид

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}, \quad (2.19)$$

где θ – степень заполнения поверхности, равная отношению величины адсорбции (a) при давлении P к максимальной адсорбции (a_m),

соответствующей образованию монослоя, т.е. $\theta = \frac{a}{a_m}$. С уче-

том последнего выражения имеем наиболее часто встречающуюся форму уравнения Лэнгмюра:

$$a = a_m \frac{bP}{1 + bP}. \quad (2.20)$$

Общий вид изотермы Лэнгмюра представлен на рис. 2.9.

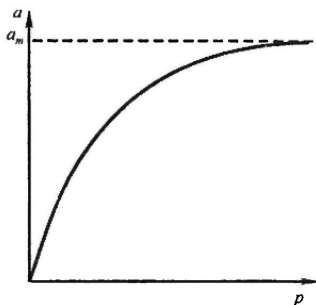


Рис. 2.9. Изотерма адсорбции Лэнгмюра

Уравнение Лэнгмюра может быть записано в разных формах, полученных путем преобразования (2.19), с учетом (2.20):

$$\frac{\theta}{1-\theta} = bP; \quad (2.21)$$

$$\frac{a}{a_m - a} = bP. \quad (2.22)$$

Количество адсорбированного газа может быть выражено как эквивалентный объем (V) для a молей адсорбата

$$V = 22.414a \quad (2.23)$$

или как число молекул n^s , адсорбированных на поверхности.

Тогда уравнение Лэнгмюра представляется в виде

$$V = V_m \frac{bP}{1 + bP} \quad (2.24)$$

или

$$n^s = n_m^s \frac{bP}{1 + bP}. \quad (2.25)$$

Нижний индекс (m) указывает, как и прежде, на величину при монослойном покрытии.

Если рассматривается адсорбция на границах раздела твердое тело – раствор или газ – раствор, равновесное давление P заменяется на величину равновесной концентрации (c). И уравнения (2.20), (2.19) и (2.21) приобретают вид

$$a = a_m \frac{kc}{1 + kc}, \quad (2.26)$$

$$\theta = \frac{kc}{1 + kc}; \quad (2.27)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = kc. \quad (2.28)$$

Физический смысл a, a_m, θ остается прежним, т.е., соответственно, величина адсорбции при какой-то равновесной концентрации адсорбата, величина адсорбции при мономолекулярном покрытии поверхности адсорбента и степень заполнения поверхности при соответствующей величине равновесной концентрации. Адсорбционный коэффициент в уравнениях (2.26) – (2.28) в этих случаях обозначается буквой k и a , если величина адсорбции обозначается Γ и Γ_m :

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{ac}{1 + ac}. \quad (2.29)$$

Уравнение Лэнгмюра (2.19) может быть выведено кинетическим, термодинамическим и статистико-термодинамическим методами. При этом смысл константы « b » определяется как отношение констант скоростей адсорбции и десорбции, т.е.

$$b = \frac{k_a}{k_d}. \quad (2.30)$$

Если $k_a = k_a^0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, $k_d = k_d^0 \cdot e^{-\frac{E_d}{RT}}$, то отношение констант запишется как

$$\frac{k_a}{k_d} = \frac{k_a^0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}}{k_d^0 \cdot e^{-\frac{E_d}{RT}}} = k^1 \cdot e^{\frac{E_d - E_a}{RT}}. \quad (2.31)$$

Для адсорбционного процесса $E_d - E_a = q$, тогда из (2.30) и (2.31) следует

$$b = \frac{k_a}{k_d} = k^1 \cdot e^{\frac{q}{RT}}. \quad (2.32)$$

Из статистико-термодинамического вывода уравнения Лэнгмюра с учетом сумм по состояниям молекул адсорбата в газовой фазе и адсорбированном слое

$$b = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{k T} \frac{f_{\text{ц}}^s \cdot f_{\text{внут}}^s}{f_{\text{внут}}^g} \cdot e^{\frac{q}{RT}}. \quad (2.23)$$

Последнее уравнение можно представить в виде

$$b = b_0 \cdot e^{\frac{q}{RT}}, \quad (2.24)$$

где

$$b_0 = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{k T} \frac{f_{\text{ц}}^s \cdot f_{\text{внут}}^s}{f_{\text{внут}}^g}. \quad (2.25)$$

Таким образом, каким бы путем не было получено уравнение Лэнгмюра, коэффициент этого уравнения b зависит главным образом от теплоты адсорбции и постоянство его при данной температуре для данной адсорбционной системы означает независимость теплоты адсорбции от степени заполнения.

Из термодинамических соображений константа адсорбционного равновесия связана со стандартным изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln b;$$

тогда

$$b = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} = b_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}}. \quad (2.26)$$

Соответствие экспериментальных данных уравнению Лэнгмюра

Константы уравнения Лэнгмюра удобно определять графически, преобразовав уравнение (2.20) в следующие формы и построив прямолинейные зависимости в соответствующих координатах:

$$1) \frac{1}{a} = \frac{1}{a_m b P} + \frac{1}{a_m}; \quad \frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{P}\right). \quad (2.27)$$

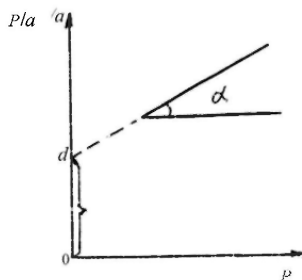
Отрезок, отсекаемый по оси абсцисс полученной прямой, равен $\frac{1}{a_m}$; а тангенс угла наклона – $\frac{1}{a_m b}$.

$$2) \frac{P}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{P}{a_m}; \quad \frac{P}{a} = f(P). \quad (2.38)$$

Линеаризация изотермы Лэнгмюра (рис. 2.10) дает возможность рассчитать постоянные уравнения (2.20):

$$od - \frac{1}{a_m b}; \quad tg\alpha = \frac{1}{a_m}. \quad (2.39)$$

Рис. 2.10. Изотерма Лэнгмюра в координатах $P/a - P$



2-й метод более предпочтителен, так как величина a_m определяется из тангенса угла наклона прямой, а не по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, как в случае 1.

Возможны и другие линейные формы уравнения Лэнгмюра:

$$3) \frac{a}{a_m P} = b - \frac{\tilde{b} \cdot a}{a_m}; \quad \frac{a}{P} = f(a). \quad (2.40)$$

Это тоже уравнение прямой линии, отрезок на оси абсцисс равен b , а тангенс угла наклона прямой – $\frac{b}{a_m}$.

$$4) \frac{a_m}{a} = \frac{1}{bP} + 1; \quad \frac{a_m}{a} = f\left(\frac{1}{P}\right). \quad (2.41)$$

При известном a_m величину b можно определить из тангенса угла наклона прямой.

Существуют и другие способы, позволяющие решить вопрос о том, описываются ли опытные данные изотермой Лэнгмюра [3].

Но прежде чем делать выводы о соответствии полученных данных изотерме Лэнгмюра, необходимо учитывать следующие важные моменты.

Во-первых, надо быть уверенным, что измеренные давления равновесны по отношению к количеству хемосорбционного вещества. Убедиться в этом во многих случаях отнюдь не просто.

Во-вторых, должно быть корректное проведение эксперимента, исключаящее, например, влияние вакуумной смазки или других побочных процессов, на адсорбцию, которые приводят к неверным результатам.

В-третьих, не следует использовать эту изотерму для описания данных, для которых она не предназначена. В частности, изотерма не предназначена для описания процессов адсорбции, в которых каждая молекула адсорбата занимает на поверхности несколько адсорбционных центров. Так, при хемосорбции бензола и других ароматических углеводородов каждая молекула адсорбата может занимать семь и более адсорбционных центров; при диссоциативной хемосорбции азота каждая молекула может занимать четыре, а может быть даже и шесть адсорбционных центров (если адсорбция диссоциативная и каждый атом занимает два или три центра), при диссоциативной хемосорбции кислорода каждая молекула может занимать два или четыре адсорбционных центра и т.д.

В случае же физической адсорбции обычно не выполняется одна из основных предпосылок, лежащих в основе вывода этой изотермы, а именно монослойное покрытие поверхности. Физическая адсорбция, в соответствии с другой изотермой Лэнгмюра, которая будет рассмотрена далее (семинар 6), покрывает поверхность не монослоем, а многими слоями адсорбированных молекул. Причем участки с полислойным покрытием поверхности начинают появляться уже на первых стадиях адсорбции, когда монослой еще далеко не заполнен.

Данные о физической адсорбции, как правило, непригодны для проверки изотермы (2.19).

Несоблюдение вышеизложенных требований способствовало появлению мнения, что рассматриваемая изотерма Лэнгмюра часто неверно описывает явление хемосорбции. В литературе появились не совсем правильные объяснения того, что изотерма Лэнгмюра редко описывает изотермы хемосорбции во всем интервале заполнений поверхности и в то же время часто выполняется в области средних заполнений [4].

Можно привести два из многих примеров, в которых изотерма Лэнгмюра была использована весьма успешно.

1. Эмметт и Брунауэр [5] из изотерм адсорбции рассчитали изостерическую теплоту хемосорбции азота на промотированном железном катализаторе, которая оказалась постоянной, что говорило о том, что полученные ими при разных температурах изотермы были лэнгмюровского типа.

2. Чандерна [6] рассчитал из изостер хемосорбции теплоты хемосорбции кислорода на серебре и получил двухуровневую кривую с двумя параллельными абсциссе участками и с переходной кривой между ними. Таким образом, он показал, что поверхность однородна, а кислород адсорбируется в двух формах, причем хемосорбция сначала идет в одной форме, а затем – в другой форме, т.е. может быть описана двумя изотермами Лэнгмюра. В дальнейшем зависимости, полученные этими авторами, были подтверждены прямыми измерениями теплот хемосорбции [7]. Подобных примеров было немало.

Причины невыполнимости уравнения Лэнгмюра

Одним из основных положений теории Лэнгмюра, приводящих к изотерме (2.19), является однородность поверхности. Это должно проявляться в постоянстве теплоты адсорбции с ростом заполнения. Однако экспериментаторы наблюдают уменьшение теплот адсорбции с увеличением покрытия поверхности адсорбированными частицами. Это способствовало появлению в 30-х годах XX в. мнения о том, что на поверхности адсорбентов либо поверхностные центры неодинаковы по адсорбционной (и каталитической) активности и могут быть охарактеризованы некоторым непрерывным распределе-

нием по активности (это называли биографической неоднородностью поверхности), либо центры одинаковы по активности, но активность каждого центра снижается в результате появления рядом с ним хемосорбированных молекул. Причем чем больше хемосорбированных молекул, тем больше меняется первоначальная активность этого центра, т.е. активность каждого центра и всех свободных центров вместе взятых уменьшается по мере увеличения степени покрытия поверхности адсорбатом (это называли индуцированной или наведенной неоднородностью поверхности или эффектом взаимного влияния хемосорбированных частиц). Обе эти формы неоднородности поверхности должны проявлять себя в непрерывном изменении теплот хемосорбции по мере увеличения степени покрытия поверхности.

Однако по мере улучшения техники хемосорбционных и калориметрических измерений и расширения температурной области измерений (первые измерения теплот хемосорбции при температуре выше комнатной были выполнены в начале 60-х годов XX в. в нашей стране) стало появляться все больше работ, авторы которых сообщали о том, что молярные теплоты хемосорбции постоянны или почти постоянны в широком интервале изменения поверхностных покрытий, т.е. ни взаимное влияние хемосорбированных частиц, ни биографическая неоднородность поверхности не проявляется в теплотах хемосорбции. К настоящему времени известны такие данные, например, для следующих систем [8]:

H_2 на Fe, Ni, Pt (черной), Pt/SiO₂, Pt/W/SiO₂, Pt, Pt (порошок), Ce, Dy, Lu, Er, Tm и Yb ;

O_2 на Fe, Ni, Pt/W/SiO₂, Nb, W, Mn, Co, Mo, Ta, Ti, Cu, Ag, W/SiO₂; Ir(5%)/SiO₂ и Ir(0.5%)/SiO₂;

N_2 на Ni и Fe/Al₂O₃/K₂O катализаторе;

CO на Ni, Cu-компонент ZnO/Cu₄(OH)₂/Al₂O₃ катализаторе, Dy, Ni (порошок), Ni/K (порошок), Ni/Cs (порошок), Pt (порошок), Pt/Rb (порошок), и Pt/Cs (порошок);

$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ на V/Mo, V/Mo/Cu, V/Mo/P и V/Mo/Cs катализаторе.

$\text{HC}\equiv\text{CH}$ на Pt; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ на Pt; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ на Pt и т.д.

В связи с наличием этих работ было высказано мнение, что невозможность описания изотермой Лэнгмюра методически правильных экспериментальных измерений хемосорбционных равновесий

обусловлено не неоднородностью поверхностей и не взаимным влиянием хемосорбированных частиц, а тем, что поверхность однородна по хемосорбционной активности центров хемосорбции, но хемосорбция каждой молекулы адсорбата в этих системах протекает с диссоциацией или без диссоциации на нескольких центрах поверхности (иначе говоря, каждая молекула адсорбата связана не с одним, а с несколькими атомами поверхности адсорбента).

Таким образом, в настоящее время существуют три разных подхода к объяснению того, почему некоторые методически правильные экспериментальные данные о равновесии хемосорбции не описываются рассмотренной выше изотермой Лэнгмюра:

1. Поверхности биографически неоднородны.
2. Поверхности биографически однородны, но проявляется взаимное влияние хемосорбированных частиц.
3. Поверхности однородны, но в ряде систем каждая молекула адсорбата занимает на поверхности более одного адсорбционного центра.

В соответствии с каждым из этих трех подходов было выведено большое число уравнений для изотерм и, как правило, с использованием определенного метода приближения. Ниже рассмотрим некоторые примеры выводов изотерм хемосорбции, основанных на каждом из этих подходов. Более подробно различные способы описания изотерм адсорбции описаны в [3, 9, 10].

Логарифмическая изотерма адсорбции

Логарифмическая изотерма адсорбции впервые была получена в качестве эмпирической формулы в работе Фрумкина и Шлыгина [11] для объяснения вида поляризационной кривой, измеренной при адсорбции водорода на платиновом электроде.

Падение теплот адсорбции с ростом степени заполнения было объяснено поверхностной неоднородностью, непрерывно изменяющейся по мере изменения степени покрытия поверхности. Общий вид уравнения логарифмической изотермы такой:

$$a = c \ln P + C, \quad (2.42)$$

где c и C – коэффициенты.

Позднее уравнение логарифмической изотермы было выведено Тёмкиным из предположения линейного падения теплот адсорбции с

покрытием, которое может быть обусловлено либо неоднородностью поверхности адсорбента, либо индуцированной неоднородностью, которая является результатом взаимного влияния адсорбированных частиц. Было опубликовано несколько выводов уравнения логарифмической изотермы [9,11–13], раскрывающих смысл коэффициентов уравнения.

Рассмотрим два возможных вывода уравнения Тёмкина.

Первый вывод. В обычное уравнение Лэнгмюра для однородной поверхности включают условие линейного падения теплот адсорбции с покрытием [13]:

$$q = q_0(1 - \alpha\theta), \quad (2.43)$$

где α – константа, q_0 – теплота адсорбции при $\theta = 0$.

Тогда уравнение Лэнгмюра

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b_0 \cdot P \cdot e^{q_0/RT} \quad (2.44)$$

запишется в форме

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b_0 \cdot P \cdot e^{\frac{q_0 - \alpha\theta}{RT}}. \quad (2.45)$$

Логарифмируя и преобразуя уравнение (2.45), получаем далее

$$\ln P = -\ln B_0 + \frac{q_0\alpha\theta}{RT} + \ln \frac{\theta}{1-\theta}, \quad (2.46)$$

где $B_0 = b_0 \cdot e^{q_0/RT}$ и не зависит от θ .

Для хемосорбции $q_0 \cdot \alpha \gg RT$ и в среднем интервале заполнения, где $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ очень медленно меняется с θ , основное изменение

$\ln P$ обусловлено изменением члена $\frac{q_0 \cdot \alpha \cdot \theta}{RT}$. Это несправедливо при значениях θ , близких к нулю или единице, когда величина $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ изменяется весьма быстро с изменением θ . В средней же

области заполнений (т.е. при $\theta \approx 0.5$) можно без существенной ошибки пренебречь изменением $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ и приравнять его к нулю.

В этом случае уравнение (2.46) сводится к выражению

$$\frac{q_0 \alpha \theta}{RT} = \ln B_0 + \ln P, \quad (2.47)$$

или

$$\theta = \frac{RT}{q_0 \cdot \alpha} \ln(B_0 \cdot P). \quad (2.48)$$

Это уравнение, выражающее линейное изменение θ с $\ln P$, и есть логарифмическая изотерма, или изотерма Тёмкина.

Второй вывод уравнения изотермы Тёмкина для неоднородной поверхности можно найти в [3, 11–13]. Ниже представлен вывод, данный в [13]. В этом случае поверхность представляется как непрерывный ряд однородных элементов dS , на каждом из которых теплота адсорбции постоянна. Предполагая, что каждый из этих элементов подчиняется уравнению изотермы Лэнгмюра, получаем:

$$\theta_S = \frac{b_0 \cdot P \cdot e^{q/RT}}{1 + b_0 \cdot P \cdot e^{q/RT}}, \quad (2.49)$$

значение θ для всей поверхности находится интегрированием:

$$\theta = \int \theta_S dS. \quad (2.50)$$

Поскольку q падает линейно с S , то

$$q = q_0(1 - \alpha S). \quad (2.51)$$

Подставляя уравнения (2.50), (2.51) в (2.49) и считая, что общая поверхность равна единице, получаем

$$\theta = \int_0^1 \frac{B_0 \cdot P \cdot e^{-\frac{\alpha \alpha_0 S}{RT}}}{1 + B_0 \cdot P \cdot e^{-\frac{\alpha \alpha_0 S}{RT}}} dS, \quad (2.52)$$

где, как и прежде, $B_0 = b_0 \cdot e^{q_0/RT}$. После интегрирования

$$\theta = \frac{RT}{q_0\alpha} \ln \frac{1 + B_0 \cdot P}{1 + B_0 \cdot P \cdot e^{-\alpha q_0/RT}}. \quad (2.53)$$

Далее вводится допущение, что в определенном интервале заполнения поверхности давление достаточно велико, чтобы $B_0 \cdot P$ значительно превышало единицу, но достаточно мало, чтобы $B_0 \cdot P \cdot e^{-\alpha q_0/RT}$ было значительно меньше единицы. Это позволяет упростить уравнение (2.53):

$$\theta = \frac{RT}{q_0\alpha} \cdot \ln(B_0 \cdot P). \quad (2.54)$$

Таким образом, уравнения (2.48) и (2.54) имеют один и тот же вид для поверхностей с биографической и индуцированной неоднородностью при введении предположения о линейном изменении теплоты адсорбции с ростом степени покрытия.

Уравнение логарифмической изотермы часто записывают в форме

$$\theta = c \ln P + C, \quad (2.55)$$

где $c = \frac{RT}{q_0\alpha}$; а $C = \frac{RT}{q_0\alpha} \ln B_0$.

Для проверки, описывается ли изотерма адсорбции уравнением Тёмкина, проводится построение экспериментальных данных в координатах $\theta - \ln P$. При этом получается прямолинейная зависимость с тангенсом угла прямой, равным c , и отрезком, отсекаемым на оси ординат, равным C .

Однако получив изотермы мономолекулярной адсорбции, спрямив их в соответствующих координатах, экспериментатор не должен делать поспешных выводов о состоянии поверхности адсорбционной системы и механизме адсорбции. Необходимо, как минимум, иметь результаты по определению теплот адсорбции и кинетике адсорбционного процесса. И тогда уже делать окончательные выводы о том,

чем же вызвано отклонение результатов хемосорбционного исследования от уравнения Лэнгмюра в форме $a = a_m \frac{bP}{1 + bP}$, описываются ли они логарифмической изотермой адсорбции или какой-либо другой. Авторы некоторых уравнений претендуют на выводы, не соответствующие действительности, строгим научным представлениям. Студенту, аспиранту и каждому, кто вступает в практику использования научных заключений, полезно понимать, что эти заключения не абсолютны и что перед их использованием надо задуматься.

Изотермы многоцентровой хемосорбции на однородной поверхности

Как указывалось ранее, большое число экспериментальных данных свидетельствуют о том, что поверхности адсорбентов (и катализаторов) однородны, но в ряде систем каждая молекула адсорбента занимает на поверхности более одного адсорбционного центра.

Наиболее простой вариант многоцентровой адсорбции, а именно – адсорбция с диссоциацией на два адатома, каждый из которых занимает по одному центру и может свободно мигрировать по поверхности, рассмотрен Лэнгмюром в [2]. Это соответствует, например, диссоциативной хемосорбции водорода, когда каждый адатом связан с одним поверхностным центром.

В этом случае изотерма Лэнгмюра имеют следующий вид:

$$bP(1 - \theta)^2 = \theta^2 \quad (2.56)$$

или

$$P = \theta^2 / b(1 - \theta)^2. \quad (2.57)$$

Положительное решение этого уравнения относительно θ дает

$$\theta = a/a_m = (bP)^{1/2} / [1 + (bP)^{1/2}]. \quad (2.58)$$

Чтобы проверить, описываются ли опытные данные уравнением (2.58), его удобно представить в виде

$$\frac{\sqrt{P}}{a} = \frac{1}{\sqrt{b} \cdot a_m} + \frac{\sqrt{P}}{a_n}. \quad (2.59)$$

Уравнение (2.59) является уравнением прямой в координатах $(\frac{\sqrt{P}}{a} - \sqrt{P})$, причем наклон прямой дает возможность определить

величину адсорбции при мономолекулярном покрытии, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — значение b [3].

Для аналитического рассмотрения кинетического вывода изотерм адсорбции более сложны весьма распространенные случаи, когда адсорбция молекул происходит с диссоциацией или без диссоциации, но каждая адсорбированная частица занимает два или более адсорбционных центра. Сложность рассмотрения таких случаев хемосорбции состоит в следующем. Если каждая адсорбированная частица занимает один центр, то скорость адсорбции пропорциональна доле свободной поверхности $(1 - \theta)$ (θ — степень покрытия поверхности). Если каждая молекула диссоциирует на свободно мигрирующие атомы, занимающие по одному центру, то для адсорбции двухатомной молекулы нужно иметь два свободных центра, случайно расположенных рядом. Но вероятность того, что один какой-либо центр свободен, равна $(1 - \theta)$, а вероятность того, что два рядом расположенных центра при соударении с ними молекулы газа оказались свободными, равна $(1 - \theta)^2$, т.е. произведению вероятностей того, что каждый из центров свободен [17]. Когда каждая частица (атом или недиссоциирующая молекула) занимает более одного центра, ситуация меняется. В этом случае вероятность того, что сталкивающаяся с поверхностью частица встречает один свободный поверхностный атом, тоже равна $(1 - \theta)$. Но вероятность того, что каждый из рядом расположенных атомов тоже окажется при этом свободным, уже не равна $(1 - \theta)$. Это является результатом того, что поскольку каждая ранее адсорбированная частица занимает более одного адсорбционного центра, и если какой-либо из соседних центров уже занят, то средняя вероятность того, что другие соседние центры тоже заняты, повышена по сравнению со средней степенью покрытия поверхности. Аналогичного типа эффект должен проявиться, если один из поверхностных центров, с которыми сталкивается адсорбирующаяся частица, занят. Поэтому вероятность того, что требующееся для адсорбции число рядом расположенных центров n свободно, уже не равно $(1 - \theta)^n$. Этот факт следует учесть при выводе изотермы хемосорбции.

Многоцентровая хемосорбция характерна для органических молекул, например бензола и других циклических молекул, для азота, кислорода и многих других газов.

Вопрос о виде изотерм многоцентральной адсорбции в наиболее общем виде и для ряда особых частных случаев решен в работах Островского и Тёмкина [3,9,12]. В этих же работах получены уравнения для скорости многоцентральной хемосорбции. Эти уравнения будут рассмотрены в семинаре 5.

Для вывода изотерм адсорбции использовали кинетический метод. Находили уравнение для скорости адсорбции в виде

$$v_a = a P f(\theta) \quad (2.60)$$

и для скорости десорбции в виде

$$v_d = \beta f_1(\theta) \quad (2.61)$$

и приравнивали эти уравнения для состояния равновесия.

Иначе говоря, чтобы определить вид приведенных уравнений и вид соответствующих изотерм хемосорбции, требовалось определить функциональные зависимости скоростей адсорбции и десорбции от степени покрытия поверхности, $f(\theta)$ и $f_1(\theta)$, т.к. a и β – константы. Для лучшего понимания рассмотренных задач и способов применения изотерм для описания экспериментальных данных обратимся к рис. 2.11, где a иллюстрирует адсорбцию молекулы бензола, а b и c – адсорбцию, например молекул кислорода, когда каждый атом взаимодействует с двумя поверхностными центрами, но адсорбированные пары атомов не независимы, а диффундируют по поверхности вместе. Здесь требуется учесть, что адсорбция каждой молекулы понижает вероятность адсорбции других молекул на соседних с ней местах; например, центр молекулы, адсорбирующейся рядом с молекулой, изображенной на рис. 3б, не может находиться в точках 5, 4, 3, 2 и т.д. В.Е. Островским [3] получена также изотерма хемосорбции для случая, когда каждая двухатомная молекула хемосорбируется с диссоциацией, и каждый из атомов занимает два поверхностных центра, и атомы мигрируют по поверхности независимо друг от друга. Для расчета $f(\theta)$ использовали приближение, предложенное Бете [15], в следующем виде:

$$g_2^{\pm} = A n^0 + B n^1 \xi_1^{n1} \xi_2^{n2}, \quad (2.62)$$

где ξ_1 – вероятность того, что занят центральный атом; ξ_2 – вероятность того, что занят какой-либо из атомов, ближайших к центральному; n_0 равно нулю, если центральный атом свободен, и равно единице, если он занят, n_1 – количество ближайших к центральному занятых атомов (за вычетом тех, которые относятся к той же рассматриваемой группе, что и центральный атом, если он занят); ξ введена для того, чтобы учесть, что функции ξ_1 и ξ_2 не являются независимыми; A и B – константы, g – статистический вес данного расположения.

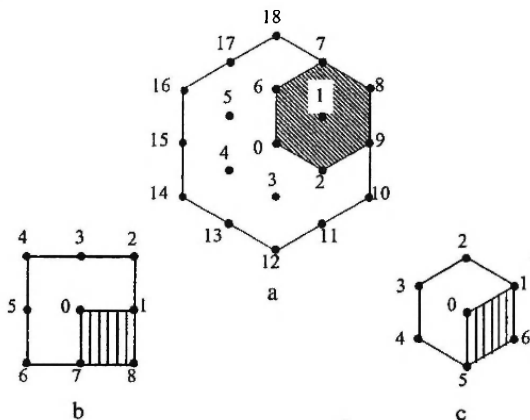


Рис. 2.11. Модель адсорбции на грани (100) кубического кристалла (b) и на грани (111) кубического гранецентрированного кристалла (a и c) для случаев адсорбции частиц на четырех центрах (b и c) и на семи центрах (a)

На основе приведенного распределения были получены уравнения изотерм адсорбции для адсорбции, протекающей по нескольким механизмам. Подробные решения даны в [3,10]. Уравнения изотерм приведены ниже. Во всех изотермах n – количество поверхностных центров, которые занимает адсорбированная молекула; z – число поверхностных центров, которые могут быть перекрыты адсорбированной молекулой при ее повороте на 360° относительно центрального (закрепленного) поверхностного центра (центр 0 на рис. 2.11),

не считая центрального центра, вокруг которого происходит вращение. Например, для a , b и c (рис. 2.11) имеем $z = 18$, 8 и 6 соответственно.

Для случая, когда на однородной поверхности каждая молекула хемосорбируется с образованием подвижных пленок на нескольких центрах без диссоциации или хемосорбируется с диссоциацией, но оба атома мигрируют, оставаясь рядом, или не мигрируют вовсе, а подвижность достигается за счет адсорбционного равновесия, т.е. реакций адсорбция/десорбция, изотерма хемосорбции имеет вид

$$P = (1/bc)[\theta / (1 - \theta)^n] [1 - (n-1)\theta / z]^{n-1} = (1/bc)f_1(\theta). \quad (2.63)$$

Здесь b – адсорбционный коэффициент; c – статистическая константа, которая зависит от z и n ; $K = 1/bc$.

Для случая хемосорбции двухатомных молекул с диссоциацией на поверхности, когда каждый из двух адатомов занимает два адсорбционных центра и адатомы мигрируют по поверхности независимо один от другого, изотерма имеет вид

$$P = K \theta^2 [1 + (z-2)\theta]^2 / (1-\theta)^4 = K f_2(\theta). \quad (2.64)$$

Проанализируем уравнение (2.63). При $n=1$ оно переходит в обычную изотерму Лэнгмюра, при этом $c = 1$. Если определить величину $1/bc$ как коэффициент пропорциональности между P и θ в области $\theta \ll 1$, то (2.63) предсказывает более быстрый дальнейший рост P с θ , чем изотерма Лэнгмюра. Например, при $n = 7$ и $z = 18$ (при хемосорбции бензола на грани (111) кубической гранецентрированной решетки) и при $\theta = 0.5$, согласно уравнению Лэнгмюра $P = 1/bc$, а по уравнению (2.63) $P = 10,7/bc$.

Чтобы проанализировать наличие соответствия между уравнением (2.63) и значениями равновесного давления, измеренными при разных значениях θ , нужно сделать предположение о возможных значениях n и затем при каждом из предполагаемых значений n и при значениях z , отвечающих разным граням кристалла, подсчитанным в соответствии с рис. 2.11, рассчитать значения $f_1(\theta)$ и отложить их на графике против соответствующих значений равновесного давления. В случае если зависимость выполняется, прямая должна пройти через начало координат, причем угловой коэффициент будет равен $1/bc$.

Проанализируем теперь уравнение (2.64). Чтобы сопоставить это уравнение с экспериментальными данными, следует задаться возможными значениями z , рассчитать $f_2(\theta)$ при разных значениях z и далее действовать, как описано выше применительно к уравнению (2.63).

Если заранее механизм хемосорбции не известен, то есть смысл сверить экспериментальные данные сначала с одной, а потом с другой из рассматриваемых изотерм (2.63) и (2.64).

Интересно сопоставить уравнения (2.63) и (2.64) с уравнением логарифмической изотермы. Для этого следует рассчитать при наперед заданных значениях z и n для разных значений θ соответствующие им значения $f_2(\theta)$ или $f_1(\theta)$ и затем нанести рассчитанные значения на график в координатах $f(\theta)$ против θ . Затем на тот же график следует нанести какие-то экспериментальные данные, которые, как заранее установлено, отвечают логарифмической изотерме, совместив при этом точки двух изотерм, отвечающие значениям $\theta = 0.5$ (важно одну точку изотерм на графике совместить, и лучше всего, если эта точка будет посередине покрытий, т.е. при $\theta = 0.5$). Именно такой прием использован в работе [10]. Оказалось, что как выше, так и ниже значения $\theta = 0.5$ кривые, одна из которых отвечает уравнению (2.64) для диссоциативной адсорбции с образованием двух независимых гантелей (в этом случае на разных гранях кристалла может быть для каждой гантели $n = 2,4$ или 6), а другая – экспериментальным данным, ранее описанным логарифмической изотермой, совпадают в пределах возможной неточности экспериментальных данных. Это означает, что описание каких-либо экспериментальных данных логарифмической изотермой ни в коем случае не говорит о том, что основной принцип, положенный в ее основу, т.е. неоднородность поверхностей, действительно имеет место. (Нужно помнить, что выводы как логарифмической изотермы, так и изотермы для многоцентровой хемосорбции сами по себе являются приближенными [10]).

Чтобы определить, описываются ли опытные данные изотермой (2.63), можно использовать следующую методику. Сначала по опытными данным для условий $\theta \ll 1$ определяют $1/bc$ как коэффициент пропорциональности между P и θ (в области Генри все изотермы отвечают пропорциональности этих величин). Затем для предпола-

гаемого значения n и для значений z , соответствующих случаям наличия четырех или шести ближайших соседей у каждого поверхностного атома адсорбента (наиболее частые случаи для кристаллических тел) строят в координатах $\theta - P$ теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (2.63). Затем на этот график наносят точки, соответствующие результатам опытов, и сравнивают их расположение с расположением теоретических кривых.

Аналогичным образом можно проверить возможность описания опытных данных изотермой (2.64), но при этом принимают $n = 4$.

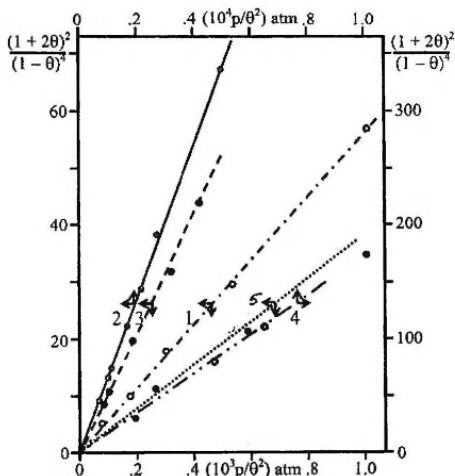


Рис. 2.12. Изотермы хемосорбции азота на $\text{Fe/K}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$ катализаторе: эксперименты (точки) – из диссертации А.Е. Романушкиной (НИФХИ им Л.Я. Карпова, 1950), прямые – по уравнению $P = \theta^2 (1 + 2\theta)^2 / K (1 - \theta)^4$, отвечающему диссоциативной адсорбции азота, когда каждый атом занимает два адсорбционных центра на однородной поверхности [Ostrovskii V. Dokl. Phys. Chem. 1989. № 307. P. 1165]. Цифры на рисунке отвечают номерам изотерм в диссертации

На рис. 2.12 показано сопоставление изотерм с экспериментальными данными, полученными в работе Романушкиной и описанными там логарифмической изотермой. Приведенный рисунок показывает, что эти данные вполне могут быть описаны изотермами, выведенными для однородной поверхности.

Изотерма Фрейндлиха

С именем Фрейндлиха связано эмпирическое и наиболее раннее уравнение изотермы адсорбции

$$\theta = \beta \cdot P^{1/n}, \quad (2.65)$$

где $n > 1$, а параметры n и β обычно уменьшаются с повышением температуры. Константа β обычно колеблется в широких пределах. Физический смысл становится ясным, если принять $P=1$, тогда β представляет собой величину степени покрытия при равновесном

давлении, равном единице. Показатель $\frac{1}{n}$ характеризует степень

приближения изотермы к прямой. Коэффициенты уравнения Фрейндлиха легко найти графически по изотерме, построенной в логарифмических координатах $\lg \theta - \lg P$:

$$\lg \theta = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg P. \quad (2.66)$$

Отрезок, отсекаемый прямой на оси координат, будет представлять $\lg \beta$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс — $\frac{1}{n}$.

Для описания изотермы I типа с помощью уравнения Фрейндлиха, которое представляет собой уравнение параболы, необходимо

принять при малых давлениях коэффициент $\frac{1}{n} = 1$, а при больших —

равным нулю. Таким образом, константа $\frac{1}{n}$ должна по существу являться функцией P .

Долгое время уравнение Фрейндлиха считалось эмпирической формулой, описывающей некоторые изотермы адсорбции. Анализ

зависимости, ведущей к степенной изотерме Фрейндлиха, был впервые дан Зельдовичем [16]. Он, используя представления о биографической неоднородности поверхности, о которых мы говорили выше, доказал, что если поверхность экспоненциально неоднородна по теплотам адсорбции, то изотерма адсорбции на такой поверхности в некоторой области покрытий поверхности адсорбатом будет описываться экспоненциальной функцией с прежней оговоркой об энтропии адсорбции. Вывод уравнения Фрейндлиха, данный Зельдовичем, сводится к следующему.

Поверхностные центры разбиваются на несколько типов, каждый из которых характеризуется определенной теплотой адсорбции и выполнением модели Лэнгмюра:

$$\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} = b P_i; b = b_0 \cdot e^{q_i/RT}. \quad (2.67)$$

Учитывая это, можно записать:

$$\theta_i = \frac{b_0 \cdot e^{q_i/RT} \cdot P}{1 + b_0 \cdot e^{q_i/RT} \cdot P}. \quad (2.68)$$

Если на поверхности имеется N_i центров, которые определяются уравнением (2.68), то общая степень заполнения θ будет представлена, как

$$\theta = \frac{\sum N_i \theta_i}{\sum N_i}. \quad (2.69)$$

Большое число центров на поверхности позволяет суммирование заменить интегрированием

$$\theta = \frac{\int_0^\infty \left[\varphi(q) \cdot b_0 \cdot e^{q/RT} \cdot \frac{P}{1 + b_0 \cdot e^{q/RT}} \right] dq}{\int_0^\infty \varphi(q) dq}, \quad (2.70)$$

где $\varphi(q)$ – некоторая функция q . Именно здесь Зельдович сделал основное допущение о том, что доля участков с определенной теплотой адсорбции экспоненциально уменьшается с ростом теплоты адсорбции, т.е. функция распределения имеет вид

$$\varphi(q) = C \cdot e^{-q/C_1}; q_\theta = q_0 - C \ln \theta. \quad (2.71)$$

Для области давлений, при которых заполнение участков с минимальной теплотой адсорбции невелико, решение уравнения (2.70) дает выражение, тождественное уравнению Фрейндлиха

$$\ln \theta = \frac{RT}{q_0} \ln P + \text{const} \quad (2.72)$$

или

$$\theta = \beta \cdot P^{\frac{1}{n}}. \quad (2.73)$$

Уравнение Фрейндлиха можно вывести и термодинамическим путем. Это было сделано Ридилом [12] на основании уравнения изотермы Гиббса при условии, что изменение свободной поверхностной энергии при адсорбции газа dF пропорционально изменению объема dV адсорбированного газа и абсолютной температуре:

$$dF = -nRTdV, \quad (2.74)$$

где n – константа. Интегрирование этого уравнения приводит к

$$\frac{F}{V} = nRT. \quad (2.75)$$

Если V – число молекул, адсорбированных на 1 см^2 поверхности, то оно равно $\frac{1}{A}$, где A – площадь, приходящаяся на адсорбированную молекулу, и уравнение (2.75) принимает вид

$$F \cdot A = nRT. \quad (2.76)$$

Это уравнение аналогично уравнению состояния для идеального газа в трехмерном пространстве. Подставляя величину dF из уравнения (2.74) в уравнение адсорбции Гиббса

$$V = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{dF}{d \ln P}, \quad (2.77)$$

получаем выражение

$$V = n \frac{dV}{d \ln P}, \quad (2.78)$$

которое при интегрировании дает

$$V = \beta \cdot P^{\frac{1}{n}}, \quad (2.79)$$

где β – константа.

Однако допущение, содержащееся в уравнении (2.74), является довольно сомнительным, т.к. силы, обуславливающие расширение идеального газа, и силы, обуславливающие хемосорбцию, имеют разную природу. Некоторые адсорбционные системы подчиняются этому уравнению, но константа n обычно превышает единицу только тогда, когда при адсорбции происходит диссоциация; при этом n примерно равно числу радикалов, образующихся из каждой молекулы адсорбируемого вещества. Однако такое объяснение неприменимо к системам, подчиняющимся уравнению Фрейндлиха, но для которых n достигает 10 или 15 при адсорбции небольших молекул.

Таким образом, одной из двух функций, логарифмической или экспоненциальной в их простой форме, можно описать практически любую непрерывную функциональную зависимость, производная от которой не меняет свой знак. Однако возможность описать какую-либо зависимость одной из этих функций ни в коем случае не достаточна для суждения о механизме явления, описываемого рассматриваемыми функциями, если константы, определяющие вид функциональной зависимости, не определены из независимых экспериментов.

В заключение раздела необходимо отметить, что кроме описанных уравнений имеются еще и другие, выведенные для описания изотерм первого типа, мономолекулярной адсорбции. К ним относятся изотермы Фаулера – Гуггенгейма, Киселева, Гельфанда – Фриша – Лебовица и другие. Здесь они не рассматриваются, но обратим внимание на следующее. Уравнения изотерм существенны для трех целей: как способ описания явления и дальнейшего использования этого описания для практических целей – расчета адсорберов,

теплот адиабатического разогрева, количеств требуемого адсорбента для каких-то целей, вычисления температурных границ для выполнения определенных адсорбционных задач и пр., как средство понимания природы процесса и как промежуточное средство для решения более сложных, чем адсорбция, задач (например, связанных с катализом). Для выполнения этих задач важны три фактора: простота уравнения (чем проще уравнение, тем однозначнее можно решать задачи, для которых уравнения предназначены, и анализировать результаты) и опора уравнения на какие-то точно выявленные и хорошо ограниченные явления. Что касается хемосорбции, то настоящие равновесия можно измерить на практике далеко не всегда, поэтому прежде чем описывать результаты изотермами, нужно выбрать подходящие температуры, доказать обратимость (десорбционными опытами), отсутствие побочных явлений (часто имеют в системе ловушку и туда что-то десорбируется с образца, что не анализируется) и отсутствие диффузии внутрь образца и обратно. Только после всего этого есть смысл применять изотермы, иначе все выводы могут оказаться некорректными.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Langmuir I.* // J. Am. Chem. Soc. 1906. Vol. 38. P. 2221.
2. *Langmuir I.* // J. Am. Chem. Soc. 1918. Vol. 40. P. 1361.
3. *Островский В.Е.* Развитие методов описания изотерм адсорбции в рамках основных постулатов теории Лэнгмюра // Успехи химии. 1976. Т. XLV, вып. 5. С. 849.
4. *Межфазовая граница – газ – твёрдое тело* / Под ред. А. Флада. М., 1970.
5. *Emmett P.H., Brunauer S.* // J. Am. Chem. Soc. 1934. Vol. 56. P. 35.
6. *Chanderna A.W.* // J. Vac. Sci. Technol. 1977. № 14. P. 408.
7. *Ostrovskii V.E., Igranova E.G.* Kinet. Katal. 1978. Vol. 19. P. 681; 1979. Vol. 20. P. 966.
8. *Ostrovskii V.E.* Paradox of Heterogeneous Catalysis: Paradox or Regularity // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43. P. 3113.
9. *Островский В.Е., Темкин М.И.* // Кинет. и катал. 1971. № 12. С. 1070.
10. *Островский В.Е.* // ДАН СССР. 1989. Т. 307. С. 1165.
11. *Frumkin A.N., Shlygin A.I.* // Doklady AN SSSR. 1934. Vol. 2. P. 176.
12. *Тёмкин М.И.* // Ж. физ. химии. 1941. Т. 15. С. 296.
13. *Треппел Б.* Хемосорбция. М.: ИЛ, 1958.
14. *Ostrovskii V.E.* // Journal of Natural Gas Chemistry. 2004. Vol. 13. P. 123.
15. *Bethe H.A.* // Proc. Roy. Soc. 1935. A150. P. 552.
16. *Куперман С.Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964.

17. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002.

18. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.

ПРИМЕРЫ И ЗАДАНИЯ

Пример

В табл. 1 приведены результаты экспериментальных исследований адсорбции СО на слюде при 90 К. Проверить, описываются ли эти экспериментальные данные уравнением Лэнгмюра (2.20). Рассчитать постоянные уравнения Лэнгмюра. Проверить уравнения Тёмкина, Фрейндлиха и уравнение Лэнгмюра (2.58) для данной адсорбционной системы.

Таблица 1

$P \cdot 10^2$, мм рт. ст.	$a \cdot 10^3$, ммоль/г	P/a	$P \cdot 10^2$, мм рт. ст.	$a \cdot 10^3$, ммоль/г	P/a
1.23	2.39	5.16	45.3	7.27	62.3
1.97	3.88	5.08	54.5	7.50	72.7
5.66	4.68	12.09	71.3	7.49	95.2
7.56	5.31	14.24	79.1	7.94	99.6
10.5	5.73	18.32	105.9	8.16	129.8
22.8	6.34	35.90			

Решение

1. По экспериментальным данным табл. 1 строим изотерму адсорбции в координатах $a - P$ (рис. 2.13)

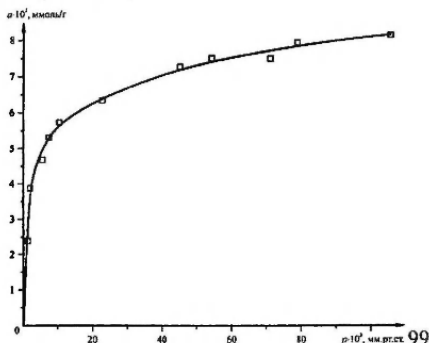


Рис. 2.13. Изотерма адсорбции оксида углерода (2) на слюде при 90 К

Для проверки, описывается ли данная изотерма уравнением Лэнгмюра (2.20)

$$a = a_m \frac{bP}{1 + bP},$$

необходимо использовать линейную формулу уравнения Лэнгмюра (2.38)

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{P}{a_m},$$

произвести построение экспериментальных данных в координатах $P/a - P$, предварительно рассчитав величину P/a . (В данном примере она представлена в табл. 1). Из рис. 2.14, графически определяем тангенс угла наклона прямой и отрезок, отсекаемый прямой на оси абсцисс, для нахождения констант уравнения Лэнгмюра по формулам (2.39)

$$od = \frac{1}{a_m b}; \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{a_m}.$$

$$\text{Расчет показывает, что } \operatorname{tg} \alpha = \frac{(20-5)}{(14-1.2) \cdot 10^{-2}} = 117,$$

$$\text{тогда } a_m = \frac{1}{117} = 8.5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}.$$

Отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, как следует из графика, равен 3. Тогда запишем

$$3.3 = \frac{1}{a_m \cdot b}; \quad b = \frac{1}{3.3 \cdot 8.5 \cdot 10^{-3}} = 35.6.$$

Как следует из рис. 2.13 и 2.14, данные по адсорбции СО на слюде описываются уравнением изотермы Лэнгмюра. Однако интересно посмотреть применение других уравнений, рассмотренных в данном семинаре, к указанным экспериментальным данным. Для этого внесем необходимые данные в табл. 2 и сделаем построение в координатах $(\ln a - \ln P) - P$ — уравнения (2.65) и (2.66); в координатах $(a -$

$\ln P$) – уравнение (2.55) и в координатах $(\frac{\sqrt{P}}{a} - \sqrt{P})$ – уравнения (2.58), (2.59).

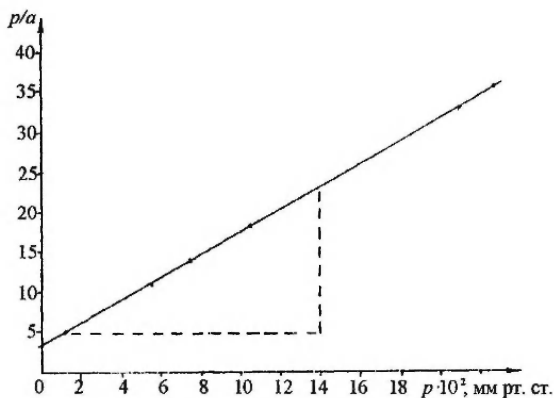


Рис. 2.14. Изотерма адсорбции оксида углерода (2) на слюде при 90 К в координатах $P/a - P$

Таблица 2

$P \cdot 10^2$, мм рт. ст.	$a \cdot 10^3$, ммоль/г	P/a	$\ln P$	$\ln a$	$P^{1/2}$	$(P^{1/2})/a$
1.23	2.39	5.16	-4.40	-6.04	0.11	46.03
1.97	3.88	5.08	-3.93	-5.55	0.14	36.08
5.66	4.68	12.09	-2.87	-5.36	0.24	51.28
7.56	5.31	14.24	-2.58	-5.24	0.27	50.84
10.5	5.73	18.32	-2.25	-5.16	0.32	55.85
22.8	6.34	35.90	-1.48	-5.06	0.48	75.71
45.3	7.27	62.3	-0.79	-4.92	0.67	92.16
54.5	7.50	72.7	-0.61	-4.89	0.74	98.67
71.3	7.49	95.2	-0.34	-4.89	0.84	112.15
79.1	7.94	99.6	-0.23	-4.84	0.89	112.09
105.9	8.16	129.8	0.057	-4.81	1.03	126.23

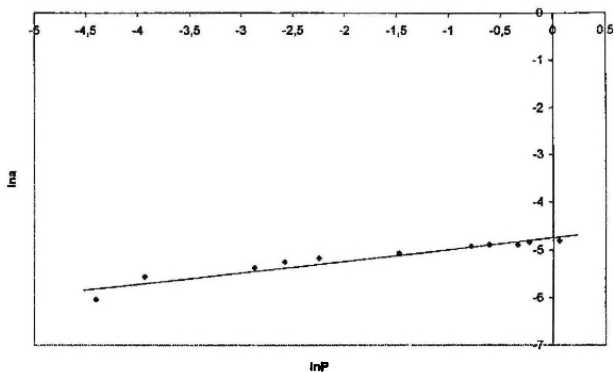


Рис. 2.15. Изотерма адсорбции оксида углерода (2) на слюде при 90 К в координатах $\ln a - \ln P$

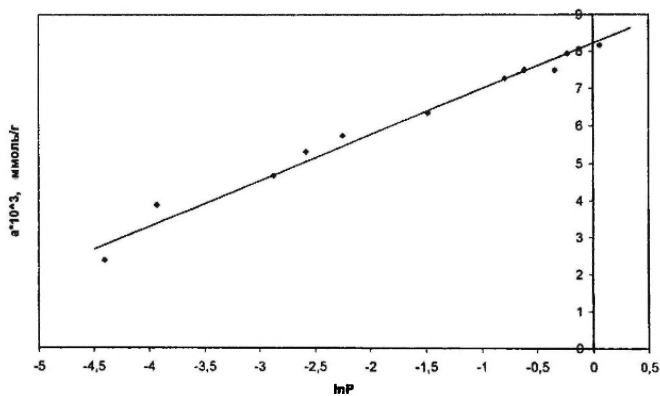


Рис. 2.16. Изотерма адсорбции оксида углерода (2) на слюде при 90 К в координатах $a - \ln P$

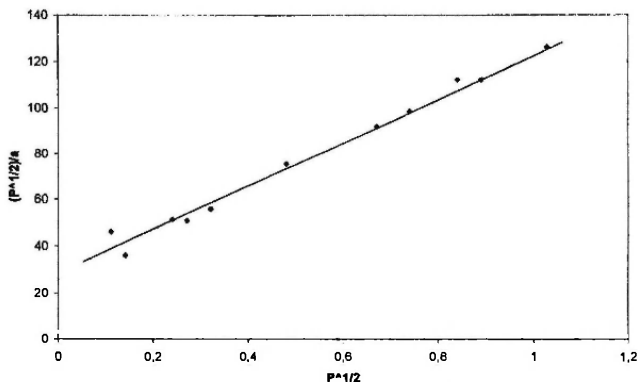


Рис. 2.17. Изотерма адсорбции оксида углерода (2) на слюде при 90 К в координатах $\frac{\sqrt{P}}{a} - \sqrt{P}$

Как видно из полученных зависимостей, адсорбционная система СО/слюда лучше всего описывается уравнением изотермы Лэнгмюра (2.20). Для более корректного заключения необходимо рассчитать коэффициенты корреляции прямых, а также иметь (на что указывалось в теории к семинару) сведения о теплотах и энергиях активации адсорбции.

Задание 1

Имеются следующие данные по адсорбции СО на древесном угле при 270 К:

P , мм рт. ст.	100	200	300	400	500	600	700
V , см ³	10.2	18.6	25.5	31.4	36.9	41.6	46.1

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям изотерм мономолекулярной адсорбции? Рассчитать постоянные уравнения, которыми описывается данная изотерма.

Задание 2

В результате изучения адсорбции азота на активированном угле при -78.5°C были получены следующие экспериментальные данные:

P , мм рт. ст.	14	46	135	253	518
V , см ³ /г	5.06	14.27	23.61	32.56	40.83

Проверить, какому уравнению – Лэнгмюра, Тёмкина или Фрейндлиха – подчиняются экспериментальные данные, и рассчитать постоянные уравнения.

Задание 3

Рассчитать постоянные уравнения Лэнгмюра адсорбции аргона на угле при -78.5°C , если известны следующие данные:

P , мм рт. ст.	19	24	54.2	98.4	129	218	295
V , см ³ /г	3.77	5.09	10.02	15.56	18.81	24.84	28.14

Проверить, описываются ли эти экспериментальные данные уравнениями Тёмкина, Фрейндлиха.

Задание 4

Имеются следующие данные по адсорбции водорода на MnO при 444 К:

P , мм рт. ст.	3	22	48	77	165
V , см ³	57.1	83.3	95.0	98.1	100.9

Проверить подчиняемость этих данных уравнениям Лэнгмюра, Тёмкина, Фрейндлиха, Островского.

Найти постоянные уравнения.

Задание 5

Имеются следующие данные по адсорбции водорода на оксиде марганца при температуре 305 К:

P , мм рт. ст.	44	51	63	121	151	230	269
V , см ³	156.9	160.8	163.8	167.0	169.6	171.1	171.6

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям Лэнгмюра, Тёмкина и Фрейндлиха. Найти постоянные уравнения.

Задание 6

Даны экспериментальные результаты изучения хемосорбции водорода на медном порошке при температуре 25°C :

P , мм рт. ст.	0.105	0.170	0.295	0.325	0.540	0.890	1.065	1.765	2.15
V , см ³	0.239	0.464	0.564	0.559	0.659	0.761	0.800	0.941	0.995
P , мм рт. ст.	3.62	4.51	7.45	9.58	20.48				
V , см ³	1.121	1.160	1.281	1.300	1.471				

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям Лэнгмюра, Тёмкина, Фрейндлиха. Найти константы уравнения.

Задание 7

Имеются следующие данные по адсорбции СО на древесном угле при 270 К:

P мм рт.ст.	100	200	300	400	500	600	700
V , см ³	10.2	18.6	25.5	31.4	36.9	41.6	46.1

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям Лэнгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина, Островского.

Задание 8

Экспериментальные данные по адсорбции азота на железе (получены Эмметом и Брунауэром) при температуре 396 °С.

№ п/п	P , мм рт. ст.	V , см ³	$\lg P$	$\lg V$	P/V
1	25	2.83	1.397	0.451	3.0976
2	53	3.22	1.724	0.507	3.4000
3	150	3.69	2.176	0.567	3.8380
4	397	4.14	2.598	0.617	4.2110
5	768	4.55	2.885	0.658	4.3850

Проверить, какому уравнению изотермы мономолекулярной адсорбции подчиняются эти данные.

Задание 9

Имеются следующие данные по адсорбции водорода на MnO/Cr_2O_3 при температурах 305 и 444 К:

$T = 305 \text{ К}$		$T = 444 \text{ К}$	
Давление, мм рт. ст.	Величина адсорбции, см ³	Давление, мм рт. ст.	Величина адсорбции, см ³
44	156,9	3	57,1
51	160,8	22	83,3
63	163,6	48	95,0
121	167,0	77	98,1
151	169,6	165	100,9
230	171,1		
269	171,6		

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям Лэнгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина.

Найти коэффициенты уравнения.

Задание 10

Экспериментальные данные по хемосорбции водорода на медном порошке при 25 °С:

№ п/п	P , мм рт. ст.	Величина адсорбции V , см ³	$\ln p$	$\ln V$	P/V
1	0.105	0.239	-1.254	-1.431	0.439
2	0.170	0.464	-1.172	-0.768	0.366
3	0.295	0.564	-1.221	-0.573	0.523
4	0.325	0.559	-1.124	-0.583	0.581
5	0.540	0.659	-0.616	-0.417	0.819
6	0.890	0.761	-0.166	-0.273	1.169
7	1.065	0.800	0.063	-2.223	1.331
8	1.765	0.941	0.568	-0.061	1.876
9	2.150	0.995	0.765	-0.005	2.161
10	3.620	1.121	1.286	0.114	3.229
11	4.510	1.160	1.506	0.148	3.888
12	7.450	1.281	2.008	0.048	5.816
13	9.580	1.300	2.800	0.262	7.369
14	20.480	1.471	3.019	0.386	13.922

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям Лэнгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина.

Задание 11

Имеются следующие данные по адсорбции фреона на Al_2O_3 для хроматографии ($Al_2O_3 - I$):

Оксид	$P_{\text{давл}} \cdot 10^2$, мм рт. ст.	$\alpha \cdot 10^6$, моль/м ²
$Al_2O_3 - I$	0.37	0.30
	0.58	0.48
	0.78	0.69
	0.98	0.80
	1.81	1.52
	2.69	2.05
	3.56	2.34

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям Генри, Лэнгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина.

Задание 12

Имеются следующие данные по адсорбции фреона на оксиде алюминия состава 98% Al_2O_3 ; 2% С ($Al_2O_3 - II$):

Оксид	$P_{\text{равн}} \cdot 10^2$, мм рт. ст.	$\alpha \cdot 10^6$, моль/м ²
Al ₂ O ₃ – II	0.41	0.42
	0.60	0.61
	0.81	0.81
	1.01	1.00
	1.49	1.43
	2.15	1.85
	2.87	2.17

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям Генри, Лэнгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина, Островского.

Задание 13

Имеются следующие данные по адсорбции фреона на оксиде алюминия состава 98% Al₂O₃; 2% Al (Al₂O₃ – III):

Оксид	$P_{\text{равн}} \cdot 10^2$, мм рт. ст.	$\alpha \cdot 10^6$, моль/м ²
Al ₂ O ₃ – III	0.32	0.32
	0.51	0.52
	0.90	0.88
	1.62	1.50
	2.04	1.78
	2.55	2.00
	3.20	2.18

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям Генри, Лэнгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина, Островского.

Задание 14

В таблице представлены экспериментальные данные по адсорбции фреона-22 на оксиде магния, полученного при прокалке гидроксида магния при температуре 500 °С.

Оксид	$P_{\text{равн}} \cdot 10^2$, мм рт. ст.	$\alpha \cdot 10^6$, моль/м ²
MgO – I	0.31	0.11
	0.68	2.02
	1.13	2.57
	1.76	3.09
	2.45	3.47
	3.88	3.68
	3.94	3.68

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям Генри, Лэнгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина, Островского.

Задание 15

В таблице представлены экспериментальные данные по адсорбции фреона-22 на оксиде магния, полученного при прокалке гидроксида магния при температуре 360 °С.

Оксид	$P_{\text{равн}} \cdot 10^2$, мм рт. ст.	$\alpha \cdot 10^6$, моль/м ²
MgO – II	0.42	1.09
	0.55	1.37
	0.61	1.46
	0.81	1.87
	1.09	2.38
	2.15	3.29
	3.81	3.62

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям Генри, Лэнгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина, Островского.

Задание 16

В таблице представлены экспериментальные данные по адсорбции фреона-22 на оксиде магния, полученного при прокалке гидроксида магния при температуре 500 °С.

Оксид	$P_{\text{равн}} \cdot 10^2$, мм рт. ст.	$\alpha \cdot 10^6$, моль/м ²
MgO – III	0.38	0.43
	0.50	0.66
	0.68	0.92
	0.89	1.20
	1.51	1.69
	2.87	2.13
	3.55	2.14

Проверить, подчиняются ли эти данные уравнениям Генри, Лэнгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина.

Задание 17

В таблице представлены экспериментальные данные адсорбции CH_4 на люминофоре К-67. Построить график изотермы адсорбции, $T_{\text{оп}} = 17$ °С.

№ п/п	$P_{\text{равн.}}$, мм рт. ст.	$a \cdot 10^4$, ммоль/г
1	0.027	0.13
2	0.050	0.20
3	0.075	0.40
4	0.11	0.96
5	0.23	1.33
6	0.33	1.44
7	0.43	1.49

Каким уравнением описывается изотерма?

Задание 18

В таблице представлены экспериментальные данные адсорбции CH_4 на люминофоре CdS. Построить график изотермы адсорбции, $T_{\text{оп}} = 19.5^\circ\text{C}$.

№ п/п	$P_{\text{равн.}}$, мм рт. ст.	$a \cdot 10^4$, ммоль/г
1	0.011	0.02
2	0.029	0.10
3	0.036	0.15
4	0.124	0.85
5	0.193	1.40
6	0.275	2.81
7	0.307	4.03

Каким уравнением описывается изотерма?

Задание 19

В таблице представлены экспериментальные данные адсорбции CH_4 на люминофоре К-67. Построить график изотермы адсорбции, $T_{\text{оп}} = 18^\circ\text{C}$.

№ п/п	$P_{\text{равн.}}$, мм рт. ст.	$a \cdot 10^4$, ммоль/г
1	0.015	0.04
2	0.048	0.30
3	0.118	0.62
4	0.211	1.57
5	0.329	3.17
6	0.447	3.48
7	0.486	3.19

Каким уравнением описывается изотерма?

Задание 20

В таблице представлены экспериментальные данные адсорбции ионов Zn^{2+} на люминофоре $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}\cdot\text{Ag}$. Построить график изотермы адсорбции.

№ п/п	C_p	$a \cdot 10^2$, моль/г
1	0.890	0.220
2	0.651	0.198
3	0.452	0.096
4	0.349	0.052
5	0.245	0.193

Описывается ли данная изотерма уравнением Лэнгмюра? Фрейндлиха?

Рассчитать константы уравнения.

Задание 21

В таблице представлены экспериментальные данные адсорбции ионов Be^{2+} на люминофоре $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}\cdot\text{Ag}$ при 22 °С. Построить изотерму адсорбции.

№ п/п	C_p	$a \cdot 10^4$, моль/г
1	1.21	0.39
2	0.76	0.39
3	0.53	0.35
4	0.41	0.32
5	0.26	0.24
6	0.16	0.15
7	0.10	0.05

Описывается ли данная изотерма уравнением Лэнгмюра? Фрейндлиха?

Рассчитать константы уравнения.

Задание 22

В таблице представлены экспериментальные данные адсорбции ионов $(\text{NO}_3)^{2-}$ на люминофоре $\text{ZnS}\cdot\text{CdS}\cdot\text{Ag}$ при 20 °С. Построить изотерму адсорбции.

№ п/п	C_p	$a \cdot 10^{-4}$, моль/г
1	0.101	3.8
2	0.202	17.0
3	0.282	21.8
4	0.403	28.2
5	0.685	35.0
6	1.008	39.6
7	1.130	40.3

Описывается ли данная изотерма уравнением Лэнгмюра? Фрейндлиха?

Рассчитать константы уравнения.

Задание 23

В таблице представлены экспериментальные данные адсорбции ионов NH_4^+ на люминофоре $\text{ZnS} \cdot \text{CdS} \cdot \text{Ag}$ при 23 °С. Построить график изотермы адсорбции.

№ п/п	C_p	$a \cdot 10^4$, моль/г
1	0.193	—
2	0.192	0.4
3	0.191	0.7
4	0.190	1.2
5	0.186	3.1
6	0.183	5.0
7	0.176	7.2

Описывается ли данная изотерма уравнением Лэнгмюра? Фрейндлиха? Рассчитать константы уравнения.

Задание 24

Рассчитать постоянные уравнения Лэнгмюра адсорбции аргона на угле при -78.5 °С, если известны следующие данные:

P , мм рт. ст.... 19 24 54.2 98.4 129 218 295

V , см³/г..... 3.77 5.09 10.02 15.56 18.81 24.84 28.14

Проверить, описываются ли эти экспериментальные данные уравнениями Тёмкина, Фрейндлиха, Лэнгмюра?

Задание 25

Используя эмпирическое уравнение адсорбции $\theta = \beta \cdot p^{1/n}$ с константами $\beta = 0.023$, $1/n = 0.4$, построить изотерму адсорбции CO_2 на

активированном угле при температуре 313 К в интервале давлений от 300 до 4000 Па.

Задание 26

Каждый 1 м² слюды адсорбирует определенное количество фосгена при температуре 273 К. Результаты приведены ниже:

P , Па	0.37	0.91	1.58	3.15	7.53
θ , мг/м ²	0.123	0.197	0.258	0.327	0.366

Найти константы уравнения Лэнгмюра и адсорбцию газа при давлении 5 Па.

СЕМИНАР 5. Кинетика адсорбции. Методы расчета энергии активации адсорбции

Скорость адсорбции и десорбции в модели Лэнгмюра

В рамках наиболее распространенной модели Лэнгмюра кинетика адсорбции представляется таким образом: если N^* – число активных центров адсорбции на поверхности, N – число адсорбированных молекул, то скорость адсорбции описывается выражением

$$\frac{dN}{dt} = \alpha \cdot P(N^* - N) - \beta N = v_a - v_d, \quad (2.80)$$

где $\alpha = \rho \cdot S / \sqrt{2\pi m k T}$; $\beta = \nu \cdot e^{-q/RT}$.

Первый член уравнения (2.80) представляет собой число молекул, приходящих из газовой фазы за 1 с на 1 см² поверхности (скорость адсорбции v_a), а второй член выражает число молекул, уходящих с поверхности в газовую фазу с той же площади и за тот же промежуток времени (скорость десорбции v_d); m – масса адсорбированной молекулы, S – ее эффективная площадь; ρ – вероятность того, что газовая молекула, попавшая из газа на адсорбционный центр поверхности, окажется закрепленной на нем; ν – вероятность десорбции для адсорбированной молекулы, отнесенная к единице времени; величина $\frac{1}{\beta} = \tau$ – время жизни газовой молекулы в адсор-

бированном состоянии; q – энергия связи адсорбированной частицы с адсорбционным центром (дифференциальная теплота адсорбции).

Уравнение (2.80) может быть записано через степень заполнения в форме

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot P(1 - \theta) - k_d \cdot \theta, \quad (2.81)$$

где $k_a = k_a^0 \cdot e^{-E_a/RT}$, а $k_d = k_d^0 \cdot e^{-E_d/RT}$.

k_a и k_d – константы скорости адсорбции и десорбции;

E_a и E_d – энергии активации адсорбции и десорбции.

Интегрируя первоначальное уравнение (2.80) при начальных условиях $N = 0$; $t = 0$, получаем

$$N(t) = \frac{N^*}{1 - \frac{\alpha}{P}} \left(1 - e^{-\left(1 - \frac{\alpha}{P}\right) P t} \right). \quad (2.82)$$

При достаточно малых t $N \ll N^*$, и тогда

$$\frac{dN}{dt} = \alpha \cdot N^* \cdot P \quad \text{или} \quad \frac{d\theta}{dt} = \alpha P. \quad (2.83)$$

Для однородной поверхности скорость хемосорбции и десорбции может быть записана также в виде уравнений:

$$v_a = k_a^0 \cdot n_a \cdot S \cdot (1 - \theta) \cdot P \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (2.84)$$

$$v_d = k_d^0 \cdot n^x \cdot S \cdot \theta \cdot e^{-E_d/RT}, \quad (2.85)$$

где n_a – число центров на 1 м^2 (при адсорбции атомов на чистой поверхности металлов $n_a \sim 10^{19} \text{ м}^{-2}$); S – удельная поверхность; X – 1 или 2 – порядок адсорбции.

Такая кинетика часто наблюдается в действительности, но далеко не всегда.

Скорость многоцентровой адсорбции

Рассмотрение, приведенное выше, относится к адсорбции без диссоциации и в случае, когда адсорбирующаяся молекула занимает

один поверхностный центр. Между тем в большинстве систем, в которых происходит хемосорбция, адсорбирующаяся молекула занимает более одного поверхностного центра или диссоциирует на атомы, каждый из которых занимает один, два, а возможно, и три адсорбционных центра, если адсорбируется трехвалентный элемент. Во всех этих случаях скорость хемосорбции должна снижаться быстрее, чем пропорционально значению $(1 - \theta)$, т.к. для хемосорбции необходим не один адсорбционный центр, а нужно, чтобы рядом с ним на нужных местах оказались необходимые дополнительные свободные центры. Вероятность того, что существует один свободный центр пропорциональна значению $(1 - \theta)$. Вероятности того, что рядом есть второй, третий и т.д. свободные центры, пропорциональны каждой уже некоторым другим функциям от θ , а вероятность того, что все эти свободные центры имеются рядом на нужных местах, пропорциональна произведению вероятностей. На способ расчета этих вероятностей влияет и то, мигрируют ли адсорбированные частицы и находится ли каждая адсорбированная молекула на поверхности как единая частица или она распадается на атомы и эти атомы свободно мигрируют по поверхности. Поэтому предсказание скоростей хемосорбции реальных молекул аналитическими формулами – непростая задача и соответствующие уравнения для разных механизмов адсорбции должны существенным образом различаться. Например, скорость хемосорбции бензола, молекула которого занимает семь адсорбционных центров, и скорость диссоциативной хемосорбции водорода, каждый атом молекулы которого занимает один адсорбционный центр, неправильно было бы пытаться описать одним и тем же уравнением.

Аналитическое описание скорости многоцентральной адсорбции – старая задача. Впервые для частного случая диссоциативной адсорбции водорода, когда каждый атом занимает одно место, была решена Робертсом и Миллером [1], которые получили для скорости хемосорбции v_a следующее уравнение:

$$v_a = \alpha_0' P (1 - \theta)^2 [z / (z - \theta)], \quad (2.86)$$

где z – число поверхностных центров, которые могут быть перекрыты адсорбированной молекулой при ее повороте на 360° относительно центрального (закрепленного) поверхностного центра; α_0' – адсорбционный коэффициент.

В дальнейшем давались приближенные решения и для некоторых других частных механизмов хемосорбции, но в наиболее общей форме решение рассматриваемой задачи для различных механизмов хемосорбции было дано Островским и Тёмкиным в рамках приближения Бете в работах, цитировавшихся в предыдущем семинаре (семинар 4 [9,15]). Уравнение

$$v_a = \alpha'(n, z) \alpha_0' P(1 - \theta)^n \{z / [z - (n-1)\theta]\}^{n-1} \quad (2.87)$$

дает скорость хемосорбции для такого процесса, когда каждая адсорбированная молекула занимает на поверхности n адсорбционных центров без диссоциации или когда она диссоциирует, но оба атома мигрируют, оставаясь рядом или не мигрируют вовсе. Здесь n – количество поверхностных центров, которые занимает адсорбированная молекула; $\alpha'(n, z)$ – статистическая константа, которая зависит от n и z ; α'_0 и z имеют тот же смысл, что и в уравнении (2.86).

Уравнение (2.86) получается из (2.87), если принять $n = 2$, при этом $\alpha'(n, z) = 1$.

Для хемосорбции бензола на семи адсорбционных центрах при $n = 7$ и $z = 18$ получаем

$$v_a = \alpha' \alpha_0' P(1 - \theta)^7 \{3 / [3 - \theta]\}^6, \quad (2.88)$$

при этом $\alpha'(n, z) \approx 0.001$, т.е. наличие этого коэффициента снижает примерно в 1000 раз эффективность соударений молекул с поверхностью при хемосорбции.

Для хемосорбции кислорода, когда каждая молекула хемосорбируется так, что каждый атом занимает два адсорбционных центра на грани кристалла (111) (см. рис. 2.11 в семинаре 4), т.е. молекула в целом занимает четыре адсорбционных центра; уравнение имеет вид

$$v_a = 0.2 \alpha'_0 P(1 - \theta)^4 [2 / (2 - \theta)]^3. \quad (2.89)$$

Этим уравнением были описаны скорости хемосорбции кислорода на серебре, измеренные Добровольским [2]. (Рис. 2.18).

Скорость десорбции пропорциональна степени покрытия поверхности, если молекулы хемосорбируются без диссоциации. Однако в тех случаях, когда хемосорбция диссоциативная, а десорбция происходит в результате рекомбинации хемосорбированных атомов, это не так. В работе [3] получено в приближении Бете следующее

уравнение для скорости рекомбинативной десорбции из неподвижных пленок:

$$v_d = k_{-z} \theta \{ [1 + (z-2) \theta] / (z - \theta) \}. \quad (2.90)$$

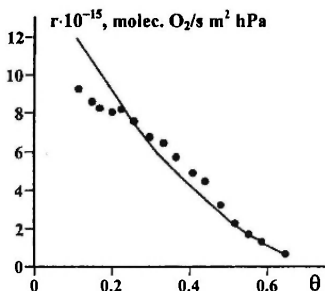


Рис. 2.18. Зависимость скорости хемосорбции кислорода на серебре от степени покрытия поверхности: кривая рассчитана по уравнению (2.89), точки – экспериментальные данные

Это уравнение предсказывает более быстрое падение v_d по мере уменьшения θ , чем уравнение

$$v_d = k_{-} \theta, \quad (2.91)$$

которое справедливо в случае отсутствия диссоциации. Например, если $z = 6$, и при изменении θ от 0.1 до 0.8 значение v_d согласно уравнению (2.90) уменьшается в 16 раз, а согласно уравнению (2.91) – лишь в 5 раз.

Это рассмотрение показывает, что быстрое падение скорости десорбции с покрытием отнюдь не обязательно связано с неоднородностью поверхности.

Уравнение Рогинского – Зельдовича

В ряде случаев кинетика адсорбции, в более или менее широкой области заполненной, описывается уравнением Рогинского – Зельдовича (при $P = \text{const}$):

$$\frac{dN}{dt} = c \cdot e^{-\gamma N}, \quad (2.92)$$

где c и γ – константы.

После интегрирования (2.92) имеем

$$N(t) = \frac{1}{\gamma} \ln \left(1 + \frac{t}{t_0} \right) \quad (2.93)$$

или через степень заполнения

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= k'_a \cdot e^{-\alpha\theta}, \\ \theta &= k \cdot \ln(t + t_0). \end{aligned} \quad (2.94)$$

Применимость уравнения Рогинского – Зельдовича к большому числу экспериментальных данных была показана рядом исследователей. В некоторых случаях (адсорбция кислорода на TiO_2 , на ZnO и др.) выполняется уравнение типа

$$\frac{dN}{dt} = c' \cdot e^{-\alpha N^2}. \quad (2.95)$$

Уравнение Зельдовича – Рогинского для условий, когда адсорбция происходит при переменном давлении [4], имеет вид

$$v_a = k_a P \exp(-g \theta). \quad (2.96)$$

Это уравнение может быть выведено, если принять, что в некоторой области изменения покрытий поверхности адсорбатом, которую называли областью средних покрытий, поверхность линейно неоднородна по теплотам адсорбции. На основании этого было принято считать, что если скорость хемосорбции какого-либо адсорбата на каком-либо адсорбенте описывается уравнением Зельдовича – Рогинского, это означает, что теплота хемосорбции данного адсорбата на данном адсорбенте меняется линейно с покрытием, т.е. поверхность данного адсорбента равномерно неоднородна.

Однако В.Е. Островский [5] показал в 1989 г., что уравнение Зельдовича – Рогинского описывает в некоторой области средних покрытий поверхности также и многоцентровую хемосорбцию на однородной поверхности, а это означает, что выполняемость этого уравнения при описании скоростей хемосорбции не может служить доказательством только неоднородности поверхности. Рассмотрим это доказательство.

Следует выяснить, одинаково или по-разному зависит от θ скорость хемосорбции, описываемая в области средних покрытий уравнением Зельдовича – Рогинского и каким-либо уравнением для скорости многоцентровой хемосорбции (аналитически эта зависимость описывается по-разному, но это еще не значит, что фактические зависимости от θ в ограниченной области изменения θ различны). Если окажется, что фактические зависимости в какой-то области покрытий одинаковы, это будет означать, что в этой области покрытий рассматриваемые функции неразличимы и что выполнимость изо-термы Зельдовича – Рогинского в этой области изменений θ не является доказательством неоднородности поверхности.

Сравнение уравнений Рогинского – Зельдовича с уравнениями хемосорбции на однородной поверхности многоатомных молекул

Уравнение Зельдовича – Рогинского можно представить в виде

$$v_a = k_a P \exp(-g \theta) \quad (2.97)$$

или после логарифмирования

$$\ln v_a = \ln(k_a P) - g \theta. \quad (2.98)$$

С этим уравнением мы будем сравнивать следующие три уравнения для скорости многоцентровой хемосорбции:

1. Уравнение для случая такой хемосорбции двухатомных молекул с диссоциацией их на поверхности, когда каждый из адатомов занимает два адсорбционных центра с образованием подвижной пленки, выведено в [5]:

$$v_a = k_a P (1 - \theta)^4 z^2 / (z - \theta)^2. \quad (2.99)$$

Здесь член, зависящий от θ ,

$$f_1(\theta) = (1 - \theta)^4 z^2 / (z - \theta)^2; \quad (2.100)$$

2. Уравнение для случая, когда хемадсорбированная молекула занимает два адсорбционных центра без диссоциации или если она диссоциирует, но оба адатома мигрируют, оставаясь рядом, или не мигрируют вовсе [6]:

$$v_a = k_a P(1 - \theta)^2 z / (z - \theta). \quad (2.101)$$

Здесь член, зависящий от θ [10],

$$f_2(\theta) = (1 - \theta)^2 z / (z - \theta). \quad (2.102)$$

3. Уравнение для диссоциативной адсорбции двухатомных молекул с образованием подвижных пленок, в которых каждый атом занимает один поверхностный центр [7],

$$v_a = k_a P (1 - \theta)^2. \quad (2.103)$$

Здесь член, зависящий от θ ,

$$f_3(\theta) = (1 - \theta)^2. \quad (2.104)$$

На рис. 2.19 показано, что в координатах θ против $\lg f_i(\theta)$ каждая из функций $f_1(0)$, $f_2(0)$ и $f_3(\theta)$ может быть аппроксимирована прямыми линиями в интервале покрытий от 0.1 до 0.5–0.6. Это означает, что все рассмотренные случаи многоцентрковой хемосорбции на однородной поверхности описываются в указанной области изменения покрытий поверхности, т.е. в области средних покрытий, изотермой Зельдовича – Рогинского.



Рис. 2.19. Скорость многоцентрковой хемосорбции на однородных поверхностях; прямые проведены по рассчитанным точкам: 1 – $f_1(\theta)$; 2 – $f_2(\theta)$; 3 – $f_3(\theta)$

Таким образом, возможность описания экспериментальных данных о скорости хемосорбции изотермой Зельдовича – Рогинского не является доказательством неоднородности поверхности. В предыдущем семинаре мы видели, что описание экспериментальных данных о равновесии хемосорбции логарифмической изотермой тоже не

является доказательством неоднородности поверхности адсорбента. Таким образом, решающими являются данные о теплотах хемосорбции, а формальные методы, основанные на подчиняемости или неподчиняемости данных о равновесиях или скоростях процессов формальным уравнениям, не могут рассматриваться в качестве доказательств при решении вопроса о том, однородна или неоднородна поверхность.

Уравнения для скорости адсорбции и десорбции Бэнхема – Барта, Квана

Кроме рассмотренных, известно множество других формальных уравнений, предложенных для описания скоростей хемосорбции. Так, во многих случаях кинетика адсорбции в области не слишком больших заполнений удовлетворяет так называемому закону Бэнхема:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a^n \cdot P \cdot \theta^{-an} \quad (2.105)$$

или в интегральной форме

$$\theta = c \cdot t^{\frac{1}{n}}. \quad (2.106)$$

Последнее уравнение носит название уравнения Бэнхема – Барта.

Скорость десорбции для однородных поверхностей выражается уравнением Лэнгмюра

$$v_d = k_d \cdot \theta, \quad (2.107)$$

где $k_d = k_d^0 \cdot e^{-E_d/RT}$.

Для кинетики десорбции в области средних заполнений Лэнгмюр предложил уравнение на неоднородной поверхности

$$v_d = k_d \cdot e^{\beta\theta}, \quad (2.108)$$

где k_d, β – постоянные.

Существует еще уравнение Квана для скорости десорбции с экспоненциально неоднородной поверхностью:

$$v_d = k_d^n \cdot \theta^{\beta n}, \quad (2.109)$$

где k_d^n, β, n – постоянные.

Методы расчета энергии активации адсорбции и десорбции

Энергию активации адсорбции рассчитывают по уравнению, аналогичному уравнению Аррениуса:

$$k_a = k_a^0 \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (2.110)$$

где k_a – константа скорости адсорбции; E_a – энергия активации адсорбции; k_a^0 – предэкспоненциальный множитель.

После логарифмирования уравнения (2.110) получаем уравнение прямой

$$\ln k_a = \ln k_a^0 - \frac{E_a}{RT}. \quad (2.111)$$

Построение экспериментальных данных в координатах $\ln k_a - \frac{1}{T}$ позволяет рассчитать E_a . Аналогичным путем рассчитывают энергию активации десорбции.

В небольшом интервале температур, считая энергию активации постоянной, можно, проинтегрировав уравнение

$$\frac{d \ln k_a}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad d \ln k_a = \frac{E_a}{RT^2} dT, \quad (2.112)$$

определить энергию активации из уравнения

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}, \quad (2.113)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости адсорбции, соответствующие температурам T_1 и T_2 .

В [8] изложен приближенный метод Рогинского – «метод контролирующей полосы» для расчета энергии активации адсорбции. В 60–80-е годы он довольно широко использовался.

Суть метода заключается в том, что по форме изотермы адсорбции можно заключить о характере распределения теплот адсорбции. и наоборот, зная функцию распределения, можно вывести соответствующее уравнение изотермы адсорбции. Рогинским был предложен приближенный общий метод выявления связи между функциями

ми распределения теплот адсорбции и уравнениями изотерм адсорбции, названной им методом «контролирующей полосы». Метод применим к поверхности с большим различием теплот адсорбции, т.е. со значительной неоднородностью. В этом случае участки с большими значениями теплот адсорбции, при определенном давлении P_1 , будут практически полностью покрыты адсорбированным веществом, а участки с малыми значениями теплот адсорбции останутся свободными. Промежуточные значения степени заполнения отдельных участков соответствуют некоторому интервалу изменения q . Области полного заполнения и свободной части поверхности разделяются областью, отвечающей участкам со средними степенями заполнения, которая была названа Рогинским «контролирующей полосой». Значению $\theta = 0.5$ отвечает точка перегиба кривой заполнения в области «контролирующей полосы», а уравнение Лэнгмюра имеет вид

$$\frac{b_0 \exp\left(\frac{q_{0.5}}{RT}\right) \cdot P_1}{1 + b_0 \exp\left(\frac{q_{0.5}}{RT}\right) \cdot P_1} = 0.5, \quad (2.114)$$

из которого следует

$$q_{0.5}^{P_1} = -RT \ln(b_0 \cdot P_1). \quad (2.115)$$

При повышении давления до P_2 кривая степеней заполнения сместится влево и половинной степенью покрытия будет отвечать меньшая теплота.

$$q_{0.5}^{P_2} = -RT \ln(b_0 \cdot P_2). \quad (2.116)$$

Форма кривой при этом не изменяется, кривая только сдвигается, так как достижение при новом давлении той же величины θ_s происходит для всех θ_s при одинаковом изменении q , а именно:

$$q_2 - q_1 = RT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right). \quad (2.117)$$

Точно так же из зависимости неравновесной степени покрытия от времени можно найти функцию распределения энергии активации E_s адсорбции по поверхности или по известной функции распределения установить вид кинетического уравнения адсорбции.

В зависимости от величины энергии активации адсорбции на различных участках меняется время достижения определенной сте-

пени покрытия. Исходя из уравнения скорости адсорбции на определенном типе участков

$$\begin{aligned}\frac{d\theta_s}{dt} &= k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a^s}{RT}\right) \cdot (1 - \theta_s) \cdot P, \\ \ln \frac{1}{1 - \theta} &= k_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a^s}{RT}\right) \cdot P \cdot \tau.\end{aligned}\quad (2.118)$$

Это справедливо в условиях, когда скоростью десорбции можно пренебречь.

При определенном времени адсорбции τ_1 участки с малой величиной энергии активации будут покрыты почти полностью, а участки с большой энергией активации останутся почти свободными. Область переменного покрытия и образует «контролирующую полосу». При увеличении времени адсорбции до τ_2 «контролирующая полоса» сместится вправо на величину, отвечающую изменению энергии активации:

$$\Delta E = RT \ln \tau_2 / \tau_1. \quad (2.119)$$

Энергию активации адсорбции в этом случае можно рассчитать по уравнению

$$E = RT \ln(k_0 \cdot \tau). \quad (2.120)$$

Для расчета по этой формуле необходимо построить кинетические кривые в координатах для двух температур T_1 и T_2 :

- величина адсорбции a – время τ : $a = f(\tau)$;
- величина адсорбции $a - \ln \tau$: $a = f(\ln \tau)$; линейность этих зависимостей предполагает равномерно-неоднородный характер поверхности адсорбентов;
- величина адсорбции $a - RT \ln \tau$: $a = f(RT \ln \tau)$; в соответствии с уравнением (2.119) прямые в этих координатах для температур T_1 и T_2 должны быть параллельными.

Так как предполагается, что энергия активации не зависит от температуры, то для T_1 и T_2 уравнение (2.120) запишется

$$E_1 = E_2 = RT_1 \ln(\tau_1 \cdot k_0) = RT_2 \ln(\tau_2 \cdot k_0). \quad (2.121)$$

Из этого соотношения и используя построенные графики зависимости $(a - RT \ln \tau)$, можно найти $\ln k_0$:

$$\ln k_0 = \frac{RT_2 \ln \tau_2 - RT_1 \ln \tau_1}{RT_1 - RT_2}. \quad (2.122)$$

Тогда энергия активации для данной величины адсорбции находится по формулам с использованием все тех же графических зависимостей $(a - RT \ln \tau)$

$$E_1 = RT_1 \ln \tau_1 + RT_1 \ln k_0; \quad E_2 = RT_2 \ln \tau_2 + RT_2 \ln k_0. \quad (2.123)$$

Метод «контролирующей полосы» Рогинского является приближенным и может быть использован как оценочный при расчете энергии активации адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Roberts J.K., Miller A.R.* // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1939. Vol. 35. P. 293.
2. *Островский В.Е., Темкин М.И.* // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 118.
3. *Островский В.Е., Темкин М.И.* // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 1070.
4. *Киперман С.Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. С. 81, 113.
5. *Островский В.Е.* // ДАН СССР. 1989. Т. 307. С. 1167.
6. *Островский В.Е.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 849.
7. *Langmuir I.* // Am. Chem. Soc. 1918. Vol. 40. P. 1361.
8. *Рогинский С.З.* Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948.
9. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. С. 50–58.
10. *Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др.* Введение в физику поверхностей. М.: Наука, 2006. 490 с.

ПРИМЕРЫ И ЗАДАНИЯ

Пример

В таблице представлены результаты исследования кинетики адсорбции кислорода на люминофоре К-67.

№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	$\tau,$ мин	$a \cdot 10^4,$ ммоль/м ²	№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	$\tau,$ мин	$a \cdot 10^4,$ ммоль/м ²
1	300	5	16.4	1	350	5	—
2		15	17.1	2		15	19.0
4		45	17.9	4		45	19.7
5		60	17.9	5		60	19.9
6		75	18.2	6		75	20.0
7		90	18.4	7		90	20.1
8		105	18.4	8		105	20.3
9		130	18.6	9		160	20.4
10		145	18.7	10		175	20.6
11		160	18.7	11		190	20.6
12		175	18.7	12		210	20.6

Рассчитать энергию активации адсорбции и ее зависимость от величины адсорбции, используя уравнение Аррениуса.

Решение

По данным, представленным в таблице, строим кинетические кривые адсорбции кислорода на люминофоре для указанных в таблице температур (рис. 2.20).

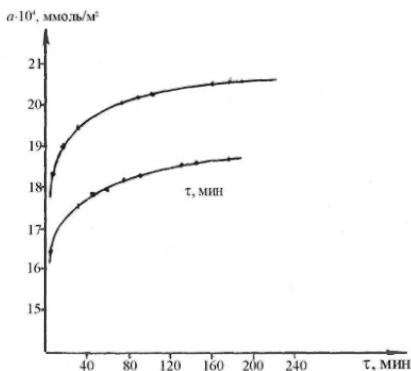


Рис. 2.20. Кинетика адсорбции кислорода на люминофоре К-67

Для расчета энергии активации адсорбции кислорода на люминофоре К-67 можно воспользоваться уравнением (2.113), если имеются сведения о константах скорости адсорбции при температурах 300 и 350 °С:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}.$$

Если таких данных нет, то можно в приведенное уравнение вместо K_1 и K_2 подставить значения времени адсорбции одного и того же количества адсорбата при разных температурах. Для этого на графике зависимости величины адсорбции от времени (рис. 2.20) выбираем определенное значение величины адсорбции, например $17.5 \cdot 10^{-4}$ ммоль/м², и проводим прямую, параллельную оси абсцисс (времени) через обе кинетические кривые. Из точек пересечения опускаем перпендикуляры на ось времени и определяем время, за которое при температурах 300 и 350 °С адсорбировалось выбранное количество кислорода. Из графика видно, что $17.5 \cdot 10^{-4}$ ммоль/м² кислорода адсорбируется при температуре 300 °С за 20 мин, а при температуре 350 °С – за 4 мин. Так как время адсорбции и константа скорости адсорбции находятся в обратной зависимости, то уравнение (2.113) приобретет вид

$$\ln \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}.$$

Переписываем уравнение для определения энергии активации

$$E_a = \frac{\ln \frac{\tau_1}{\tau_2} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

и подставляем в него имеющиеся у нас данные. Получаем:

$$E_a = \frac{\ln \frac{20}{4} \cdot 8.3 \cdot 623.2 \cdot 573.2}{623.2 - 573.2} = 95.4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Выбирая различные величины адсорбции (в пределах представленного графика), можно найти значения энергии активации адсорбции при различных покрытиях поверхности.

Задание 1

В таблице представлены результаты исследования кинетики адсорбции СО на люминофоре Cd – BeO.

№ п/п	$T_{оп}$, °C	τ , мин	$a \cdot 10^4$, ммоль/м ²	№ п/п	$T_{оп}$, °C	τ , мин	$a \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	300	5	5.50	1	350	5	6.40
2		15	5.80	2		15	6.60
3		30	6.00	3		30	7.30
4		45	6.05	4		45	7.40
5		60	6.10	5		60	7.45
6		75	6.15	6		75	7.50
7		90	6.15	7		90	7.50

Рассчитать энергию активации адсорбции и найти ее зависимость от величины адсорбции, используя уравнение Аррениуса и метод «контролирующей полосы» Рогинского.

Задание 2

В таблице представлены результаты исследования кинетики адсорбции кислорода на люминофоре Cd – BeO.

№ п/п	$T_{оп}$, °C	τ , мин	$a \cdot 10^4$, ммоль/м ²	№ п/п	$T_{оп}$, °C	τ , мин	$a \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	300	5	3.8	1	350	5	7.5
2		15	5.2	2		15	8.5
3		30	5.8	3		30	9.2
4		45	6.4	4		45	9.7
5		60	6.6	5		60	10.0
6		75	6.8	6		75	10.3
7		90	7.0	7		90	10.4
8		105	7.2	8		105	10.5
9		130	7.4	9		130	10.7
10		145	7.5	10		145	10.9
11		160	7.5	11		160	11.0
12		175	7.5	12		175	11.0
				13		190	11.0

Рассчитать энергию активации адсорбции, используя уравнение Аррениуса. Построить график зависимости E_a от величины адсорбции.

Задание 3

В таблице представлены результаты исследования кинетики десорбции кислорода на люминофоре Cd – BeO.

№ п/п	$T_{оп}$, °C	τ , мин	$D \cdot 10^5$, ммоль/м ²	№ п/п	$T_{оп}$, °C	τ , мин	$D \cdot 10^5$, ммоль/м ²
1	300	5	15.9	1	350	5	17.8
2		10	16.2	2		10	18.3
3		15	16.3	3		15	18.5
4		20	16.4	4		20	18.7
5		25	16.5	5		25	18.8
6		30	16.6	6		30	18.9
7		45	16.6	7		35	18.9
8		50	16.6	8		45	18.9

Рассчитать энергию активации десорбции, используя уравнение Аррениуса. Каким уравнением описывается кинетика десорбции в данной системе?

Задание 4

В таблице представлены результаты исследования кинетики адсорбции СО на люминофоре Cd – BeO.

№ п/п	$T_{оп}$, °C	τ , мин	$a \cdot 10^5$, ммоль/м ²	№ п/п	$T_{оп}$, °C	τ , мин	$a \cdot 10^5$, ммоль/м ²
1	300	5	13.5	1	350	5	15.0
2		10	13.9	2		10	15.5
3		15	14.2	3		15	15.8
4		20	14.4	4		20	16.0
5		25	14.5	5		25	16.3
6		30	14.6	6		30	16.4
7		35	14.8	7		35	16.4
8		40	14.9	8		40	16.5
9		45	14.9	9		45	16.6
10		60	14.9	10		50	16.6

Рассчитать энергию активации адсорбции и ее зависимость от величины адсорбции, используя уравнение Аррениуса.

Задание 5

В таблице представлены результаты исследования кинетики адсорбции СО на люминофоре К-67.

№ п/п	$T_{\text{ад}}$ °C	τ , мин	$a \cdot 10^4$, ммоль/м ²	№ п/п	$T_{\text{ад}}$ °C	τ , мин	$a \cdot 10^4$, ммоль/м ²
1	300	5	5.50	1	350	5	6.50
2		15	5.70	2		15	6.90
3		30	5.90	3		30	7.10
4		45	6.00	4		45	7.20
5		60	6.00	5		60	7.30
				6		75	7.35
				7		90	7.40
				8		105	7.40
				9		130	7.40

Рассчитать энергию активации адсорбции и ее зависимость от величины адсорбции, используя уравнение Аррениуса. Сравнить полученные данные с рассчитанными по методу «контролирующей полосы» Рогинского.

Задание 6

В таблице представлены результаты исследования кинетики десорбции кислорода на люминофоре К-67.

№ п/п	$T_{\text{оп}}$ °C	τ , мин	$D \cdot 10^5$, ммоль/м ²	№ п/п	$T_{\text{оп}}$ °C	τ , мин	$D \cdot 10^5$, ммоль/м ²
1	300	5	29.4	1	350	5	35.8
2		10	31.2	2		10	37.1
3		15	31.9	3		15	38.4
4		20	32.5	4		20	39.2
5		25	33.0	5		25	39.7
6		30	33.2	6		30	40.0
7		35	33.5	7		35	40.3
8		40	33.5	8		40	40.5
9		55	33.5	9		45	40.5
				10		60	40.5

Рассчитать энергию активации десорбции и ее изменение, используя уравнение Аррениуса.

Задание 7

В таблице представлены результаты исследования кинетики десорбции СО на люминофоре К-67.

№ п/п	$T_{оп},$ °C	$\tau,$ мин	$D \cdot 10^5$ ммоль/м ²	№ п/п	$T_{оп},$ °C	$\tau,$ мин	$D \cdot 10^5$ ммоль/м ²
1	300	5	7.3	1	350	5	11.9
2		10	9.2	2		10	12.5
3		15	10.4	3		15	13.0
4		20	10.9	4		20	13.5
5		25	11.2	5		25	13.8
6		30	11.4	6		30	14.0
7		35	11.7	7		35	14.2
8		40	11.7	8		40	14.3
9		60	11.7	9		45	14.4
				10		50	14.5
				11		55	14.5
				12		75	14.5

Рассчитать энергию активации десорбции и ее изменение, используя уравнение Аррениуса.

Задание 8

В таблице представлены результаты исследования кинетики адсорбции кислорода на люминофоре Cd-(686)₂.

№ п/п	$T_{оп},$ °C	$\tau,$ мин	$a \cdot 10^4$ ммоль/м ²	№ п/п	$T_{оп},$ °C	$\tau,$ мин	$a \cdot 10^4$ ммоль/м ²
1	300	5	3.20	1	350	5	4.80
2		15	4.00	2		15	5.60
3		30	4.40	3		30	6.00
4		45	4.60	4		45	6.40
5		60	4.80	5		60	6.60
6		75	4.80	6		75	6.70
7		90	4.80	7		90	6.90
				8		105	6.90
				9		130	6.90

Рассчитать энергию активации адсорбции и ее зависимость от величины адсорбции, используя уравнение Аррениуса и метод «контролирующей полосы» Рогинского.

Задание 9

В таблице представлены результаты исследования кинетики десорбции кислорода на люминофоре $\text{Cd}-(686)_2$.

№ п/п	$T_{\text{оп}}$ °C	τ , мин	$D \cdot 10^5$, ммоль/м ²	№ п/п	$T_{\text{оп}}$ °C	τ , мин	$D \cdot 10^5$, ммоль/м ²
1	300	5	9.6	1	350	5	11.1
2		10	9.8	2		10	11.3
3		15	10.0	3		15	11.5
4		20	10.0	4		20	11.7
5		35	10.0	5		25	11.8
				6		30	11.8
				7		45	11.8

Рассчитать энергию активации десорбции и ее зависимость от величины десорбции, используя уравнение Аррениуса. Сделать выводы о характере адсорбции и состоянии поверхности адсорбента по результатам расчетов, проведенных в заданиях 8 и 9.

Задание 10

В таблице представлены результаты исследования кинетики адсорбции кислорода на люминофоре Cd-244 .

№ п/п	$T_{\text{оп}}$ °C	τ , мин	$a \cdot 10^3$, ммоль/м ²	№ п/п	$T_{\text{оп}}$ °C	τ , мин	$a \cdot 10^3$, ммоль/м ²
1	210	5	0.46	1	250	5	0.88
2		10	0.64	2		10	1.14
3		15	0.68	3		15	1.20
4		20	0.70	4		20	1.24

Построить кинетические кривые, и показать, каким из приведенных в теоретической части семинара уравнений они описываются. Рассчитать энергию активации адсорбции, используя уравнение Аррениуса.

Задание 11

В таблице представлены результаты исследования кинетики адсорбции кислорода на люминофоре Cd-379 .

№ п/п	$T_{оп},$ °C	$\tau,$ мин	$a \cdot 10^3,$ ммоль/м ²	№ п/п	$T_{оп},$ °C	$\tau,$ мин	$a \cdot 10^3,$ ммоль/м ²
1	210	5	0.23	1	250	2.5	0.30
2		10	0.37	2		8	0.53
3		14	0.46	3		13	0.60
4		20	0.53	4		23	0.64
5		25	0.55	5		35	0.67
6		30	0.56	6		50	0.69
7		40	0.56				

Построить кинетические кривые, и показать, каким из приведенных в теоретической части семинара уравнений они описываются. Сделать выводы о механизме адсорбционного процесса.

Задание 12

В таблице представлены результаты исследования кинетики десорбции кислорода на люминофоре Cd-380.

№ п/п	$T_{оп},$ °C	$\tau,$ мин	$D \cdot 10^3,$ ммоль/м ²	№ п/п	$T_{оп},$ °C	$\tau,$ мин	$D \cdot 10^3,$ ммоль/м ²
1	210	8	0.23	1	250	5	0.36
2		18	0.48	2		15	0.63
3		25	0.53	3		23	0.69
4		35	0.55	4		35	0.73
5		50	0.55	5		45	0.76
6		60	0.55	6		58	0.77
				7		65	0.79
				8		85	0.81
				9		100	0.84
				10		125	0.86
				11		140	0.86

Рассчитать энергию активации десорбции и ее зависимость от величины десорбции, используя уравнение Аррениуса.

Задание 13

В таблице представлены результаты исследования кинетики адсорбции кислорода на люминофоре Cd-381.

№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	$\tau,$ мин	$a \cdot 10^3,$ ммоль/м ²	№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	$\tau,$ мин	$a \cdot 10^3,$ ммоль/м ²
1	150	5		1	250	5	0.60
2		10	0.40	2		10	1.20
3		15	0.46	3		20	1.58
4		20	0.48	4		32	2.39
5		25	0.53	5		45	2.70
6		30	0.53	6		75	3.02
7		35	0.53	7		85	3.10
				8		105	3.23
				9		135	3.28
				10		155	3.28

Построить кинетические кривые адсорбции, провести их анализ. Каким кинетическим уравнением они описываются? Рассчитать энергию активации адсорбции.

Задание 14

В таблице представлены результаты исследования кинетики адсорбции кислорода на люминофоре Cd-375.

№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	$\tau,$ мин	$a \cdot 10^3,$ ммоль/м ²	№ п/п	$T_{\text{оп}},$ °C	$\tau,$ мин	$a \cdot 10^3,$ ммоль/м ²
1	250	2.5	0.56	1	400	2.5	1.62
2		2.5	0.57	2		2.5	1.72
3		2.5	0.59	3		5.0	1.92
4		2.5	0.60	4		2.5	2.01
5		5.0	0.60	5		3.5	2.45
				6		7.5	2.45
						10	2.45

Построить кинетические кривые адсорбции, провести их анализ. Каким кинетическим уравнением они описываются?

СЕМИНАР 6. Изотермы и теории полимолекулярной адсорбции на твердых телах. Уравнения изотерм

Классификация изотерм адсорбции

До сих пор при рассмотрении адсорбционного равновесия мы не выходили за рамки монослойного покрытия поверхности адсорбента

молекулами адсорбата. Однако многочисленные экспериментальные данные по физической адсорбции указывают на то, что при повышении давления пара адсорбция не ограничивается одним слоем, а продолжает расти, переходя в объемную конденсацию, когда давление пара адсорбата близко к упругости насыщенного пара адсорбата при температуре опыта. С. Брунауэр, Л. Деминг, В. Деминг, Е. Теллер [1], обобщив экспериментальные данные, предложили классификацию изотерм адсорбции, основанную на анализе их формы. Ими выделено пять типов изотерм (рис. 2.21), известных как классификация изотерм БДДТ или Брунауэра.

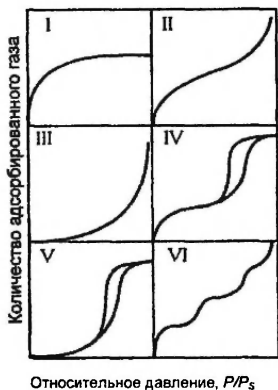


Рис. 2.21. Классификация изотерм БДДТ. VI тип изотерм предложен Греггом и Сингом

Изотермы I типа относятся к мономолекулярной адсорбции, заканчивающейся образованием монослоя на поверхности адсорбента (этот вид адсорбции был рассмотрен в семинарах 4, 5). Изотермы I типа, имеющие довольно резкий подъем при небольших относительных давлениях и некоторый подъем при относительных давлениях, близких к единице, характерны для физадсорбции в микропористых системах с пренебрежимо малой поверхностью пор крупных размеров. Они будут рассмотрены далее (семинар 8). Там же будут рассмотрены изотермы IV и V типов, которые указывают на наличие мезопор на поверхности адсорбентов и явление капиллярной кон-

денсации. Изотермы II и III типов характерны для непористых или макропористых адсорбентов с сильным (II) или слабым взаимодействием адсорбат – адсорбент. С позиций монослойного покрытия такие изотермы объяснить невозможно. Здесь требуются иные подходы.

Полимолекулярная теория Поляни

Теория Поляни (1915 г.) основана на представлении о потенциальном поле поверхности твердого тела, в которое «падают» молекулы адсорбата. При этом адсорбированный слой подобен атмосфере: вблизи поверхности твердого тела он сжат, а в наружных слоях – разрежен. Идея потенциального поля была высказана ранее Эйкенем, Ильиным и др.

В самом широком понимании механизм адсорбции в теории Поляни представляет собой механизм, в котором взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом происходит через ограничивающую поверхность, через которую не переходит ни одно вещество, не происходит передачи электронов, нет общих орбиталей между адсорбатом и адсорбентом, т.е. соблюдаются условия термодинамического равновесия Гиббса. Сам Поляни пишет: «Адсорбция газов на поверхности твердого тела является результатом притяжения, которое обусловлено потенциалом, зависящим только от занимаемого молекулами газа положения в пространстве, и поэтому от присутствия в потенциальном поле других молекул этот потенциал не зависит».

Наглядное представление о потенциальном поле дают эквипотенциальные поверхности, проведенные вдоль поверхности адсорбента (рис. 2.22).

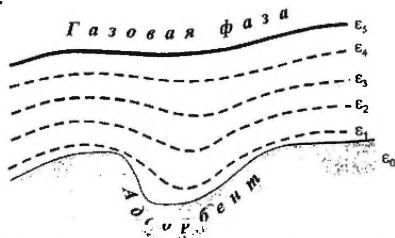


Рис. 2.22. Схема разреза адсорбционного пространства по представлениям теории полимолекулярной адсорбции

ε – адсорбционный потенциал, имеющий максимальную величину у поверхности адсорбента и убывающий по мере удаления от нее. Объем, в котором действуют адсорбционные силы, называется адсорбционным объемом (φ).

Очевидно, если между газом и поверхностью адсорбента установилось равновесие, то при переносе небольшого количества адсорбата из газовой фазы в адсорбированный слой полная свободная энергия системы не должна меняться. Таким образом, работа ε_x , совершаемая адсорбционными силами при переносе адсорбата из газовой фазы на расстояние x от поверхности, должна компенсироваться увеличением свободной энергии адсорбата, обусловленной его сжатием:

$$\varepsilon_x = \int_p^{p_s} V dp = RT \ln \frac{p_s}{p}. \quad (2.124)$$

Адсорбционный объем φ находится при условии существования адсорбционного слоя в жидком состоянии. Тогда заполненная им часть объема равна на 1 г адсорбента

$$\varphi = a \cdot \frac{M}{d} = a \cdot V_m, \quad (2.125)$$

где d – плотность вещества в жидком состоянии.

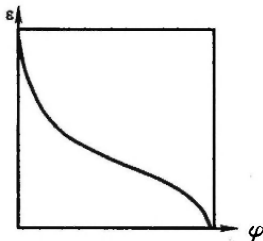


Рис. 2.23а. Характеристическая кривая

При помощи уравнений (2.124) и (2.125) можно перейти от обычных координат изотерм адсорбции $a - P$ к координатам $\varepsilon - \varphi$ и получить кривую, называемую характеристической (рис. 2.23а).

Поляни обнаружил, что такие кривые, построенные по экспериментальным данным изотерм, обладают замечательным свойством – они инвариантны по отношению к температуре, т.е. множество изотерм ложатся на одну кривую $\varepsilon - \varphi$. Это указывает на проявление независимости адсорбционного потенциала и адсорбционного объема от температуры, т.е.

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d\varphi}{dT} = 0. \quad (2.126)$$

Свойство характеристической кривой имеет огромное практическое значение, так как позволяет по одной экспериментальной изотерме адсорбции получить через характеристическую кривую семейство изотерм для любых температур. Более того, М.М. Дубинин показал, что потенциальная теория адсорбции дает возможность вычислить изотермы различных паров на одном и том же адсорбенте по характеристической кривой, так как соотношение адсорбционных потенциалов различных паров практически не зависит от адсорбционного объема. Из этого следует, что координаты точек характеристических кривых для разных адсорбатов в случае одного и того же адсорбента при всех значениях адсорбционного объема находятся в постоянном отношении $\beta = \varepsilon_1/\varepsilon_2$, т.е. кривые являются аффинными, а β называют коэффициентом аффинности (рис. 2.23б).

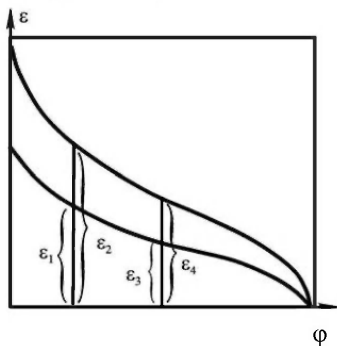


Рис. 2.23б. Аффинные характеристические кривые

Отсюда следует, что, построив характеристическую кривую по экспериментальной изотерме адсорбции одного адсорбата и зная соответствующий коэффициент аффинности для какого-либо адсорбата, можно найти изотерму адсорбции для этого второго адсорбата.

соответствующий коэффициент аффинности для какого-либо адсорбата, можно найти изотерму адсорбции для этого второго адсорбата. Описанный прием применим к адсорбции сходных газов на одном адсорбенте или к адсорбции одного газа на сходных адсорбентах. Этот результат весьма важен для технологических расчетов. Коэффициенты аффинности для некоторых адсорбентов найдены и сведены в таблицы.

Современный анализ теории Поляни приводит к заключению о том, что причиной многослойной адсорбции могут являться дисперсионные силы, а характеристические кривые Поляни указывают на дальное действие этих сил в результате их аддитивности.

Теория Поляни не потеряла практического значения и в настоящее время, однако она имеет следующие основные недостатки:

1. Отсутствует аналитическое выражение для изотермы полимолекулярной адсорбции.

2. На основе положений теории нельзя определить основные структурные параметры адсорбентов.

Эти задачи решены в теории БЭТ.

Теория и уравнения изотермы БЭТ

Брунауэр, Эммет и Теллер в 1933–1940 гг. разработали теорию полимолекулярной адсорбции (теорию БЭТ), применив теоретическую модель Лэнгмюра для случая, когда адсорбция не ограничивается одним слоем [3]: однородная поверхность, отсутствие бокового взаимодействия адсорбированных молекул, уменьшение *теплоты адсорбции от слоя к слою по мере удаления от поверхности от q_1 до q_L* . При этом авторы теории БЭТ ввели дополнительное предположение к рассмотрению Лэнгмюра о том, что необходимо учитывать только две теплоты – теплоту адсорбции q_1 (теплоту адсорбции в первом слое) и теплоту конденсации q_L (теплоту адсорбции во всех последующих слоях). Также подразумевалось, что молекулы адсорбата не заполняют на поверхности последовательно слой за слоем, а могут еще до завершения одного сплошного слоя уже занимать места в следующих адсорбционных слоях. Хотя впоследствии Хиллом (1946 г.) изотерма БЭТ была выведена методами статистической термодинамики, но ее оригинальный кинетический вывод интересен и поучителен [4].

Пусть $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$ – поверхности, покрытые соответственно 0, 1, 2, ..., i -м слоями молекул адсорбата. При равновесии скорость конденсации на S_0 равна скорости испарения из S_1 , что дает

$$a_1 \cdot P \cdot S_0 = b_1 \cdot S_1 \cdot e^{-q_1/RT}, \quad (2.127)$$

где q_1 – теплота адсорбции в первом слое, предполагаемая постоянной (так как поверхность адсорбента однородна); a и b – константы.

Уравнение (2.127) формально идентично уравнению Лэнгмюра.

Аналогичное равновесие между первым и вторым слоями молекул выражается как

$$a_2 \cdot P \cdot S_1 = b_2 \cdot S_2 \cdot e^{-q_2/RT}. \quad (2.128)$$

Общая формулировка равновесия между $(i-1)$ -м и i -м слоями:

$$a_i \cdot P \cdot S_{i-1} = b_i \cdot S_i \cdot e^{-q_i/RT}. \quad (2.129)$$

Общая площадь поверхности твердого тела и общий объем адсорбированного газа составят соответственно:

$$S = \sum_{i=0}^{i=\infty} S_i, \quad (2.130)$$

$$V = V_0 \cdot \sum_{i=1}^{i=\infty} i \cdot S_i, \quad (2.131)$$

где V_0 – объем заполненного адсорбционного монослоя, отнесенный к единице поверхности. Деление уравнений (2.131) на (2.130) дает

$$\frac{V}{S \cdot V_0} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} i \cdot S_i}{\sum_{i=0}^{i=\infty} S_i}, \quad (2.132)$$

где V_m – адсорбированный объем заполненного идеального локализованного монослоя. Далее вводятся упрощающие предположения:

$$q_2 = q_3 = \dots = q_i = q_L; \quad (2.133)$$

$$b_2/a_2 = b_3/a_3 = \dots b_i/a_i. \quad (2.134)$$

Это означает, что свойства второго и последующих слоев в отношении равновесия испарение – конденсация те же, что и для поверхности объемной жидкости.

Уравнение (2.128) может быть переписано как

$$S_1 = y \cdot S_0, \quad (2.135)$$

где $y = \left(\frac{a_1}{b_1} \right) \cdot P \cdot e^{q_1/RT}.$

Аналогично, используя уравнения (2.133) и (2.134), можно переписать уравнение (2.129) как

$$S_2 = x \cdot S_1, \quad (2.136)$$

где $x = \left(\frac{a_2}{b_2} \right) \cdot P \cdot e^{q_2/RT}.$ (2.137)

В общем случае

$$S_i = x \cdot S_{i-1} = x^{i-1} \cdot S_1 = y \cdot x^{i-1} \cdot S_0 = C \cdot x^i \cdot S_0, \quad (2.138)$$

где $C = \frac{y}{x} = \frac{a_1 \cdot b_2}{a_2 \cdot b_1} \cdot e^{(q_1 - q_2)/RT}.$ (2.139)

Подстановка уравнения (2.138) в (2.132) дает

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot S_0 \cdot \sum_{i=1}^{i=\infty} i \cdot x^i}{S_0 \cdot \left[1 + C \cdot \sum_{i=1}^{i=\infty} x^i \right]}. \quad (2.140)$$

Сумма в знаменателе представляет собой сумму бесконечной геометрической прогрессии и может быть записана как

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} x^i = \frac{x}{1-x}. \quad (2.141)$$

Сумма в числителе может быть переписана как

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} i \cdot x^i = x \frac{d}{dx} \cdot \sum_{i=1}^{i=\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2}. \quad (2.142)$$

Подстановка этих результатов в (2.140) дает

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot x}{(1-x) \cdot (1-x + C \cdot x)}. \quad (2.143)$$

На открытой поверхности величина адсорбции при насыщении бесконечна. Следовательно, для того чтобы получить $V = \infty$ при $P = P_S$, x в уравнении (2.143) должен быть равен единице. Поэтому из уравнения (2.137) следует:

$$\left(\frac{a_2}{b_2} \right) \cdot P_S \cdot e^{q_L/RT} = 1, \quad (2.144)$$

$$x = \frac{P}{P_S}. \quad (2.145)$$

Подстановка (2.145) в уравнение (2.143) дает выражение

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_S - P) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{P}{P_S} \right]}, \quad (2.146)$$

которое известно как простая форма уравнения БЭТ.



Рис. 2.24. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Оно может быть представлено в линейной форме (рис. 2.25):

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{V \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}. \quad (2.147)$$

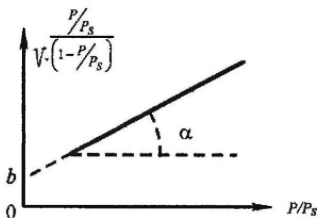


Рис. 2.25. Изотерма полимолекулярной адсорбции в координатах уравнения БЭТ (линейная форма)

Таким образом, график зависимости $\frac{P/P_s}{V \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)}$ от $\frac{P}{P_s}$ должен давать прямую линию с наклоном $\frac{(C-1)}{V_m \cdot C}$ и отрезком, отсекаемым на оси, $\frac{1}{V_m \cdot C}$. Если сделать дополнительное предположение (2.148), то величина C примет вид, выражаемый уравнением (2.149):

$$\frac{a_1 \cdot b_2}{a_2 \cdot b_1} \equiv 1; \quad (2.148)$$

$$C = e^{\frac{(a_1 - a_2) \cdot b_1}{RT}}. \quad (2.149)$$

Член $q_1 - q_L$, соответствующий разнице между теплотой адсорбции в первом слое и теплотой конденсации, называется чистой теплотой адсорбции. Таким образом, простое уравнение БЭТ обеспечивает в рамках модели оценку теплоты адсорбции и площади поверхности твердого тела. Найдя по справочнику q_L , легко вычислить q_1 . Не следует, однако, преувеличивать значение такой оценки, она является весьма ненадежной, во-первых, из-за допущений, принятых в модели БЭТ, во-вторых, из-за большой погрешности при графическом определении величины C .

Простое уравнение БЭТ описывает более или менее адекватно изотермы типов II и III, причем тип изотермы является функцией величины константы C , но в общем только изотермы типа II, соответствующие высоким значениям C , дают надежные значения V_m .

Математическая природа уравнения БЭТ наглядно видна, когда оно перестроено в следующую форму [5]:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{1}{1-x} - \frac{1}{1+(C-1) \cdot x}, \quad (2.150)$$

где $x = P/P_s$. Тогда изотермы адсорбции $\frac{V}{V_m} = f(x)$ являют собой разность между ветвями двух прямоугольных гипербол, представляющих первый и второй члены в правой части уравнения (2.150).

Первая имеет асимптоты при $\frac{V}{V_m} = 0$ и $x=1$, а вторая – при $\frac{V}{V_m} = 0$ и

$\frac{P}{P_s} = -1 \cdot (C-1)$ и пересекает ось V/V_m при $\frac{V}{V_m} = 1$. Разность меж-

ду этими двумя кривыми дает изотерму БЭТ, форма которой строго определяется величиной C . Для $C > 2$ изотерма соответствует типу II, если же $C < 2$, то типу III.

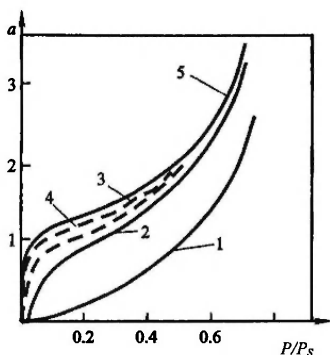


Рис. 2.26. Теоретические изотермы БЭТ для различных величин константы C :
1 – 1; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 100; 5 – 1000

Точка перегиба на кривой типа II не обязательно соответствует величине $\frac{V}{V_m} = 1$, как это нередко утверждают. Влияние константы

C на форму изотермы можно видеть на рис. 2.26.

Если адсорбция из-за недостатка адсорбционного пространства ограничена при насыщении n слоями [3], уравнение изотермы БЭТ примет вид

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot x \cdot \left[1 - (n+1) \cdot x^n + n \cdot x^{n+1} \right]}{(1-x) \cdot \left[1 + (C-1) \cdot x - C \cdot x^{n+1} \right]}, \quad (2.151)$$

x , C и V_m имеют тот же физический смысл, что и раньше. Уравнение (2.151), описывающее адсорбцию в ограниченном объеме, например капилляре, обычно называют уравнением БЭТ для n слоев. Это уравнение представляет интерес с двух точек зрения. Во-первых, его можно рассматривать как эмпирическое трехконстантное уравнение изотермы, и, во-вторых, при $n=1$ уравнение при любых значениях C переходит в уравнение Лэнгмюра (в отличие от простого уравнения БЭТ, которое переходит в эту форму при $x \ll 1$ и $C \gg 1$)

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot \frac{P}{P_s}}{1 + C \cdot \frac{P}{P_s}}, \quad (2.152)$$

Это выражение эквивалентно уравнению Лэнгмюра, если принять, что $\theta = \frac{V}{V_m}; b = C/P_s$.

В работах [3,7] исследован случай, когда адсорбционное насыщение достигается при более низком давлении, чем P_s . Авторы предположили, что этот эффект связан с капиллярной конденсацией. В результате учета капиллярной конденсации были получены уравнения изотерм адсорбции, в которых, кроме трех параметров уравнения (2.151), присутствует ещё и четвертый параметр, значение которого зависит от теплоты конденсации пара адсорбата. Эти уравнения весьма сложны.

Существуют определенные проблемы, связанные с применением изотермы БЭТ к экспериментальным результатам. Для многих систем оно оправдывается в области $P/P_s = 0.05 - 0.35$.

Совершенно ясно, что теория и метод БЭТ почти всегда применяют в условиях, когда ни одно из принятых авторами допущений не выполняется: возникает вопрос об однородности или неоднородности поверхности реальных адсорбентов и катализаторов; молекулы, адсорбированные на этой поверхности, взаимодействуют друг с другом; теплоты, выделяемые при адсорбции второго и последующих слоев молекул, как считал Лэнгмюр, не равны друг другу и не равны теплоте конденсации пара в объемной фазе. Кроме того, в модели БЭТ скрыто неявное допущение о постоянстве величины адсорбирующей поверхности. В действительности для пористых тел по мере адсорбции поверхность блокируется ранее поглощенными молекулами. Если для крупнопористых адсорбентов этот эффект в области применения уравнения БЭТ незначителен, то для тонкопористых он может приводить к существенным ошибкам.

Тем не менее, вероятно, как считал Г.К. Боресков [8], в результате взаимной компенсации нарушений уравнение БЭТ, примененное к адсорбционным данным, полученным для реальных твердых тел, дает разумные величины поверхности, находящиеся в хорошем соответствии практически во всех случаях с измерениями другими независимыми методами. Имея в виду его недостаточную теоретическую обоснованность и значительные отклонения реального процесса адсорбции от постулированной модели, большинство исследователей считают уравнение БЭТ удачной полуэмпирической форму-

лой, просто и достаточно точно связывающей величину адсорбции с количеством молекул, требующихся для монослойного покрытия поверхности.

Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции Арановича

Принципиально другая модель адсорбции была использована Г.Л. Арановичем при выводе уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции [1,9]. Сохранив основные допущения теории БЭТ, Аранович принял вакансионную модель адсорбционного слоя, согласно которой испарение молекулы с поверхности адсорбционной пленки ведет к образованию вакансии, которая не может оставаться незаполненной, и рождает новую вакансию, в том числе и внутри слоя. При адсорбции молекула, попавшая из газовой фазы на поверхность адсорбированной пленки, вызывает такие процессы релаксации, которые приводят к исчезновению одной из вакансий внутри слоя, что равнозначно сорбции молекулы в нем. Таким образом, возникает динамическая картина процессов, происходящих в самом адсорбционном слое, и полимолекулярная адсорбция может квалифицироваться как адсорбция в этом слое.

Уравнение Арановича имеет вид

$$a = \frac{a_m \cdot C \cdot P/P_s}{\left(1 + C \cdot P/P_s\right) \cdot \left(1 - P/P_s\right)^{0.5}} \quad (2.153)$$

То, что в знаменателе вводится степень 0.5, имеет решающее значение, приводя к существенному расширению интервала применимости уравнения (2.153). Уравнение Арановича хорошо описывают экспериментальные данные в интервале P/P_s от ≈ 0.03 до 0.8,

тогда как те же экспериментальные данные удовлетворяют уравнению БЭТ лишь в интервале $\approx 0.05-0.35$.

В уравнении (2.153) величина a имеет смысл избыточной адсорбции, а величина C приобретает значение:

$$C = \frac{\rho_{\pi}}{\rho_{жс}} \left[\left\{ e^{\frac{q_1 - q_L}{RT}} - 1 \right\} \right], \quad (2.154)$$

где ρ_{π} и $\rho_{ж}$ – плотность насыщенного пара адсорбтива и жидкого адсорбата, соответственно. Используя табличные значения ρ_{π} и $\rho_{ж}$, можно из константы C вычислить достаточно достоверно q_1 . Уравнение изотермы адсорбции Арановича, по которому можно определить значения a_m и C имеет следующий вид [10]:

$$\frac{P/P_s}{a \cdot \left(1 - P/P_s\right)^{1/2}} = \frac{1}{a_m C} + \frac{P}{a_m P_s}. \quad (2.155)$$

Для проверки уравнения строится график в координатах

$$\frac{P/P_s}{a \cdot \left(1 - P/P_s\right)^{1/2}} \quad \frac{P}{P_s}.$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{a_m C}$, тангенс угла наклона прямой – $\frac{1}{a_m}$.

Изотерма полимолекулярной адсорбции Арановича связана с изотермой БЭТ при $C \geq 1$ простым соотношением:

$$a = a_{\text{БЭТ}} \left(1 - P/P_s \right)^{1/2}.$$

Использование этой изотермы позволяет устранить систематическую погрешность определения удельной поверхности адсорбента.

Теория полимолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях

Эта теория является результатом синтеза теории БЭТ и теории мономолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях.

Как известно, при мономолекулярной адсорбции не взаимодействующих между собой молекул на однородной поверхности дифференциальная теплота адсорбции не зависит от количества адсорбированного вещества. При полимолекулярной адсорбции, если выполняются предположения теории БЭТ, теплота адсорбции должна зависеть от количества адсорбированного вещества, так как часть паров адсорбата адсорбируется с теплотой адсорбции q_1 , а часть – с теплотой конденсации q_L , причем соотношение между количествами вещества, адсорбированного с теплотой q_1 и с теплотой q_L , изменяется по мере адсорбции. Интегральная теплота полимолекулярной адсорбции в отсутствие взаимодействия между адсорбированными молекулами Q связана с относительным давлением уравнением [11]

$$\frac{Q}{V} = q_1 - (q_1 - q_L) \cdot x, \quad (2.156)$$

где V – количество адсорбированного пара, $x = P/P_s$ – относительное давление.

Это означает, что в случае, если справедлива теория БЭТ, зависимость Q/V от x должна выражаться прямой линией с тангенсом угла наклона, равным теплоте смачивания ($q_1 - q_L$). Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси координат, равен теплоте адсорбции q_1 . Обычно считают, что теорию БЭТ можно использовать для описания адсорбции при $x \gg (0.04-0.05)$, когда места на поверхности с повышением адсорбционной способности уже заняты адсорбированными молекулами. При этом неоднородность поверхности уже не играет большой роли. Когда $x < (0.04-0.05)$, теория БЭТ не описывает результаты изучения адсорбции паров. Некоторые полагают, что это происходит из-за резкой неоднородности поверхностей адсорбентов. На основании рассмотрения зависимости теплот адсорбции от степени покрытия при малых значениях P/P_s в [11,12] принято, что закон распределения мест на поверхности по адсорбционной способности является экспоненциальным.

Уравнение изотермы адсорбции для этого случая имеет вид

$$V = \frac{\pi \cdot \gamma \cdot D}{\sin \pi \gamma} \cdot \frac{x^\gamma}{(1-x)^{\gamma+1}} - \frac{\gamma \cdot D \cdot x}{(1-\gamma) \cdot (1-x)^2} \times \left[1 - \frac{1-\gamma}{2-\gamma} \cdot \left(\frac{x}{1-x} \right) + \frac{1-\gamma}{3-\gamma} \cdot \left(\frac{x}{1-x} \right)^2 - \frac{1-\gamma}{4-\gamma} \cdot \left(\frac{x}{1-x} \right)^3 + \dots \right], \quad (2.157)$$

где $D = V_m \cdot \exp^{\left[\frac{q_L \cdot \gamma \cdot (\alpha-1)}{RT} \right]}$; γ – безразмерная величина и α – отношение минимальной теплоты адсорбции в первом слое к теплоте конденсации.

В области достаточно малых значений x уравнение (2.157) переходит в уравнение

$$V = \frac{\pi \cdot \gamma \cdot D}{\sin \pi \gamma} \cdot \frac{x^\gamma}{(1-x)^{\gamma+1}}. \quad (2.158)$$

После логарифмирования (2.158) получаем

$$\lg[V \cdot (1-x)] = \lg\left(\frac{\pi \cdot \gamma \cdot D}{\sin \pi \gamma}\right) + \gamma \cdot \lg\left[\frac{x}{(1-x)}\right]. \quad (2.159)$$

Значения γ и D можно определить из графика, построенного в координатах $\lg[V \cdot (1-x)]$ против $\lg\left[\frac{x}{(1-x)}\right]$.

Для полимерных сорбентов значения γ лежат в пределах от 0.4 до 0.7, для силикагелей $\gamma = 1$.

Теория полимолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях дает возможность значительно лучше описать изотермы адсорбции и зависимость теплот адсорбции от давления, чем обычная теория БЭТ [13,14].

В заключение необходимо сказать, что к настоящему времени предложено много изотерм полимолекулярной адсорбции. Это изотермы Хютинга, Мак-Миллана и Теллера, Гаркинса и Юра, Хилла, Френкеля – Хелси – Хилла и др. Каждая из них имеет положительные моменты и недостатки [9,15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 76.
2. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1940. Vol. 62. P. 1723.
3. Островский В.Е. // Успехи химии. 1976. Т. XLV, вып. 3.
4. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. С. 183.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. С. 56.
6. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. № 60. P. 309.
7. Beebe R.A., Biscoe J., Smith W.R., Wendell C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1947. № 69. P. 95.
8. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. С. 87.
9. Аранович Г.Л. Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, №11. С. 3000.
10. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. С. 300.
11. Островский В.Е. // ДАН. 1973. Т. 208. С. 654.
12. Глазунова Л.Д. Исследование адсорбции и тепловых эффектов адсорбции углеводородов на пористых полимерных сорбентах, используемых в газовой хроматографии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1975.
13. Островский В.Е. // ЖФХ. 1976. Т. 50. С. 1221.
14. Глазунова Л.Д., Островский В.Е., Сакодынский К.И. // Теор. и экспер. химия. 1976. № 12. С. 482.
15. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. С. 37.

ПРИМЕРЫ И ЗАДАНИЯ

Пример

В таблице представлены результаты изучения адсорбции паров воды на силикагеле. Построить изотермы адсорбции в разных координатах уравнений полимолекулярной адсорбции и показать, какими уравнениями описывается данный адсорбционный процесс.

АДСОРБЦИЯ				
a	P/P_s	$(P/P_s)/[a(1-P/P_s)] \cdot 10^{-2}$	$\lg[a(1-P/P_s)]$	$\lg[(P/P_s)/(1-P/P_s)]$
0.88	0.02	2.70	-0.058	-1.63
1.02	0.04	4.10	-0.010	-1.38
1.49	0.09	6.30	0.134	-1.03
1.75	0.15	0.097	0.174	-0.77
1.89	0.16	0.103	0.199	-0.71
2.22	0.22	0.127	0.240	-0.55
2.70	0.31	0.168	0.269	-0.34
3.04	0.371	0.194	0.280	-0.23
3.64	0.447	0.222	0.304	-0.09
4.00	0.490	0.240	0.309	-0.02
4.30	0.535	0.267	0.301	0.06
4.80	0.596	0.307	0.288	0.17
5.00	0.610	0.313	0.290	0.20
6.45	0.685	0.337	0.308	0.34
7.25	0.710	0.338	0.323	0.39
12.10	0.780	0.293	0.425	0.55
13.40	0.800	0.299	0.428	0.60
20.90	0.850	0.272	0.500	0.75
37.00	0.945	0.464	0.300	1.24
51.30	0.965	0.536	0.254	1.44

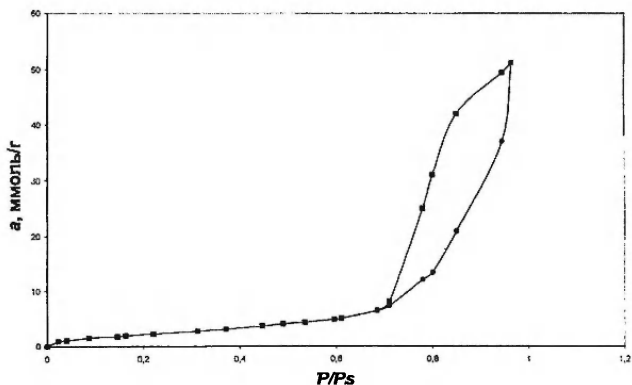


Рис. 2.27. Изотерма адсорбции паров воды на силикагеле

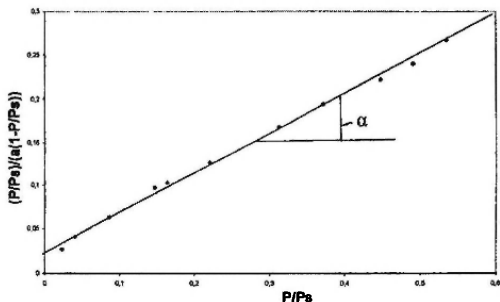


Рис. 2.28. Спрямление изотермы (см. рис. 2.27) в координатах уравнения БЭТ

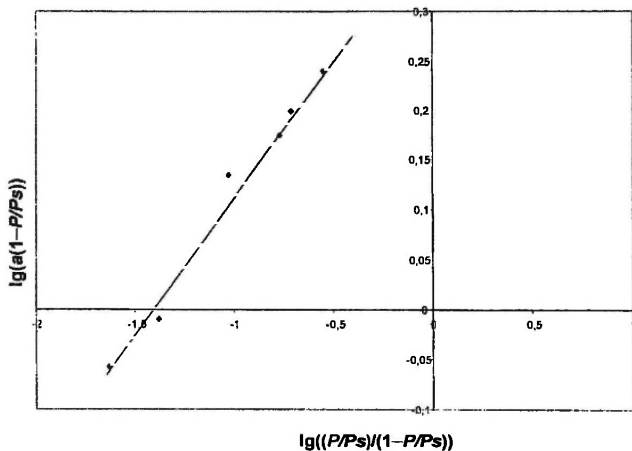


Рис. 2.29. Построение изотермы адсорбции (см. рис. 2.27) в координатах уравнения полимолекулярной адсорбции (2.159)

Решение. Имея значения относительного давления и соответствующие им значения адсорбции, можно сразу в таблицу, предварительно рассчитав, поместить те данные, которые потребуются нам

для построения изотермы адсорбции в координатах уравнения БЭТ (2.147) и уравнения полимолекулярной адсорбции (2.159). Используя данные таблицы, построим изотермы адсорбции паров воды на силикагеле в разных координатах:

1) $a - P/P_s$ (рис. 2.27); 2) $(P/P_s)/[a(1-P/P_s)] - P/P_s$ (рис. 2.28); 3) $\lg[a(1-P/P_s)] - \lg[(P/P_s)/(1-P/P_s)]$ (рис. 2.29).

Из рисунков видно, что экспериментальные данные по адсорбции паров воды на силикагеле описываются уравнением БЭТ при относительных давлениях $P/P_s = (0.05-0.38)$, а уравнением полимолекулярной адсорбции (2.159) – при $P/P_s = (0.02-0.05)$. Это соответствует представлениям о состоянии поверхности силикагеля.

Интересно посмотреть, применимы ли другие уравнения изотерм полимолекулярной адсорбции, рассмотренные в теоретической части данного семинара, к обсуждаемым экспериментальным данным? Предоставляется это сделать студентам.

Задание 1

При изучении адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно вакуумированного при комнатной температуре в течение 24 ч, получены данные, представленные на рис. 2.30 и в таблице.

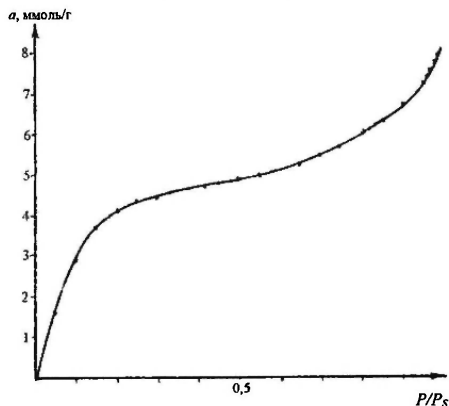


Рис. 2.30. Изотерма адсорбции паров воды на оксиде магния

P/P_s	a , ммоль/г	P/P_s	a , ммоль/г
0.05	1.5	0.65	5.2
0.10	2.9	0.70	5.4
0.15	3.7	0.75	5.7
0.20	4.1	0.80	6.1
0.25	4.3	0.85	6.4
0.30	4.4	0.90	6.8
0.35	4.6	0.95	7.3
0.40	4.7	0.96	7.4
0.45	4.8	0.97	7.6
0.50	4.9	0.98	7.8
0.55	5.0	0.99	8.0
0.60	5.1		

Провести анализ изотермы, показать, каким уравнением полимолекулярной адсорбции она описывается. Рассчитать константы уравнения.

Задание 2

Для системы вода – силикагель были получены при 25 °С данные, сведенные в таблицу.

АДСОРБЦИЯ			АДСОРБЦИЯ		
№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s	№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s
1	0.88	0.023	11	4.30	0.535
2	1.02	0.040	12	4.80	0.596
3	1.49	0.086	13	5.00	0.610
4	1.75	0.146	14	6.45	0.685
5	1.89	0.163	15	7.25	0.710
6	2.22	0.220	16	12.1	0.780
7	2.70	0.312	17	13.4	0.800
8	3.04	0.371	18	20.9	0.850
9	3.64	0.447	19	37.0	0.945
10	4.00	0.490	20	51.3	0.965

Показать, какому из уравнений для полимолекулярной адсорбции подчиняются представленные данные. Найти константы уравнения.

Задание 3

В таблице представлены экспериментальные данные адсорбции паров воды на люминофоре К-67 ($T_{\text{оп}} = 21$ °С, $P_s = 18.6$ мм рт. ст.).

№ п/п	P/P_s	$a \cdot 10^4, \text{ г/г}$
1	0.35	0.15
2	0.40	0.30
3	0.45	0.70
4	0.50	1.10
5	0.55	1.70
6	0.66	3.17
7	0.79	4.80
8	0.88	7.93
9	1.00	18.7
ДЕСОРБЦИЯ		
1	0.88	7.90
2	0.68	3.20
3	0	0

1. Построить изотерму адсорбции в координатах $a - P/P_s$.
2. Выяснить, каким уравнением описывается данная изотерма – уравнением БЭТ или уравнением Арановича (2.155), определить коэффициенты уравнений.

Задание 4

В таблице представлены экспериментальные данные адсорбции паров воды на люминофоре Cd ($T_{\text{оп}} = 21^\circ \text{C}$, $\bar{r}_s = 18.6 \text{ мм рт. ст.}$).

№ п/п	P/P_s	$a \cdot 10^4, \text{ г/г}$
1	0.35	0.10
2	0.40	0.25
3	0.45	0.40
4	0.50	0.60
5	0.55	0.90
6	0.79	3.54
7	0.88	5.00
8	1.00	12.40

1. Построить график изотермы адсорбции.
2. Выяснить, каким уравнением описывается данная изотерма – уравнением БЭТ или уравнением Арановича (2.155).
3. Определить коэффициенты уравнений.

Задание 5

В таблице представлены экспериментальные данные адсорбции паров воды на люминофоре К-67 ($T_{\text{оп}} = 18^\circ \text{C}$, $P_s = 15.5 \text{ мм рт. ст.}$).

№	P/P_s	$a \cdot 10^4, \text{ г/г}$
1	0.30	0.2
2	0.35	0.4
3	0.40	0.6
4	0.45	1.1
5	0.50	2.2
6	0.55	2.5
7	0.71	3.0
8	0.87	4.1
9	1.00	8.6

1. Построить график изотермы адсорбции.
2. Выяснить, каким уравнением описывается данная изотерма – уравнением БЭТ или уравнением Арановича (2.155).
3. Определить коэффициенты уравнений.

Задание 6

При изучении адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно термовакuumированного при температуре 573 К в течение 4 ч, получены следующие данные:

P/P_s	$a, \text{ ммоль/г}$	P/P_s	$a, \text{ ммоль/г}$
0	0	0.60	7.30
0.05	1.80	0.65	7.35
0.10	3.50	0.70	7.50
0.15	4.70	0.75	7.70
0.20	5.40	0.80	8.00
0.25	5.90	0.85	8.25
0.30	6.35	0.90	8.50
0.35	6.70	0.95	8.80
0.40	7.00	0.96	8.90
0.45	7.10	0.97	9.00
0.50	7.20	0.98	9.20
0.55	7.25	0.99	9.50

1. Построить график изотермы адсорбции.
2. Выяснить, каким уравнением описывается данная изотерма – уравнением БЭТ или уравнением Арановича.
3. Определить коэффициенты уравнений.

Задание 7

При изучении адсорбции паров воды на оксиде кальция, предварительно вакуумированного при комнатной температуре в течение 24 ч, получены следующие данные:

P/P_s	a , ммоль/г	P/P_s	a , ммоль/г
0	0	0.65	2.60
0.05	0.20	0.70	2.90
0.10	0.40	0.75	3.20
0.15	0.60	0.80	3.50
0.20	0.65	0.85	3.80
0.25	0.70	0.90	4.10
0.30	0.90	0.95	4.45
0.35	1.10	0.96	4.60
0.40	1.30	0.97	4.65
0.45	1.60	0.98	4.75
0.50	1.80	0.99	4.80
0.55	2.10	1.00	4.95
0.60	2.25		

1. Построить график изотермы адсорбции.
2. Выяснить, каким уравнением описывается данная изотерма – уравнением БЭТ или уравнением Арановича.
3. Определить коэффициенты уравнений.

Задание 8

При изучении адсорбции паров воды на оксиде кальция, предварительно термовакuumированного при температуре 573 К в течение 4 ч, получены следующие данные:

P/P_s	a , ммоль/г	P/P_s	a , ммоль/г
0	0	0.65	8.1
0.05	1.6	0.70	8.2
0.10	3.2	0.75	8.5
0.15	4.8	0.80	9.0
0.20	6.0	0.85	9.5
0.25	6.4	0.90	10.1
0.30	6.8	0.95	10.9
0.35	7.0	0.96	11.1
0.40	7.2	0.97	11.3
0.45	7.5	0.98	11.5
0.50	7.7	0.99	11.8
0.55	7.8	1.00	12.2
0.60	8.0		

1. Построить график изотермы адсорбции.
2. Применить уравнения БЭТ, Арановича, Островского к данной изотерме.
3. Определить коэффициенты уравнений.

Задание 9

При изучении адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно вакуумированного при комнатной температуре в течение 24 ч, получены следующие данные:

P/P_s	a , ммоль/г	P/P_s	a , ммоль/г
0	0	0.65	2.80
0.05	0.25	0.70	2.95
0.10	0.50	0.75	3.10
0.15	0.75	0.80	3.25
0.20	1.00	0.85	3.60
0.25	1.30	0.90	4.10
0.30	1.50	0.95	4.80
0.35	1.75	0.96	5.10
0.40	1.95	0.97	5.20
0.45	2.15	0.98	5.50
0.50	2.35	0.99	5.90
0.55	2.50	1.00	6.10
0.60	2.65		

1. Построить график изотермы адсорбции.
2. Применить уравнения БЭТ, Арановича, Островского к данной изотерме.
3. Определить коэффициенты уравнений.

Задание 10

При изучении адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно термовакuumированного при температуре 573 К в течение 4 ч, получены следующие данные:

P/P_s	a , ммоль/г	P/P_s	a , ммоль/г
0	0	0.60	6.0
0.05	0.9	0.65	6.3
0.10	1.8	0.70	6.7
0.15	2.7	0.75	7.1
0.20	3.6	0.80	7.6
0.25	4.5	0.85	8.1
0.30	5.0	0.90	8.6
0.35	5.3	0.95	9.0
0.40	5.5	0.96	9.1
0.45	5.6	0.97	9.2
0.50	5.7	0.98	9.3
0.55	5.9	0.99	9.5

1. Построить график изотермы адсорбции.

2. Применить уравнения БЭТ, Арановича, Островского к данной изотерме.

3. Определить коэффициенты уравнений.

4. При наличии результатов расчета, проведенных в заданиях 6–10, выявить влияние температурно-вакуумной обработки на адсорбционную способность оксидов магния и кальция по отношению к парам воды.

Задание 11

При адсорбции паров метилового спирта на микропористом глинистом адсорбенте получены следующие величины адсорбции:

P/P_s	0.01	0.07	0.25	0.44	0.64	0.90
a , моль·кг ⁻¹	0.70	1.00	1.28	1.55	1.85	2.55

Построить изотерму адсорбции, предложить ее аналитическое описание и рассчитать значение a_m .

Задание 12

Изучена адсорбция паров бензола на силипоре – 0,75 (после 4 ч термической обработки при 150 °С), $m = 36.2$ мг; $N_0 = 364.244$ мм.

P , мм рт. ст.	T , °С	P_s , мм рт. ст.	P/P_s	N	ΔN	$a \cdot 10^3$, г/г	$a \cdot 10^2$, ммоль/г
9	15.8	61.24	0.147	364.0.56	0.188	16.36	20.97
15	16/0	61.85	0.243	364.048	0.196	17.06	21.87
30	16.2	64.47	0.480	363.984	0.26	22.62	20.01
39.5	16.4	63.093	0.626	363.939	0.305	26.54	34.03
49	16.4	63.093	0.777	363.808	0.436	37.94	48.64
51.5	16.4	63.093	0.816	363.690	0.554	48.21	61.80
55	16.1	62.101	0.885	363.545	0.699	60.83	77.98
57	16.2	62.470	0.912	363.427	0.817	71.09	91.14
59	16.2	62.470	0.937	363.170	1.074	93.46	119.81
60	16.2	62.47	0.961	362.008	1.274	110.84	142.13

Построить изотерму адсорбции, предложить ее аналитическое описание и рассчитать значение a_m .

СЕМИНАР 7. Удельная поверхность твердых тел. Методы определения величины удельной, активной и внешней поверхности

Для теоретических исследований и при практическом использовании адсорбентов и катализаторов весьма важной характеристикой является удельная поверхность. Перед началом физико-химического эксперимента по изучению процессов, протекающих на поверхности твердого тела, а также после его окончания, желательно, а часто совершенно необходимо знание величины удельной поверхности тех образцов адсорбентов, катализаторов, на которых проводится исследование.

Физический смысл понятия «удельная поверхность»

Любой метод определения удельной поверхности включает измерение некоторой физической характеристики, которая заведомо качественно зависит от общей площади поверхности твердого тела и может быть количественно отнесена к величине истинной удельной поверхности.

Важно подчеркнуть, что различные методы дают отличающиеся результаты и что этих различий следует ожидать. Проблема заключается в том, что при внимательном анализе понятие «удельная поверхность» становится довольно неопределенным.

Оценить, насколько трудно определить точный смысл понятия «удельная поверхность» твердого тела, можно, рассмотрев вопрос о длине некоторого участка береговой линии между двумя точками по карте [1]. На первый взгляд, длину береговой линии между двумя точками можно определить просто как расстояние вдоль берега. Однако ясно, что длина береговой линии больше прямой, соединяющей крайние прибрежные точки, так как в нее входят длины берегов многочисленных заливов, гаваней, мысов и т.д. Причем с увеличением масштаба изрезанность береговой линии возрастает, и поэтому при каждом последующем увеличении масштаба длину береговой линии приходится умножать на некоторый постоянный множитель. Этот процесс можно продолжить до бесконечности, принимая во внимание отдельные камни на берегу, отдельные песчинки и, наконец, поверхность отдельных молекул и атомов. Необходимо на чем-

то остановиться. Географы в таком случае принимают во внимание лишь изгибы, длина которых больше некоторого произвольно выбранного размера.

Аналогичным образом нередко поступают и исследователи при оценке удельной поверхности. При этом минимальный размер принимаемых во внимание неоднородностей поверхности определяют, исходя, например, из разрешающей способности микроскопа или размера молекул адсорбата.

Абсолютную величину удельной поверхности, связанную со свойствами поверхностных атомов и молекул, видом неоднородности и т.д., практически измерить невозможно, да и необходимости в этом нет. Исследователей обычно интересует такая величина удельной поверхности, которая соответствует их методу исследования. Таким образом, понятие «удельная поверхность» является относительным понятием. Действительный смысл его определяется методом измерения и теорией этого метода.

Неадсорбционные методы определения удельной поверхности

Все методы определения удельной поверхности твердых тел можно разделить на два вида: с использованием адсорбционных данных (мы их назовем адсорбционными методами определения удельной поверхности) и с использованием различных параметров, полученных другими способами (неадсорбционные методы определения удельной поверхности).

Начнем рассмотрение с последних.

Измерение удельной поверхности твердых тел по термодинамическим характеристикам. Если каким-либо образом измерены такие термодинамические величины для системы твердое тело – жидкость, как теплота растворения или теплота смачивания, то можно определить удельную поверхность твердого тела. При этом используют уравнения, связывающие теплоту смачивания порошка какой-либо жидкостью с данными по температурной зависимости краевого угла смачивания той же жидкости:

$$q = S \left(E_i \cdot \cos \theta - T \sigma_i \cdot \frac{d \cos \theta}{dT} \right) \quad (2.160)$$

или
$$q = S(E_{SV} - E_{SL}), \quad (2.161)$$

где q – теплота смачивания, отнесенная к 1 г порошка; E – полная поверхностная энергия границ раздела; SV – твердая поверхность – адсорбционная пленка; SL – твердая поверхность – жидкость; L – газ – жидкость; S – удельная поверхность твердого тела, $\text{см}^2/\text{г}$; σ_L – поверхностное натяжение жидкости.

Указанные уравнения нелегко использовать на практике. Но если имеется возможность оценить величины, стоящие в скобках уравнений (2.160) и (2.161), и помня, что они рассчитываются на 1 см^2 , можно, калориметрически определив теплоту смачивания q , рассчитать S .

Можно определить удельную поверхность твердого тела, включая следующие операции. Сначала твердое тело приводится в равновесие с насыщенным паром, при этом образуется поверхностная пленка. Если теперь исследуемый образец погрузить в жидкий адсорбат, то поверхность раздела пленка – пар исчезает и выделяется теплота, соответствующая $q = S \cdot E_L$, откуда и находят S , предполагая, что энергии E_L поверхностей раздела адсорбционная пленка – пар и жидкость – пар примерно одинаковы. Описанный метод также довольно труден, но Гаркинс и Юра успешно применили его к системе $\text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Удельная поверхность и скорость растворения твердых тел

Среди различных методов определения удельной поверхности особое место занимает метод определения поверхности растворимых материалов по скорости их растворения. Основан он на предположении о том, что при данной температуре начальная скорость растворения пропорциональна удельной поверхности твердого тела. Предположение это экспериментально проверено на образцах каменной соли. При растворении скорость прямого и обратного (осаждения) процессов связана с удельной поверхностью твердого тела соотношениями:

$$\begin{aligned} R_f &= -d[\text{NaCl}]/dt = k_1 \cdot S, \\ R_g &= d[\text{NaCl}]/dt = k_2 \cdot S \cdot a_{\text{NaCl}}, \end{aligned} \quad (2.162)$$

где $k_1 = D \cdot C_0 / \tau$; $k_2 = D / \tau$; D – коэффициент диффузии вдоль оси; τ – толщина слоя; C_0 – концентрация соли у поверхности; a_{NaCl} – активность растворенной соли.

Если образец омывается стационарным потоком воды, процесс растворения довольно точно описывается выражением для R_f . При растворении в постоянном объеме воды скорость процесса определяется алгебраической суммой R_f и R_s . Пользуясь этими данными, можно оценить удельную поверхность порошкообразных образцов.

Электрохимический метод определения удельной поверхности

Этот метод основан на линейном характере зависимости потенциала электрода φ от времени пропускания постоянного тока

$$-\varphi = k \cdot g + \text{const}, \quad (2.163)$$

где g – заряд, прошедший через электрод, равный произведению тока на время, $g = I \cdot t$.

Линейность кривой заряжения по существу означает постоянство емкости двойного слоя. Таким образом, при переходе от одной системы к другой константа k должна меняться пропорционально площади электрода, а отношение величин k_1 и k_2 для двух электродов дает отношение их удельных поверхностей. Боуден и Ридил [1] показали, что для твердых металлов истинная поверхность, как правило, значительно меньше кажущейся, или геометрической поверхности. Для платинированной платины отношение двух площадей равно 1830.

Определение удельной поверхности на основании адсорбционных данных

Уравнение Лэнгмюра $a = a_m \cdot \frac{bP}{1 + bP}$ не часто выполняется для

реальных поверхностей. Но там, где оно действительно выполняется, величина поверхности может быть определена из линеаризации зависимости a/P – a или P/a – P нахождением a_m – величины адсорбции при мономолекулярном покрытии поверхности адсорбатом. Зная площадку S_0 одной молекулы адсорбата, удельную поверхность S определяют из выражения

$$S_{yo} = a_m \cdot N_A \cdot S_0, \quad (2.164)$$

где N_A – число Авогардо.

Метод БЭТ. В материалах 6-го семинара было указано, что уравнение БЭТ недостаточно обосновано, не лишено недостатков, однако свидетельством его популярности и признания является принятие метода БЭТ различными официальными органами в качестве стандартной методики определения величины удельной поверхности. Можно без преувеличения сказать, что метод БЭТ оказал глубокое влияние на развитие теории и практики адсорбции и катализа.

Для удобства уравнение БЭТ обычно преобразуют к виду

$$\frac{P}{a(P_S - P)} - \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{P}{P_S}, \quad (2.165)$$

здесь a – равновесная величина адсорбции, измеренная при равновесном относительном давлении P/P_S ; a_m – емкость монослоя; C – константа, связанная с теплотой адсорбции в первом слое и теплотой конденсации адсорбата.

Уравнение (2.165) выражает линейную зависимость между $P/a(P_S - P)$ и P/P_S , которая оправдывается в области $P/P_S = 0.05-0.35$. У некоторых систем, например азота на графитированном угле при 77 К, линейность графика нарушается уже при $P/P_S = 0.1$. Из наклона прямой и отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, вычисляются обе константы: C и a_m . Константа a_m дает возможность по уравнению (2.164) определить удельную поверхность адсорбента или катализатора. Абсолютная точность метода, оцененная на основании сравнения с удельной поверхностью образцов, определенной другими методами, составляет 10–15%. Относительная точность, имеющая наиболее важное значение в большинстве исследований, определяется экспериментальной точностью измерения величины адсорбции и для стандартного объемного метода измерений составляет 1–3% [2,3].

Метод БЭТ допускает использование любого конденсирующегося пара, но чтобы результаты измерений были более точными, молекулы должны быть небольшого размера и приблизительно сферической формы. Следует выбирать такие пары, с которыми удобно работать при температуре измерений и для которых легко измерить давление в интервале P/P_S от 0.05 до 0.35. Подходящими адсорбатами с этой точки зрения, а также ввиду их доступности, могут слу-

жить криптон, аргон и азот. Чаще всего используют азот. Чтобы отношение P/P_s лежало в интервале 0.05–0.35, парциальное давление азота при температуре 77 К должно составлять 10–100 кПа. Если общая величина поверхности образца меньше нескольких квадратных метров, количество адсорбированного вещества составляет лишь малую долю общего количества последнего, и точность измерений становится недостаточной. Определяя при температуре жидкого азота адсорбцию пара с более высокой температурой кипения, можно при значительно более низких давлениях получить те же величины P/P_s . Количество вещества в газовой фазе при этом сильно уменьшается, а адсорбированное вещество составляет значительно большую долю общего количества, что существенно повышает точность измерений. Для таких измерений при низких давлениях часто используют криптон, давление паров которого при температуре жидкого азота равно примерно 0.4 кПа. Однако проводить измерения при низких давлениях несколько сложнее, так как аппаратура должна быть более герметичной.

Перед измерением адсорбции необходимо удалить из установки и с образца воду и адсорбированные газы. Обычно с этой целью образец нагревают в вакууме. Если этого не сделать, то медленная десорбция в процессе измерений может привести к ошибочным результатам. Измерения можно проводить весовым или объемным методами. Образец откачивают в вакууме при выбранной температуре, после чего охлаждают до температуры жидкого азота (или другого сжиженного газа) и выдерживают до установления равновесия. Исходя из равновесного давления, рассчитывают, основываясь на газовых законах, количество адсорбированного газа (азота, криптона, ксенона или другого адсорбата). Эту процедуру повторяют и получают серию величин адсорбции, соответствующих увеличивающемуся равновесному давлению с тем, чтобы затем воспользоваться уравнениями (2.165) и (2.164). «Посадочную площадку» молекулы S_0 адсорбированного газа можно определить по плотности жидкости; однако сказать наверняка, что упаковка в монослой такая же, как и в объеме жидкости, не представляется возможным. Поэтому для надежности следует проверить методику, измеряя адсорбцию на адсорбенте, поверхность которого определена независимым методом, например на непористом веществе, состоящем из однородных кристаллов или шариков. Таким способом установлено, что посадочная

площадка азота равна 0.162 нм^2 ; эта величина хорошо согласуется с величиной, рассчитанной по плотности жидкости.

В последнее время все больше исследователей считают, что вместо азота, имеющего значительный квадрупольный момент (и, значит, проявляющего известную специфичность адсорбционного взаимодействия) и эллипсоидную форму молекулы, следует применять аргон, практически не чувствительный к полярности поверхности и имеющий строго сферическую симметрию электронного облака атома. Для аргона $S_0 = 0.176 \text{ нм}^2$.

Исследования показывают, что площади, занимаемые молекулами адсорбатов, не постоянны, а могут несколько изменяться в зависимости от химической природы поверхности [3]. Так, при адсорбции бензола на графитированной термической саже $S_0 = 0.40 \text{ нм}^2$, а на гидроксированном кремнеземе $S_0 = 0.49 \text{ нм}^2$. Еще более существенное различие имеет место при модифицировании поверхности адсорбентов. Применение несоответствующей величины адсорбционной площадки приводит к искажению получаемых величин удельной поверхности, если расчет проводить по уравнению (2.164), независимо от выбора модельной изотермы. Принято, что в наименьшей степени реагируют на химическую природу поверхности адсорбентов азот, криптон и аргон. Тем не менее и для азота некоторые авторы рекомендуют использовать разные молекулярные площадки (от 0.135 до 0.175 нм^2) в зависимости от химических свойств поверхности материалов, не модифицированных или модифицированных различными органическими соединениями.

Как уже отмечалось, использование в качестве адсорбатов веществ с малой упругостью пара позволяет резко повысить чувствительность метода, но при условии точной регистрации количества адсорбированного вещества. Хорошие результаты в этом плане дает использование радиоактивных счетчиков, применяя в качестве адсорбатов ^{85}Kr или ^{133}Xe . В этом случае можно измерить поверхность образца, равную всего нескольким квадратным сантиметрам.

Если константа C достаточно велика, то изотерма адсорбции имеет довольно четкий переход от крутого подъема к прямолинейному участку, т.е. хорошо определяемую точку B , которую считают соответствующей мономолекулярному покрытию поверхности. Удельную поверхность можно определить по ординате точки B изотермы адсорбции ($a - P/P_s$) или провести прямую через начало ко-

ординат и точку, измеренную при $P/P_s \approx 0.2 - 0.3$, и получить наклон для уравнения БЭТ, равный обратной величине монослоя, в соответствии с уравнением

$$\frac{P}{a(P_s - P)} = \frac{1}{a_m} \frac{P}{P_s}. \quad (2.166)$$

Такой простой и быстрый способ требует только одной экспериментальной точки и полезен при определении поверхности серии образцов одинаковой природы.

В настоящее время для упрощения методики расчетов при вычислении удельной поверхности часто используют метод Тёмкина [4], суть которого заключается в том, что константа C этого уравнения для данного адсорбтива принимается постоянной, независимой от природы адсорбента. Так, для аргона принято постоянное среднее значение этой константы, равное 50. Тогда в уравнении БЭТ требуется определить только одну константу a_m , и оно может быть преобразовано к виду

$$a_m = a \left(1 - \frac{P}{P_s} \right) \left(1 + \frac{\frac{P}{P_s} - 1}{C} \right). \quad (2.167)$$

Таким образом, измерив всего одну точку изотермы, получив величину a при каком-либо P/P_s , можно по уравнению (2.167) вычислить a_m и найти $S_{уд}$ по формуле (2.164).

Именно такая методика расчетов принята в большинстве работающих у нас в стране установок по методу термодесорбции.

Метод БЭТ постоянно совершенствуется. Значительное усовершенствование его было достигнуто при применении аппаратуры и принципов газовой хроматографии. Величина адсорбции в этом случае измеряется по изменению концентрации адсорбата в потоке газаносителя, проходящем через образец. Благодаря высокой чувствительности детекторов удается фиксировать весьма небольшие изменения концентрации. По форме кривых полученных хроматограмм или по площади пиков рассчитываются равновесные величины адсорбции и по ним — величины поверхности. В современных хроматографических установках эту операцию выполняет интегратор. Хро-

матографические установки измерения поверхности по сравнению с вакуумными много проще в конструкции и монтаже, не содержат ртути и не требуют квалифицированного обслуживания, не уступая им в точности.

Из существующих хроматографических методов определения $S_{уд}$ наибольшее признание получил метод тепловой десорбции, с помощью которого можно измерять удельные поверхности твердых материалов с разной химической природой, дисперсностью и пористой структурой. Метод очень прост и имеет высокую чувствительность, что позволяет определять удельные поверхности от 0.01 до 600 м²/г. В качестве подвижной фазы используют смесь азота с гелием (5% N₂ по объему).

Расчет $S_{уд}$ проводят по площадям десорбционных пиков:

$$S_{уд} = \frac{S_{\text{пика}}}{S_{\text{пика(эт)}}} \cdot \frac{S_{уд(эт)}}{g}, \quad (2.168)$$

где $S_{\text{пика}}$ – площадь десорбционного пика; g – навеска образца; значком (эт) отмечен эталонный образец.

В качестве эталонных образцов с известной $S_{уд}$ используют образцы с поверхностью, близкой по химической природе к исследуемому сорбенту.

В последнее время выпускаются объемные адсорбционные установки, снабженные ЭВМ, которые задают программу измерений и обрабатывают результаты, что обеспечивает высокую производительность определения поверхности.

В заключение необходимо отметить, что существует много работ, посвященных вариантам интерпретации или новым методам вывода уравнения БЭТ, его модификации, а также поиску альтернативных методов расчета удельной поверхности, также базирующихся на адсорбционных измерениях [5].

Относительный метод Гаркинса и Юра

Широкая распространенность метода БЭТ привела к многочисленным публикациям по поводу его достоинств, недостатков, модификаций, но стоит отдать дань и другим методам.

Гаркинс и Юр [6] предложили совершенно новый подход к измерению величины поверхности методом адсорбции газов. Они на-

шли аналогию между поведением адсорбированных слоев на поверхности твердых тел и нерастворимых поверхностных пленок на жидкостях. По их представлениям, двумерное поверхностное давление π гипотетической конденсированной пленки жидкости, образованной молекулами газа и удерживаемой у поверхности, связано со средней площадью, занимаемой одной адсорбированной молекулой S_0 , уравнением

$$\pi = b - l \cdot S_0, \quad (2.169)$$

где b и l – константы.

В то же время

$$\pi = \sigma_s - \sigma,$$

где σ_s – поверхностная энергия адсорбента; σ – поверхностная энергия адсорбента после адсорбции на нем газа объемом V .

Тогда небольшие изменения π будут связаны с изменением S_0 и σ :

$$\delta\pi = -l \cdot \delta S_0 = -\delta\sigma. \quad (2.170)$$

Для S_0 можно написать

$$S_0 = \bar{V} \cdot S / V \cdot a, \quad (2.171)$$

где \bar{V} – объем одного моля газа; a и V – число молей и объем адсорбированного газа; S – удельная поверхность адсорбента.

Зависимость между давлением и объемом адсорбированного газа представим в виде тождеств:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \pi} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial \pi}{\partial V} \right)_T \equiv \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \pi} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial \pi}{\partial S_0} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial S_0}{\partial V} \right)_T. \quad (2.172)$$

Запишем известное уравнение изотермы адсорбции Гиббса в форме

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln P} \right)_T = RTC,$$

где изменение $d\pi$ соответствует изменению давления на величину $d \ln P$; C – поверхностная концентрация, выраженная числом мо-

лей, приходящихся на площадь, равную по величине удельной поверхности S . C можно определить как

$$C = \frac{a}{S} = \frac{V}{\bar{V} \cdot S}. \quad (2.173)$$

На основании уравнений (2.170) – (2.173) получаем

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial V} \right)_{T} = \frac{l \cdot (\bar{V} \cdot S)^2}{RT \cdot a \cdot V^3}.$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$\ln P = \frac{-l \cdot (\bar{V} \cdot S)^2}{2RT \cdot a \cdot V^2} + \text{const}. \quad (2.174)$$

Следовательно, графическая зависимость $\ln P$ от $1/V^2$ должна быть линейной, и значение удельной поверхности рассчитывается по формуле

$$S = \frac{1}{\bar{V}} \cdot \left(\frac{2RT \cdot a}{l} \right)^{1/2} = \kappa \cdot (\text{tg } \gamma)^{1/2}, \quad (2.175)$$

где γ – угол наклона прямой $\ln P - \frac{1}{V^2}$, κ – константа, физический смысл которой ясен из уравнения (2.175).

Авторы теории полагали, что κ зависит только от температуры и природы адсорбата и не зависит от природы поверхности. Они утверждали, что надежное значение κ можно получить с использованием независимого метода определения величины поверхности, например, основанного на измерении теплоты смачивания (2.160), (2.161). Тогда полученное значение S можно подставить в уравнение (2.175) и получить константу κ , значение которой применимо ко всем твердым телам с данным адсорбатом.

Метод Гаркинса – Юра нашел довольно широкое применение, но все же значительно уступает методу БЭТ.

Методы определения удельной поверхности, используемые менее широко

Для определения удельной поверхности твердых тел могут быть использованы и другие методы. К ним относятся, например:

– метод, основанный на усовершенствованной Дубининым теории Поляни, применяющейся для определения величины поверхности различных углей;

– метод, заключающийся в измерении поверхностных потенциалов, возникающих при адсорбции на поверхности металлических пленок;

– метод, использующий изотерму в относительных координатах. Этот метод рассмотрим подробнее.

Графическое изображение изотерм адсорбции в координатах $a - P/P_s$ часто не дает четко выраженной информации о структуре и сорбционной характеристике изучаемых адсорбентов. Поэтому В.С. Комаров [6] предлагает строить изотерму адсорбции в координатах $\left[\theta = a/a_{\max} \right] - \left[P/P_s \right]$ в виде квадрата (рис. 2.31); a_{\max} – предельная емкость поглощения при $P/P_s = 1$.

В этом случае изотермы по-разному располагаются относительно прямой линии AB , характеризующей прямо пропорциональную зависимость относительной адсорбции от величины относительного давления адсорбата.

Кривая 1 на рис. 2.31 характерна для непористых адсорбентов. Изотермы, расположенные выше линии AB (кривая 2), соответствуют адсорбции на мелкопористых адсорбентах; изотермы, лежащие ниже линии AB (кривая 3), соответствуют адсорбции на крупнопористых адсорбентах. Кривая 4 указывает на смешанно-пористую структуру адсорбентов. Наконец, изотерма в относительных координатах может дважды пересекать линию AB . Такие изотермы характерны для адсорбентов с ограниченным размером пор, объемное заполнение которых происходит при $P/P_s < 1$, и соответствуют изотермам IV и V типов по классификации Брунауэра. Каждая кривая на рис. 2.31

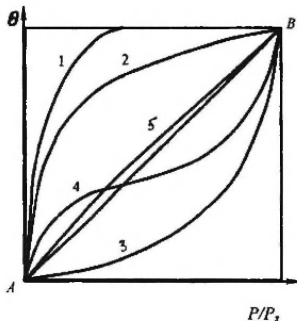


Рис. 2.31. Изотермы адсорбции в относительных координатах

характеризуется коэффициентом $k = \frac{a/a_{\max}}{P/P_S}$, свидетельствующим об

энергии взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью пористого тела.

Пользуясь изотермами, построенными в относительных координатах, можно рассчитать величину удельной поверхности по уравнению

$$S_x = \frac{k_x \cdot \alpha}{k_{\text{эт}}} \cdot S_{\text{эт}}, \quad (2.176)$$

где индекс x относится к твердому телу, поверхность которого необходимо определить, а $k_{\text{эт}}$ и $S_{\text{эт}}$ – к адсорбенту с известной поверхностью:

$$\alpha = \frac{a_{\max}^x}{a_{\max}^{\text{эт}}}.$$

Итак, построение изотерм адсорбции в относительных координатах позволяет выяснить структурные особенности адсорбентов, предсказать их область практического применения, исключить различие изотерм, получить информацию о прочности связи между адсорбатом и адсорбентом и, при наличии эталона, определить удельную поверхность адсорбентов.

Раздельное определение активной поверхности методом хемосорбции

Как правило, общая величина поверхности отличается от активной поверхности, или доли поверхности, приходящейся на активные центры, на которых происходят специфическая хемосорбция или каталитические превращения. Обширный экспериментальный материал показывает, что величины активной поверхности могут колебаться от очень малых долей общей поверхности, определенной методом БЭТ или каким-либо методом, до величин, очень близких к таковым для всей удельной поверхности. Так, для системы изобутан – алюмосиликатный катализатор, используя 2^{14}C -изобутан, было показано, что активная поверхность катализатора составляет менее $1 \cdot 10^{-4}$ мономолекулярного покрытия поверхности. В то же время у металлических пленок, полученных испарением, очень часто по-

верхность, падающая на долю активных центров, весьма близка к величине общей поверхности (или в точности равна ей). Этого нельзя сказать о металлических катализаторах на носителях. Доступную поверхность металла определяют по количеству газа, который хемосорбируется на металле и практически не адсорбируется на носителе. В качестве адсорбатов для таких измерений чаще всего используют кислород, а также водород и монооксид углерода.

Суть метода очень проста, однако практически осуществить его нелегко. Необходим подбор условий, при которых достигается монослойное покрытие металла, максимально учитывается природа металла и носителя. Для каждой системы экспериментально определяются свои оптимальные давление и температура, проводятся опыты с чистым носителем для определения его возможного вклада в величину адсорбции. Носители с большой удельной поверхностью адсорбируют водород в значительных количествах, особенно при низких температурах. В этих случаях хемосорбцию необходимо проводить при более высоких температурах.

Для определения поверхности металла необходимо знать, сколько атомов на поверхности занимает каждая молекула газа и площадь, приходящуюся на каждый поверхностный атом металла. Для водорода стехиометрическое число почти всегда равно двум, поскольку молекула водорода обычно диссоциирует при адсорбции, и каждый атом занимает один атом металла. Монооксид углерода адсорбируется в линейной или мостиковой форме и занимает на поверхности один или два атома металла соответственно.

Число атомов, приходящихся на единицу поверхности металла, примерно одинаково и соответствует $\approx 10^{19}$ атомов на квадратный метр. Для Fe, Co и Ni эта величина равна $(1.5-1.6) \cdot 10^{19}$ ат./м², для Ag — $1.15 \cdot 10^{19}$ ат./м². Наиболее подробно изучена хемосорбция водорода на платине и никеле, а также и на других металлах; исключение составляет только палладий, в котором водород растворяется. Вместо водорода в этом случае лучше использовать кислород при очень низких давлениях, а еще лучше монооксид углерода.

На серебре используется хемосорбция кислорода. Вообще адсорбция кислорода применяется нечасто, что объясняется неопределенностью стехиометрического числа и легкостью для многих систем объемного окисления. Однако в некоторых случаях при правильном выборе условий удастся получить монослой хемосорбиру-

ванного кислорода. Его затем восстанавливают водородом и определяют количество образовавшейся воды. Такой метод определения удельной поверхности называют титрованием.

Раздельное определение поверхности методом хемосорбции часто применяется к сложным оксидным системам. В качестве примера можно привести исследования, в которых анализировался состав поверхности серии катализаторов из оксидов хрома и алюминия по относительной способности этих катализаторов хемосорбировать кислород и монооксид углерода при низких температурах. Результаты, полученные при этом, показали, что количество кислорода, хемосорбированного при 77 К, может вполне закономерно характеризовать долю поверхности смешанного катализатора, которую занимает оксид хрома.

Селективная хемосорбция газов на сложных системах позволяет также определить средний размер частиц нанесенного металла, если известно его количество и предполагается определенная форма частиц. Этот метод можно применить в широком диапазоне размеров частиц, в том числе и тогда, когда метод уширения линий на рентгенограммах не пригоден. Однако следует помнить, что для изучения хемосорбции необходима очень чистая высоковакуумная установка, эксперименты следует проводить очень тщательно и столь же тщательно интерпретировать полученные результаты.

Определение величины внешней поверхности

В ряде случаев требуется знание величины внешней поверхности твердого тела. Для этой цели могут быть применены методы, позволяющие определить размеры частиц. Для тонко измельченных материалов при определении размера частиц и распределения их по радиусам широко используется седиментационный анализ. Достаточно хорошую оценку величины внешней поверхности для непористых тел можно получить путем применения оптических и электронно-микроскопических определений размера частиц. В то же время, применяя электронно-микроскопический метод, можно получить сведения о количестве крупных пор и их распределении по размерам.

С помощью рентгеноструктурного анализа определяется как внутренняя, так и внешняя поверхность частиц, так как этот метод позволяет находить предельный диаметр частиц, представляющих собой отдельные мелкие кристаллы, а не размер агломератов, кото-

рые образуются из мельчайших частиц и поэтому могут обладать пористостью.

Оценить величину внешней поверхности твердого вещества можно по падению давления газа, проходившего через плотный слой тонко измельченного материала. Для определения величины падения давления ΔP используют принудительный поток газа под давлением, средняя скорость которого через поперечное сечение канала длиной L рассчитывается по формуле

$$U_i = \frac{(\alpha')^2 \cdot \Delta P}{k \cdot \eta \cdot L},$$

где η – вязкость, α' – эквивалентный диаметр пустот между твердыми частицами. Величина этого пустого пространства определяется отношением объема пустот к общей поверхности вещества в слое. Если φ – величина пустого пространства на единицу объема, то

$$\alpha' = \frac{\varphi}{(1 - \varphi) \cdot S_v}.$$

В таком случае средняя скорость газа, измеренная по всей площади поперечного сечения слоя, в φ раз больше средней скорости (U_i) , в пустотах между частицами, и поэтому

$$U_i = (U_i)_i \cdot \varphi.$$

Два последних уравнения могут применяться для расчета величины падения давления в неподвижных слоях твердых веществ. Тогда получаем уравнение

$$U_i = \frac{\varphi^2 \cdot \Delta p}{(1 - \varphi)^2 \cdot S_v^2 \cdot k \cdot \eta \cdot L}, \quad (2.177)$$

из которого рассчитывается S_v .

В литературе по адсорбционным процессам и гетерогенному катализу можно найти и другие методы определения удельной поверхности твердых тел. Как указывалось в начале этого раздела, экспериментатор выбирает тот метод определения удельной поверхности для изучаемых образцов, который более всего по физико-химическим свойствам соответствует методу исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Адамсон А.У.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 509 с.
2. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
3. *Химия привитых поверхностей соединений* / Под ред. д-ра хим. наук Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 589 с.
4. *Темкин М.И.* //Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. С. 1610.
5. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 413 с.
6. *Комаров В.С.* Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977. 246 с.

ПРИМЕРЫ И ЗАДАНИЯ

Пример

По данным, полученным по адсорбции паров криптона на силикагеле, определить величину поверхности адсорбента. Площадь, занимаемая одной молекулой криптона, составляет $21,5 \text{ \AA}^2$. Нанести полученное значение a_m на изотерму адсорбции.

№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s	№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s
1	0.591	0.029	5	1.202	0.240
2	0.821	0.077	6	1.363	0.339
3	1.003	0.141	7 «д»	1.300	0.302
4	1.109	0.192			

Примечание. «д» – десорбция.

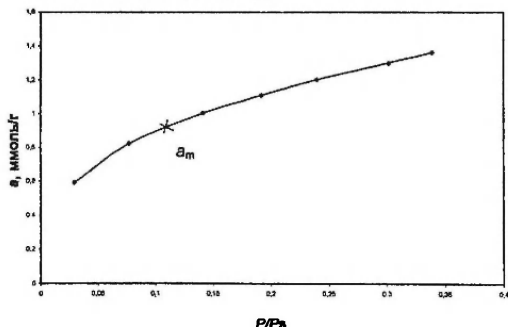


Рис. 2.32. Изотерма адсорбции паров криптона на силикагеле

Решение. По данным, приведенным в таблице, строим изотерму адсорбции криптона на силикагеле (рис. 2.32).

Для определения удельной поверхности адсорбента необходимо найти величину a_m , чтобы затем воспользоваться уравнением (2.164). Сделаем предположение, что адсорбционный процесс на поверхности силикагеля соответствует представлениям теории БЭТ и изотерма адсорбции описывается уравнением БЭТ (2.165). Для проверки этого предположения необходимо построить изотерму адсорбции в координатах $(P/P_s)/[a(1-P/P_s)] - P/P_s$. Вычисляем значения $(P/P_s)/[a(1-P/P_s)]$ и заносим в таблицу.

P/P_s	a , моль/кг	$(P/P_s)/[a(1-P/P_s)]$
0.029	0.591	0.051
0.077	0.821	0.102
0.141	1.003	0.164
0.192	1.109	0.214
0.240	1.202	0.263
0.339	1.363	0.377

Строим график зависимости этой величины от P/P_s (рис. 2.33).

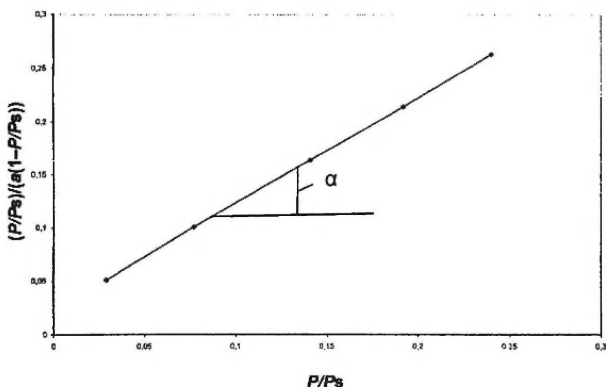


Рис. 2.33. Изотерма адсорбции паров криптона на силикагеле в координатах $(P/P_s)/[a(1-P/P_s)] - P/P_s$

Как видно из рис. 2.33, зависимость в координатах $(P/P_s)/[a(1-P/P_s)] - P/P_s$ представляет собой прямую линию, что свидетельствует о том, что изотерма адсорбции криптона на силикагеле подчиняется уравнению БЭТ. Наклон прямой дает значение $(C-1)/a_m C = 1.067$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение $1/a_m C = 0.012$. Сложив эти две величины, получаем $1/a_m$:

$$(C-1)/a_m C + 1/a_m C = 1/a_m = 1.067 + 0.012 = 1.079;$$

$$a_m = 0.927 \text{ ммоль/г}; C = (1/a_m)/(1/a_m C) = 1.079/0.012 = 89.9.$$

Удельная поверхность, рассчитанная по уравнению (2.164):

$$S = a_m \cdot S_0 \cdot N_a = 0.927 \cdot 10^{-3} \cdot 21,5 \cdot 10^{-20} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 120 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Задание 1

По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ К}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s	0.06	0.12	0.20	0.30	0.40	0.50
a , моль/кг	0.40	0.55	0.68	0.83	0.98	1.20

Задание 2

По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ К}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
a , моль/кг	0.31	0.53	0.69	0.83	0.96	1.10

Задание 3

По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ К}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
$a \cdot 10^2$, моль/кг	3.85	5.25	6.30	7.13	7.87	8.59

Задание 4

По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ К}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_s	0.04	0.08	0.16	0.22	0.27
$a \cdot 10^2$, моль/кг	3.48	4.83	6.24	7.24	8.05

Задание 5

По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ К}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_S	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
a , моль/кг	0.25	0.40	0.49	0.57	0.65	0.72

Задание 6

По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_S	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40
a , моль/кг	0.36	0.51	0.60	0.68	0.82	0.98

Задание 7

По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_S	0.05	0.12	0.19	0.26	0.34	0.44
$a \cdot 10^2$, моль/кг	3.10	5.93	7.95	9.90	12.10	15.30

Задание 8

По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_S	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
a , моль/кг	0.18	0.26	0.33	0.37	0.42	0.46

Задание 9

По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_S	0.06	0.12	0.20	0.30	0.40	0.50
a , моль/кг	0.40	0.55	0.68	0.83	0.98	1.20

Задание 10

По изотерме адсорбции бензола определить удельную поверхность адсорбента ($T = 293 \text{ K}$, $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_S	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40
a , моль/кг	0.36	0.51	0.60	0.68	0.82	0.98

Задание 11

По изотерме адсорбции азота определить удельную поверхность адсорбента ($T = 77 \text{ K}$, $S_0 = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_S	0.04	0.09	0.16	0.20	0.30
a , моль/кг	2.20	2.62	2.94	3.11	3.58

Задание 12

По изотерме адсорбции азота определить удельную поверхность адсорбента ($T = 77 \text{ K}$, $S_0 = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_S	0.029	0.05	0.11	0.14	0.20
a , моль/кг	2.16	2.39	2.86	3.02	3.33

Задание 13

По изотерме адсорбции азота определить удельную поверхность адсорбента ($T = 77 \text{ K}$, $S_0 = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/P_S	0.02	0.04	0.08	0.14	0.16	0.18
a , моль/кг	1.86	2.31	2.72	3.07	3.12	3.23

Задание 14

По данным, полученным по адсорбции паров криптона на силикагеле, определить величину поверхности адсорбента. Буквой «д» отмечена десорбционная точка. Площадь, занимаемая одной молекулой криптона, составляет $21,5 \text{ Å}^2$. Нанести полученное значение a_m на изотерму адсорбции.

№ п/п	a , ммоль/г	P/P_S
1	32.675	0.0189
2	61.763	0.1543
3	68.738	0.2204
4	71.235	0.2454
5 «д»	57.384	0.1211

Задание 15

По данным, полученным при измерении адсорбции пара криптона на рутиле при температуре жидкого азота, определить величину поверхности адсорбента. Площадь, занимаемую одной молекулой криптона на поверхности TiO_2 , принять равной $19,5 \text{ Å}^2$.

№ п/п	a , ммоль/г	P/P_S	№	a , ммоль/г	P/P_S
1	14.1	0.00214	5	36.6	0.1850
2	20.9	0.00846	6	39.3	0.2342
3	32.2	0.09220	7	39.5	0.2538
4	35.5	0.15860	8	45.6	0.3932

Задание 16

По данным, полученным при измерении адсорбции пара криптона на рутиле при температуре жидкого азота, определить величину поверхности адсорбента. Площадь, занимаемую одной молекулой криптона на поверхности TiO_2 , принять равной $19,5 \text{ \AA}^2$.

P/P_s	0.00214	0.00846	0.0922	0.1586	0.1850
a , ммоль/г	14.1	20.9	32.2	35.5	36.6

P/P_s	0.2342	0.2538	0.3932
a , ммоль/г	39.3	39.5	45.6

Задание 17

По данным, полученным из адсорбции паров криптона на силикагеле, определить величину поверхности. Площадь, занимаемая одной молекулой криптона, составляет $21,5 \text{ \AA}^2$. Нанести полученное значение a_m на изотерму адсорбции.

№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s
1	0.5910	0.0292
2	0.8213	0.0770
3	1.0027	0.1410
4	1.1093	0.1920
5	1.2022	0.2400
6	1.3625	0.3390

Задание 18

При исследовании адсорбции азота на 1 г активированного угля при 273 К получены следующие результаты (объем поглощенного газа пересчитан к н.у.):

P , торр	4.5	9.2	18.6	40.2
V , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	1.12	2.22	4.22	8.02

Выяснить, описываются ли эти данные изотермой Лэнгмюра, и определить площадь поверхности адсорбента, если в плотном монослое молекула азота занимает площадь $0,162 \text{ нм}^2$.

Задание 19

Вычислить площадь поверхности катализатора, 1 г которого при образовании монослоя адсорбирует при н.у. 83 г азота. Принять, что эффективная площадь, занятая молекулой азота, равна $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Задание 20

Удельная поверхность активированного угля $400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Плотность метанола при 288 К равна $0,7958 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Определить максимальное количество метанола, которое может адсорбировать 1 г угля при 288 К при образовании мономолекулярного слоя.

СЕМИНАР 8. Пористые сорбенты. Закономерности протекания сорбционных процессов на пористых сорбентах. Определение размеров пор

Многие весьма важные адсорбенты и катализаторы являются веществами со слабо развитой или сильно разрушенной структурой и поэтому характеризуются огромной внутренней поверхностью от десятков до сотен квадратных метров и весьма разнообразной пористостью.

Пористость адсорбентов и катализаторов, размер и форма пор оказывают существенное влияние на их адсорбционную способность и каталитическую активность. Пористыми являются не только адсорбенты и катализаторы, но и многие материалы, используемые в технике и быту. Поэтому изучение пористой структуры различных объектов и систем является важной задачей. Прежде всего, определимся с некоторыми основными понятиями, используемыми при рассмотрении пористой структуры твердых тел.

Пористость – это отношение объема открытых пор к общему объему пористого твердого тела.

Открытая пора – полость или канал, связанный с внешней поверхностью твердого тела.

Закрытая пора – полость, не связанная с внешней поверхностью.

Пустота – пустое пространство (промежуток) между частицами.

Агломерат – ансамбль жестко связанных друг с другом частиц.

Агрегат – ансамбль рыхло и слабо связанных частиц.

Кора – сердцевина поры, в которой происходит конденсация. Перед капиллярной конденсацией стенки пор уже покрыты адсорбционной пленкой толщиной τ . Радиусы поры r_p и коры r_k различаются на 2τ : $r_p - r_k = 2\tau$.

Классификация пор и пористых тел по различным признакам

Наличие пор, различие их по размерам и форме дало возможность на основании изучения адсорбентов, применяемых на практике, классифицировать их по структурным типам. Такая классификация значительно облегчила исследования высокодисперсных тел и раскрыла большие возможности научного подхода в подборе адсорбентов и катализаторов для практического их использования в самых различных областях.

В разное время было предложено несколько классификаций.

Первая попытка такой классификации была сделана Келинг, которая на основании величины среднего радиуса пор пыталась разделить адсорбенты на 4 группы (адсорбенты, в которых не происходит или, наоборот, происходит капиллярная конденсация, крупнопористые адсорбенты, адсорбенты, способные поглощать крупные молекулы). Эта классификация не получила научного признания.

М.М. Дубинин разделил активные угли на мелкопористые и крупнопористые, предложив в каждом случае свои уравнения, описывающие адсорбцию.

С. Брунауэр, Л. Деминг, У. Деминг и Э. Теллер предложили 5 типов структурных изотерм (см. рис. 2.21), 4-й и 5-й виды которых характеризуют капиллярную конденсацию на пористых сорбентах.

Наиболее признанной и часто используемой классификацией является классификация А.В. Киселева [1], который делит адсорбенты на 4 структурных типа: непористый, однородно-крупнопористый, однородно-тонкопористый, смешанный. Каждому из этих типов отвечают определенный вид изотерм адсорбции – десорбции и дифференциальная кривая распределения пор по размерам. Классификация А.В. Киселева была дополнена И.Е. Неймарком, который ввел промежуточные группы адсорбентов: однородно-ультрапористые, однородно-среднепористые и др.

В 1972 г. в качестве официальных рекомендаций IUPAC принята классификация М.М. Дубинина, основанная на размерах пор [2]. Пory с эффективным размером $H < 2$ нм называют *микропорами*, в

диапазоне $2 \text{ нм} \leq H \leq 50 \text{ нм}$ – *мезопорами* и при $H > 50 \text{ нм}$ – *макропорами*, причем под размером H подразумевается диаметр наибольшей окружности, которая может быть вписана в плоское сечение поры произвольной формы. Эта классификация базируется на особенностях механизма адсорбции в порах разного размера.

В микропорах потенциал адсорбции повышен из-за сложения дисперсионных потенциалов близко расположенных стенок пор, поэтому такие поры заполняются при малых относительных давлениях P/P_s . Теплота адсорбции в таких порах выше теплоты обычной конденсации соответствующего адсорбата в жидкость. Кроме того, микропоры размером до двух молекулярных диаметров адсорбата ($\sim 0.7 \text{ нм}$ для адсорбции азота при 77 К) называют *ультрамикропорами*, а размером в 2–5 молекулярных диаметров – *супермикропорами*. Это дополнительное разделение обусловлено тем, что ультрамикропоры заполняются без образования монослоя на поверхности пор, а в супермикропорах сначала формируется монослойное покрытие, а далее из-за наложения дисперсионных потенциалов в оставшихся узких зазорах происходит спонтанное заполнение (кооперативный механизм заполнения по Сингу [3]).

В мезопорах сначала происходит моно- и полимолекулярная адсорбция на поверхности, а затем объемное заполнение по механизму капиллярной конденсации. Теплоты адсорбции при таком заполнении обычно близки к теплотам конденсации адсорбата в жидкость. Размер макропор слишком велик для осуществления капиллярной конденсации, поэтому в таких порах происходит лишь обратимая моно- и полимолекулярная адсорбция.

Адсорбенты, имеющие поры с преимущественным размером в диапазоне микропор, называют *микропористыми* (или, соответственно, *ультрамикропористыми* либо *супермикропористыми*), в диапазоне мезопор – *мезопористыми*, в диапазоне макропор – *макропористыми*. Системы с порами разных типов называют, соответственно, *микромезопористыми*, *микромакропористыми* и т.д. или *разнородно-пористыми*. В последнем случае адсорбция происходит одновременно в порах всех типов вплоть до полного заполнения микропор, далее продолжается в мезо- и макропорах по механизмам полимолекулярной адсорбции, затем в мезопорах начинается капиллярная конденсация при продолжающейся полимолекулярной адсорбции в крупных мезо- и макропорах. После предельного заполнения

мезопор продолжается лишь полимолекулярная адсорбция на поверхности макропор [4].

Классификация М.М. Дубинина базируется на особенностях механизмов адсорбции в порах разного размера, но не учитывает морфологию элементов пористого тела, их взаимное размещение и связность.

Классификации, основанные на геометрическом строении, предлагались в работах многих авторов. Одна из наиболее популярных была дана в 1958 г. А.В. Киселевым [1], предложившим разделить все пористые тела на два основных класса: системы с корпускулярной и губчатой структурами. Корпускулярные пористые тела состоят из слипшихся или сросшихся частиц разной формы и размера, и порами являются промежутки между этими частицами. В губчатых телах невозможно выделить отдельные первичные частицы, и поры в них представляют сеть каналов и полостей различной формы и переменного сечения.

Подобная морфологическая систематизация типичных пористых материалов по форме их первичных текстурных элементов развивалась А.П. Карнауховым [5]. В его работах выделено шесть наиболее типичных форм частиц в корпускулярных системах: сферы или овалы, пластины, иглы или волокна, веретена, сплошные трубки и многогранники. Дополнительно выделены классы смешанных структур: корпускулярно-губчатые (в первичных частицах тонкие поры губчатого строения) и губчато-корпускулярные (в крупных полостях губчатых систем отложения мелких частиц) тела. Однако эта классификация не охватывает все имеющиеся структуры.

Л.В. Радужкевич [4] для более общего статистического описания пористых сред предложил классифицировать их сразу по двум признакам: а) механизму образования или происхождения и б) общему характеру текстуры. По первому признаку выделены две основные группы: системы сложения и системы роста. Системы сложения образуются при случайном соединении (суммировании) первичных частиц или их агрегатов. В случае непористых частиц это аналог корпускулярных систем А.В. Киселева. Системы роста – результат развития (роста) системы пор, например в процессах выгорания, растворения и т.д., или ориентированного роста каркаса твердой фазы, происходящего, в частности, при образовании цеолитов, кораллов и т.д.

Классификация по второму признаку – общему характеру текстуры, выделяет системы с четко упорядоченной и разупорядочен-

ной структурами. Дополнительно обращено внимание на системы с практически закрытыми порами (пенопласты, пены, сильно спеченные материалы и др.), которые требуют особых подходов.

Приведенный краткий обзор показывает, что достаточно универсальная и простая классификация пористых материалов, эквивалентная классификации кристаллических веществ, отсутствует. Однако, по сути, существует система взаимодополнительных классификаций, учитывающая упорядоченность, характерную морфологию и размеры на разных иерархических уровнях, степень связности, состав, гетерогенности различного рода и т.д. Эта система в принципе позволяет достаточно определенно классифицировать практически любое пористое тело по рассмотренному комплексу признаков, который при необходимости может быть расширен [4].

Модельные виды пор и закономерности капиллярной конденсации на пористых сорбентах

Характерной особенностью адсорбции в мезопористых системах является протекание капиллярной конденсации, которая наблюдается при относительном давлении паров меньше единицы ($P/P_s < 1$) и температуре ниже критической температуры адсорбции при условии смачиваемости стенок пор адсорбированной фазой. Причиной капиллярной конденсации является образование вогнутых менисков адсорбированной фазы, равновесное давление P над которыми определяется уравнением Кельвина (Томсона)

$$\ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}. \quad (2.178)$$

Это уравнение связывает давление насыщенного пара P над выпуклым (знак «плюс») или вогнутым (знак «минус») сферическим мениском радиуса r с давлением насыщенного пара P_s над плоской поверхностью жидкости, имеющей молярный объем V_m и поверхностное натяжение σ . T – абсолютная температура, R – газовая постоянная. Уравнение может быть записано в форме

$$\frac{P}{P_s} = e^{\pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}}. \quad (2.179)$$

При $r = \infty$ $P = P_s$, что соответствует плоской поверхности. При любом другом положительном значении r для выпуклой поверхности $P > P_s$ и тем больше, чем меньше r в соответствии с уравнением

$$P/P_s = e^{\frac{2\sigma V_m}{rRT}}, \quad (2.179)$$

а для вогнутой поверхности $P < P_s$ в соответствии с выражением

$$P/P_s = e^{-\frac{2\sigma V_m}{rRT}}, \quad (2.181)$$

и тем меньше, чем меньше r .

Таким образом, уравнения показывают, что конденсация пара при выпуклом сферическом мениске начинается при большем, а при вогнутом — при меньшем давлении, чем на плоской поверхности.

При сферическом и цилиндрическом менисках два радиуса кривизны получают сечением поверхности раздела двумя взаимно перпендикулярными плоскостями, каждая из которых проходит через нормаль, восстановленную из точки поверхности. Для сферического мениска оба радиуса кривизны равны друг другу и средний радиус равен r_m ($\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{2}{r_m}$). При цилиндрической форме мениска $r_1 = r_k$, $r_2 = \infty$. Тогда имеем $\frac{1}{r_k} = \frac{2}{r_m}$ и $r_m = 2r_k$ (напоминаем, что r_k — радиус

кóры, сердцевины поры, в которой происходит конденсация). Уравнение Кельвина позволяет определить r_k , а не r_m . Чтобы перейти от r_m к размеру кóры, необходимо знать ее форму и краевой угол θ между капиллярным конденсатом и адсорбционной пленкой. Для сферического мениска $r_k = r_m \cos \theta$. При использовании уравнения Кельвина допускается, что $\theta = 0$, а $\cos \theta = 1$, так как определить θ в поре практически невозможно.

Исходя из вышесказанного, уравнение Кельвина для сферического мениска принимает вид

$$P/P_s = e^{-\frac{2\sigma V_m}{r_k RT}} \quad (2.182)$$

или с учетом обозначения $\frac{\sigma V_m}{RT} = K$

$$P/P_s = e^{\frac{2K}{r_k}}, \quad (2.183)$$

для цилиндрического мениска

$$P/P_s = e^{\frac{K}{r_k}}. \quad (2.184)$$

Капиллярная конденсация возможна в обратимой и необратимой формах. Необратимая капиллярная конденсация характеризуется тем, что десорбционная ветвь на изотерме всегда выше адсорбционной – наблюдается гистерезис. При обратимой капиллярной конденсации адсорбционные и десорбционные ветви совпадают.

Представления о механизме образования или отсутствия гистерезиса на изотермах адсорбции – десорбции базируются на нескольких модельных видах пор, основными из которых являются:

1. Конусообразная пора со сферическим мениском.
2. Клинообразная пора с цилиндрическим мениском.
3. Цилиндрическая пора, закрытая с одного конца (пробиркообразная).
4. Цилиндрическая открытая пора.
5. Бутылкообразная пора с цилиндрическими полостями.
6. Бутылкообразная пора с сужающимися полостями.
7. Бутылкообразная пора с расширяющимися полостями.
8. Пора круглого сечения с постепенно изменяющимся радиусом.
9. Пора в виде промежутка между плотноупакованными глобулами одинакового размера.
10. Щелевидные поры с параллельными стенками.

Существуют две признанные теории капиллярно-конденсационного гистерезиса. Одна из них основана на представлении о двух формах менисков с различной кривизной поверхности, образующихся при заполнении поры и освобождении её при десорбции. Другая связывает гистерезис с образованием при адсорбции и десорбции мениска одинаковой формы, но с различной кривизной в разных частях поры. Эти две теории не являются альтернативными, оба механизма имеют место в разных пористых системах или в разных их частях.

В порах 1–3 типов происходит обратимая капиллярная конденсация. Таким порам соответствуют изотермы без петли гистерезиса.

В вершине конуса или в месте пересечения двух плоскостей клина начинается зародышеобразование, приводящее к появлению сферического (1-й тип) или цилиндрического (2-й тип) мениска. В обоих случаях процесс испарения будет точно обратен процессу конденсации, будет проходить в соответствии с уравнениями (2.183) для 1-го типа, (2.184) – для 2-го типа, и поэтому петля на изотерме отсутствует. Если поры адсорбента представляют собой цилиндры, закрытые с одного конца (пробиркообразные) (3-й тип), то конденсация в таких порах начинается с закрытого конца капилляра с образованием полусферического мениска. Его радиусы r_1 и r_2 одинаковы и равны r_m , который в свою очередь равен r_k . Таким образом, капиллярная конденсация, приводящая к заполнению всей поры, происходит при относительном давлении в соответствии с уравнением (2.183). Процесс испарения начинается также со сферического мениска у открытого конца капилляра при том же самом давлении [уравнение (2.183)]. Петли гистерезиса здесь также не наблюдается.

Если цилиндрическая пора открыта с обоих концов (открытая цилиндрическая пора), процесс отличается от вышеописанного, так как при конденсации мениск имеет цилиндрическую форму (процесс инициируется пленкой на стенках цилиндра). Конденсация происходит при относительном давлении в соответствии с уравнением:

$$P/P_s = e^{\frac{-K}{r_k}} \text{ и приводит к полному заполнению поры.}$$

Испарение же из полностью заполненной поры происходит со сферического мениска на обоих концах капилляра и пора освобождается при относительном давлении, определяемом уравнением

$$P/P_s = e^{\frac{2K}{r_k}}. \text{ На изотерме наблюдается петля гистерезиса.}$$

Разновидностью цилиндрической поры является модель бутылкообразной поры. Её можно представить как закрытый с одного конца цилиндр с узким горлом на другом конце. Ход процесса капиллярной конденсации в такой поре различается в зависимости от того, будет ли радиус полости больше или меньше удвоенной величины радиуса поры в горле. В первом случае конденсация, начавшись у основания поры, приведет к полному заполнению как полости, так и горла поры при относительном давлении в соответствии с

уравнением $\frac{P}{P_s} = e^{-\frac{2K}{r_w}}$, где r_w радиус полости поры. Испарение из полностью заполненной поры начнется с полусферического мениска в горле поры при относительном давлении $\frac{P}{P_s} = e^{-\frac{2K}{r_n}}$, где r_n — радиус горла поры, и будет продолжаться до тех пор, пока не закончится испарение и из крвы плоскости. Таким образом, адсорбционная ветвь петли дает возможность рассчитать радиус крвы в полости, в то время как десорбционная ветвь позволяет рассчитать радиус крвы в горле.

Если же $r_w/r_n > 2$, то конденсация пройдет в горле, но не сможет распространиться на полость до тех пор, пока давление не возрастет

до $\frac{P}{P_s} = e^{-\frac{2K}{r_n}}$. Испарение произойдет так же, как в первом случае,

т.е. при давлении $\frac{P}{P_s} = e^{-\frac{2K}{r_n}}$ испарится весь конденсат из всей крвы бутылкообразной поры, и на изотерме будет наблюдаться петля гистерезиса.

Если полость бутылкообразной поры представляет собой усеченный конус, процесс освобождения каждой из разновидностей такой поры будет зависеть от отношения r_w/r_n и r_w^*/r_n^* ; r_w, r_w^* — радиусы крвы в наиболее узком и наиболее широком местах поры.

При рассмотрении адсорбентов с бутылкообразными порами более реальным являются представления о том, что полости пор каким-то образом взаимосвязаны и образуют 8-й вид пор, т.е. поры круглого сечения с постепенно изменяющимся радиусом, механизм конденсации и испарения в которых будет находиться в соответствии с рассмотренным.

Девятый вид пор представляет собой упрощенную модель пористых тел, состоящих из сферических частиц, каждая из которых находится в контакте с двумя или более соседними частицами. В таких порах конденсация инициируется адсорбционной пленкой в промежутках между соприкасающимися глобулами и приводит к образованию конденсата с поверхностью приблизительно тороидальной формы. С повышением давления мениск продвигается внутрь поры до тех пор, пока соседние мениски не сольются друг с

другом. Тогда приблизительно сферическая полость радиуса r_c скачкообразно заполняется при относительном давлении $P/P_s = e^{\frac{2K}{r_c}}$.

Процесс десорбции из заполненной поры до некоторой степени аналогичен рассмотренному для бутылкообразной поры: испарение начинается с полусферического мениска в горле полости, и последняя скачкообразно освобождается при относительном давлении

$$P/P_s = e^{\frac{2K}{r_f}}, \text{ где } r_f - \text{ радиус окружности, вписанной в горло поры.}$$

Поскольку $r_f < r_c$, в данном случае гистерезис имеет место.

Многие системы состоят из пластинчатых, чешуйчатых частиц, между которыми возникают щелевидные поры (10-й вид). В идеальном случае, когда стенки щели плоские и расположены параллельно друг другу, причина гистерезиса выявляется совершенно отчетливо. В прямом процессе адсорбции при давлении ниже давления насыщенного пара, капиллярная конденсация не имеет места, поскольку радиус кривизны плоской поверхности равен бесконечности. С увеличением давления пара толщина адсорбционной пленки на противоположных стенках увеличивается до значения $d_k/2$ (d_k – ширина щелевидной поры), при котором пленки сомкнутся и пора заполнится адсорбатом. Если ширина поры больше нескольких диаметров, состояние адсорбата близко к жидкому, испарение может начаться с цилиндрического мениска и продолжаться до полного освобождения поры. Таким образом, механизм заполнения и освобождения поры совершенно различен: адсорбция в прямом процессе и капиллярное испарение – в обратном. Но это в идеальном случае. На практике стенки щелевидных пор, как правило, не параллельны и изменяются в процессе адсорбции и десорбции из-за нежесткости адсорбентов [3].

В данном разделе рассмотрена классическая теория капиллярной конденсации в моделях одиночных элементарных пор. В реальных адсорбентах и катализаторах поры разного размера и разной формы в большинстве случаев связаны друг с другом в единую лабиринтообразную систему, в которой сужения (горла пор) чередуются с расширениями (полостями).

Взаимосвязь пор вносит важные особенности в процесс капиллярной конденсации, которые проявляются главным образом в процессе испарения конденсата из пор. При десорбции конденсат внут-

ри зерна, если даже он находился и в широких порах, оказывается блокированным жидким сорбатом, запирающим его выход к периферии зерна, и только при снижении давления до определенной величины, зависящей от соотношения размеров пор в зерне и от характера их связи, начинается испарение конденсата из внутренних областей зерна. Эти особенности десорбции пара из зерна адсорбента позволяет объяснить и количественно описать теория перколяции.

Английское слово «percolation» означает просачивание, фильтрацию. Хотя в некоторых отечественных работах эта теория получила название теории протекания, в большинстве случаев все же употребляют термин «теория перколяции». Применение теории перколяции к описанию капиллярной конденсации во взаимосвязанной системе дано в [5].

Особенности и основы теории адсорбции в микропорах

Механизм адсорбции на микропористых адсорбентах, размеры пор которых соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, существенно отличается от механизма адсорбции на непористых и крупнопористых адсорбентах. Это связано с наложением потенциалов противоположных стенок пор и более высокой энергией связи молекул адсорбата в микропоре.

Адсорбция в микропорах не сопровождается образованием адсорбционных слоев – происходит объемное заполнение адсорбционного пространства.

На изотерме нет точки, указывающей на емкость монослоя (плато на изотерме свидетельствует о конце заполнения пор и не соответствует завершённому слою).

Удельную поверхность микропористого сорбента рассчитывать не имеет смысла, теряет смысл понятие величины посадочной площадки, приходящейся на одну молекулу в адсорбционном слое.

Понятие поверхностного натяжения для адсорбции теряет физическую сущность в микропорах.

Адсорбция в микропорах – особый вид адсорбции, при котором адсорбат не представляет отдельной фазы, наделенной определенными физико-химическими свойствами. Адсорбат в микропоре представляет собой цепочку молекул, взаимосвязанных друг с другом лишь в направлении вдоль канала поры, так как при адсорбции не образуются последовательные адсорбционные слои.

В 1947 г. М.М. Дубинин и Л.В. Радушкевич предложили уравнение для оценки объема микропор по областям изотермы адсорбции, относящимся к малым и средним давлениям. Они развили теорию адсорбции Поляни, одним из главных параметров которой является величина ϵ , определяемая выражением

$$\epsilon = RT \ln \frac{P_s}{P}. \quad (2.185)$$

Поляни назвал ϵ адсорбционным потенциалом, однако М.М. Дубинин предпочел термин «дифференциальная молярная работа адсорбции».

Согласно М.М. Дубинину, в микропорах происходит не послойная адсорбция на стенках, а объемное заполнение. Поэтому вторым параметром является степень заполнения микропор θ , определяемая выражением

$$\theta = W / W_s, \quad (2.186)$$

где W_0 – общий объем микропор; W – объем микропор, заполняемых при некотором P/P_s .

Согласно одному из основных постулатов, θ является функцией ϵ

$$\theta = f\left(\epsilon / \beta\right), \quad (2.187)$$

где β – коэффициент аффинности, или подобия, который приводит к совпадению характеристических кривых зависимости θ от ϵ для различных адсорбтивов с характеристической кривой для некоторого адсорбата, произвольно выбранного в качестве стандартного (Дубининым выбран бензол). Поэтому для стандартного пара $\beta = 1$. Дополнительные допущения, основанные на экспериментальных данных, состоят в том, что отношение ϵ_1/ϵ_2 для любой пары адсорбатов не зависит от θ , откуда следует, что β – константа, имеющая свое собственное значение для каждого адсорбата.

Приняв, что распределение степени заполнения микропор по дифференциальной молярной работе адсорбции описывается гауссовой кривой, М.М. Дубинин и Л.В. Радушкевич получили выражение

$$\theta = \exp \left[-k \left(\frac{\varepsilon}{\beta} \right) \right]^2, \quad (2.188)$$

где k – еще один характеристический параметр. Решая совместно уравнения (2.185) – (2.188), получим

$$W = W_0 \exp \left\{ - \left(\frac{k}{\beta^2} \right) \cdot \left[RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^2 \right\} \quad (2.189)$$

или

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left\{ -B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \cdot \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^2 \right\}, \quad (2.190)$$

$$\text{где} \quad B = R^2 \cdot k. \quad (2.191)$$

Чтобы можно было построить график, уравнение (2.190) следует преобразовать:

$$\ln W = \ln W_0 - D \left[\ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right]^2, \quad (2.192)$$

где $D = B(T/\beta)^2$.

В этом уравнении W – адсорбированное количество, выраженное в виде объема жидкости: $W = \frac{n}{\rho^*}$, где ρ^* – плотность адсорбата в микропорах. При температурах, достаточно низких по сравнению с критическими, например вблизи точки кипения адсорбтива, ρ^* можно принять равной плотности нормального жидкого адсорбтива.

Параметр k в уравнении (2.188) выражает ширину гауссова распределения кумулятивного объема микропор W по нормализованной работе адсорбции ε/β и определяется поэтому пористой структурой. Таким образом, константа B также [уравнения (2.190), (2.192)] характеризует пористую структуру адсорбента, и в соответствии с этим она была названа структурной константой адсорбента.

Согласно уравнению (2.192) график Дубинина – Радускевича, т.е. зависимость $\ln W$ [или $\ln(n/\rho_l)$] от $[\ln(P_s/P)]^2$, отсекает на оси ординат отрезок, равный логарифму общего объема микропор W_0 . По

Для достаточного большого числа систем графики действительно имеют вид прямых и могут быть линейными в очень широком интервале относительных давлений.

Рассмотренные выше уравнения явились основой известной сейчас теории заполнения микропор (ТОЗМ), разработанной школой академика Дубинина. Общее уравнение ТОЗМ записывается в виде

$$\epsilon' = W/W_0 = \exp \left[\left(-\frac{\epsilon}{\beta E_0} \right)^n \right]. \quad (2.193)$$

Параметр E_0 – характеристическая энергия адсорбции, возрастающая с уменьшением среднего размера микропор, показатель степени n определяется энергетической однородностью адсорбента, его значения обычно меняются в пределах 1–3, возрастая с увеличением энергетической однородности. Для цеолитов, например, он равен 3. Уравнение при $n = 2$ называют уравнением Дубинина – Радускевича, а при произвольных n – уравнением Дубинина – Астахова. В [5] представлено уравнение ТОЗМ, состоящее из двух членов:

$$W = W_{01} \exp \left[- \left(\frac{\epsilon}{\beta E_{01}} \right)^2 \right] + W_{02} \exp \left[- \left(\frac{\epsilon}{\beta E_{02}} \right)^2 \right]. \quad (2.194)$$

Индексы 1 и 2 относятся к первой и второй микроструктурам соответственно.

Теории объемного заполнения пор постоянно совершенствуется.

Определение размеров пор

Используя уравнение Кельвина

$$\frac{P}{P_s} = e^{-\frac{2\sigma V_m}{r_c RT}},$$

можно определить размеры пор твердых тел. В порах различной формы при адсорбции образуются как сферические, так и цилиндрические мениски, при десорбции – только сферические. Поэтому чаще всего используется десорбционная ветвь изотерм для определения эффективных размеров пор. Реальные изотермы адсорбции – десорбции обычно характеризуются каким-то наклоном, обусловленным наличием на поверхности адсорбентов и катализаторов пор различных размеров и

различных размеров и форм. Для определения размеров пор и распределения их по радиусам производят [6]:

– построение структурной кривой, представляющую собой зависимость объема пор V , заполненных при данных величинах относительных давлений P/P_s , от их диаметров d ;

– построение дифференциальной кривой распределения пор по размерам в координатах $\Delta V/\Delta d$ от d_{cp} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев А.В. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 47.
2. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1972.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
4. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 413 с.
5. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
6. Лопаткин А.А., Петрова Р.С., Щербакова К.Д. Задачи к семинарским занятиям по физической химии. Адсорбция. М.: МГУ. Хим. фак., 1982. 58 с.

ПРИМЕРЫ И ЗАДАНИЯ

Пример

Для системы вода – силикагель были получены при 25 °С следующие данные, сведённые в таблицу:

АДСОРБЦИЯ			АДСОРБЦИЯ		
№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s	№	a , ммоль/г	P/P_s
1	0.875	0.023	16	12.1	0.78
2	1.02	0.040	17	13.4	0.80
3	1.49	0.086	18	20.9	0.85
4	1.75	0.146	19	37.0	0.945
5	1.89	0.163	20	51.3	0.965
6	2.22	0.220	ДЕСОРБЦИЯ		
7	2.70	0.312	1	50.5	0.978
8	3.04	0.371	2	48.6	0.920
9	3.64	0.447	3	38.4	0.815
10	4.00	0.490	4	31.1	0.805
11	4.30	0.535	5	23.5	0.773
12	4.80	0.596	6	13.9	0.760
13	5.00	0.610	7	8.5	0.705
14	6.45	0.685	8	5.9	0.652
15	7.25	0.710	9	5.0	0.605
			10	4.8	0.580

Построить структурную кривую и определить эффективный диаметр и общий объем пор.

$\sigma \text{ H}_2\text{O} = 71,97 \text{ дин/см}$. Величина поверхности $S = 320 \text{ м}^2/\text{г}$.

Решение

1. По экспериментальным данным таблицы строим изотерму адсорбции – десорбции в координатах величина адсорбции a – относительное давление P/P_s .

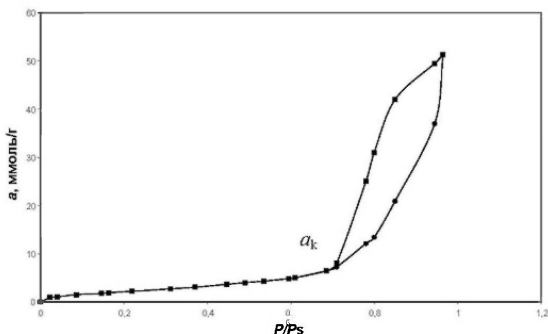


Рис. 2.34. Изотерма адсорбции паров криптона на силикагеле

2. Выбираем на изотерме точку, которой соответствуют определенные значения a и P/P_s , и рассчитываем для этих значений диаметр пор по уравнению Кельвина, записанному в форме

$$d = \frac{4\sigma \cdot V_m}{RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right)}, \quad (2.195)$$

где d – диаметр пор; σ – поверхностное натяжение адсорбата, $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = 71,97 \text{ дин/см} = 71,97 \text{ эрг/см}^2$; V_m – молярный объем адсорбата, $V_m = 18/1 = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$; T – абсолютная температура; R – газо-

вая постоянная, $R = 8,3 \cdot 10^7$ эрг/(моль·К); P_s/P – величина, обратная относительному давлению.

Находим объем жидкого адсорбата, соответствующего значениям a для каждой точки по формуле

$$V \left(\frac{\text{см}^3}{\text{г}} \right) = a \left(\frac{\text{моль}}{\text{г}} \right) \cdot V_m \left(\frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right). \quad (2.196)$$

Результаты расчетов заносим в табл. 1.

Таблица 1

a	P/P_s	$\ln(P_s/P)$	d , см	V
50.50	0.978	0.022	$953 \cdot 10^{-8}$	0.909
48.6	0.920	0.083	$252 \cdot 10^{-8}$	0.875
38.4	0.815	0.205	$102 \cdot 10^{-8}$	0.691
31.1	0.805	0.217	$96.6 \cdot 10^{-8}$	0.56
23.5	0.773	0.257	$81.6 \cdot 10^{-8}$	0.423
13.9	0.760	0.274	$76.5 \cdot 10^{-8}$	0.25
8.5	0.705	0.35	$59.9 \cdot 10^{-8}$	0.153
5.9	0.652	0.428	$49 \cdot 10^{-8}$	0.106
5.0	0.605	0.503	$41.7 \cdot 10^{-8}$	0.09
4.8	0.58	0.545	$38.4 \cdot 10^{-8}$	0.086

Используя данные таблицы, строим кривую зависимости V от d (рис. 2.35). Для удобства последующих расчетов диаметр пор выразим в Å. Полученные результаты можно представить и в нанометрах, помня, что 1 нм = 10 Å.

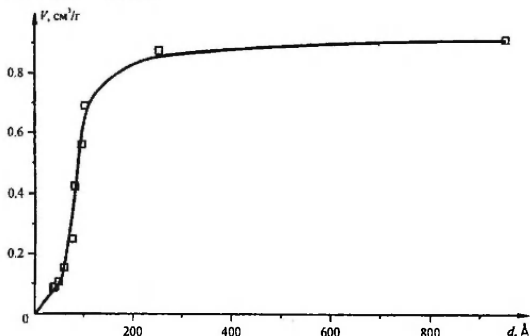


Рис. 2.35. Интегральная кривая $V = F(d)$

Кривая V от d может иметь различный вид, но из хода её уже будет видно, на какие размеры пор приходится основная часть объема пор.

3. Производим графическое дифференцирование, заменяя значения производной отношением конечных приращений $\Delta V/\Delta d$. Результаты графического дифференцирования заносим в табл. 2.

Таблица 2

Δd	d_{cp}	ΔV	$\Delta V/\Delta d$
50–60	55	0.02	0.002
60–70	65	0.05	0.005
70–80	75	0.09	0.009
80–90	85	0.26	0.026
90–100	95	0.06	0.006
100–110	105	0.12	0.012
110–120	115	0.03	0.003
120–130	125	0.02	0.002
130–140	135	0.01	0.001
140–150	145	0.02	0.002
150–200	175	0.05	0.001
200–300	250	0.06	0.0006

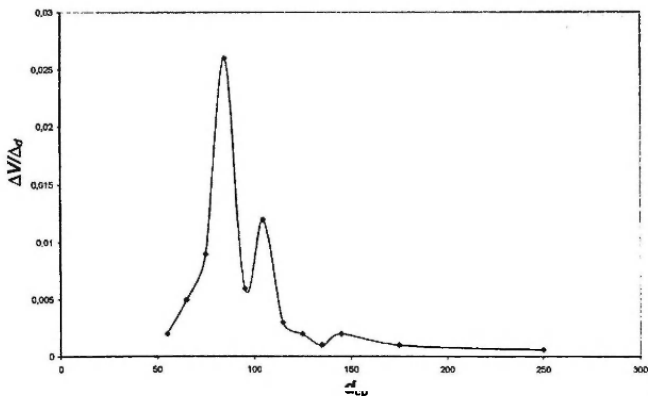


Рис. 2.36. Распределение пор по размерам

Строим график зависимости $\Delta V/\Delta d$ от $d_{\text{ср}}$, из которого можно видеть характер распределения пор по размерам и определить диаметр пор, соответствующий максимуму (Рис. 2.36).

Необходимо учесть, что вычисленные по формуле значения диаметров пор меньше истинных диаметров на величину 2τ , где τ – толщина слоя молекул, адсорбированных к началу капиллярной конденсации. Величину τ можно оценить, разделив объем адсорбированного вещества на величину удельной поверхности:

$$\tau_{\text{см}} = \left(a_k \frac{\text{МОЛЬ}}{\Gamma} \cdot V_m \frac{\text{СМ}^3}{\text{МОЛЬ}} \right) : S \frac{\text{М}^2}{\Gamma}. \quad (2.197)$$

Тогда действительный диаметр пор находим по формуле

$$d_{\text{max}} + 2 \cdot \tau = d_{\text{max}}^{\text{реальное}}. \quad (2.198)$$

Если из графика можно точно определить величину адсорбции при $P/P_s = 1$, т.е. $a_{P/P_s=1}$, то можно определить общий объем пор

$$V_{\text{полная}} = a_{P/P_s=1} \cdot V_m. \quad (2.199)$$

Задание 1

Для системы бензол – силикагель были получены при 20 °С следующие данные, сведённые в таблицу:

№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s	№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s
АДСОРБЦИЯ			АДСОРБЦИЯ		
1	0.44	0.056	20	17.2	0.882
2	0.66	0.108	21	18.8	0.906
3	0.81	0.161	22	19.0	0.942
4	0.83	0.191	23	19.1	0.966
5	0.89	0.216	24	19.2	0.999
6	1.09	0.287	ДЕСОРБЦИЯ		
7	1.17	0.330	1	18.98	0.948
8	1.43	0.479	2	18.78	0.880
9	1.62	0.551	3	18.75	0.876
10	1.71	0.573	4	18.70	0.852
11	1.88	0.634	5	18.18	0.839
12	2.08	0.660	6	17.65	0.832
13	2.35	0.714	7	14.67	0.810
14	2.43	0.734	8	7.14	0.770
15	2.93	0.763	9	3.60	0.724
16	3.35	0.782	10	2.67	0.686
17	4.31	0.808	11	2.11	0.646
18	4.90	0.826	12	1.91	0.610
19	9.00	0.846	13	1.77	0.585

Построить структурную кривую, найти распределение пор по эффективным диаметрам и общий объём пор.

$\sigma \text{ C}_6\text{H}_6 = 28.88 \text{ эрг/см}^2$, плотность бензола 0.8790 г/см^3 , молярный объём $V_m = 78/0.8790 = 88.74 \text{ см}^3/\text{моль}$, $P_S = 74.66 \text{ мм рт. ст.}$ Величина поверхности $S = 300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Задание 2

Для системы бензол – силипор 0.75 были получены при 18°C следующие данные, сведённые в таблицу:

P	N	ΔN	P/P_S	$\alpha \cdot 10^3, \text{ г/г}$	$\alpha \cdot 10^2, \text{ ммоль/г}$
1	2	3	4	5	6
АДСОРБЦИЯ					
1	363.483	0.102	0.02	8.03	10.30
3	363.421	0.164	0.04	12.92	16.56
5	363.397	0.188	0.07	14.81	18.98
8	363.348	0.237	0.12	18.66	23.93
10	363.288	0.297	0.15	23.39	29.99
12	363.261	0.324	0.18	25.52	32.71
14	363.229	0.356	0.21	28.04	35.94
17	363.206	0.379	0.25	29.84	38.26
21	363.180	0.405	0.31	31.89	40.89
24	363.157	0.428	0.36	33.71	43.21
26	363.131	0.454	0.39	35.75	45.84
29	363.111	0.474	0.43	37.33	47.86
34	363.071	0.514	0.50	40.48	51.89
38	363.059	0.526	0.56	41.42	53.11
42	363.040	0.545	0.62	42.92	55.02
44	363.038	0.547	0.65	43.08	55.23
48	363.022	0.563	0.71	44.34	56.84
52	362.997	0.588	0.77	46.31	59.37
54	362.973	0.612	0.80	48.20	61.79
56	362.966	0.679	0.83	53.47	68.56
59	362.870	0.715	0.83	56.31	72.19
60	362.830	0.755	0.89	59.46	76.23
62	362.767	0.818	0.92	64.42	82.59
63	362.732	0.853	0.93	67.17	86.12
67	362.140	1.445	0.99	113.79	145.89

1	2	3	4	5	6
ДЕСОРБЦИЯ					
P	N	ΔN	P/P_s	$a \cdot 10^3$, г/г	$a \cdot 10^2$, ммоль/г
61	362.198	1.387	0.90	109.23	140.03
59	362.323	1.262	0.87	99.39	127.41
56	362.519	1.066	0.83	83.95	107.63
53	362.664	0.921	0.78	72.53	92.99
50	362.814	0.771	0.74	60.72	77.84
50	362.114	0.771	0.74	60.72	77.84
48	363.956	0.629	0.71	49.54	63.51
46	363.062	0.523	0.68	41.19	53.80
42	363.131	0.454	0.62	35.76	45.83
40	363.221	0.364	0.59	28.67	36.75
38	363.279	0.306	0.56	24.10	30.89
36	363.324	0.261	0.53	20.55	26.35
34	363.396	0.189	0.50	14.88	19.08
32	363.401	0.184	0.47	14.49	18.58
30	363.446	0.139	0.44	10.95	14.03
28	363.478	0.107	0.41	8.43	10.80
27	363.490	0.095	0.40	7.48	9.59
26	363.490	0.095	0.39	7.42	9.59
22	363.493	0.092	0.33	7.25	9.29
21	363.493	0.092	0.31	7.25	9.29
20	363.500	0.085	0.30	6.69	8.58
19	363.500	0.085	0.28	6.69	8.58
16	363.511	0.074	0.24	5.83	7.47
13	363.523	0.062	0.19	4.88	6.26
11	363.527	0.058	0.16	4.57	5.86
8	363.530	0.055	0.12	4.33	5.55
7	363.533	0.052	0.10	4.10	5.25
5	363.545	0.040	0.07	3.15	4.04
3	363.552	0.033	0.04	2.60	3.33
2	363.560	0.025	0.03	1.97	2.52

Построить структурную кривую, найти распределение пор по эффективным диаметрам и общий объем пор. $P_s = 67.61$ мм рт. ст., $N_0 = 363.585$ мм; данные по бензолу взять из задания 1.

Задание 3

Для системы бензол – хроматон (после предварительной 4-часовой вакуумной обработки адсорбента при $T = 150^\circ\text{C}$) были получены при (16–17.5) $^\circ\text{C}$ следующие данные, сведённые в таблицу:

АДСОРБЦИЯ							
P	T	P_s	P/P_s	N	ΔN	$a \cdot 10^3$, г/г	$a \cdot 10^2$, ммоль/г
2	16	61.853	0.0823	364.547	0.004	0.325	0.42
8	16.4	61.093	0.127	364.536	0.015	1.22	1.56
16	16.0	61.853	0.259	364.498	0.053	4.30	5.52
28	16.0	61.853	0.453	364.495	0.056	4.55	5.83
41	16.0	61.853	0.663	364.490	0.061	4.95	6.40
47	16.5	63.406	0.741	364.490	0.061	4.95	6.35
49			0.773	364.490	0.061	4.95	6.38
53			0.836	364.486	0.065	5.28	6.77
56	17.0	64.991	0.846	364.481	0.070	5.68	7.29
55							
59	17.0	64.991	0.908	364.477	0.674	6.01	7.10
62	17.0	64.991	0.923	364.472	0.079	6.41	8.22
60							
64	17.0		0.969	364.468	0.083	6.74	8.64
63							
64.5			0.993	364.468	0.083	6.74	8.64
ДЕСОРБЦИЯ							
64	17.0	64.991	0.985	364.468	0.083	6.73	
61							
59	17.0	64.991	0.908	364.470	0.081	6.50	
57	17.5	66.610	0.856	364.475			
53			0.796	364.475	0.076	6.17	
44	17.5	66.610	0.661	364.480	0.071	5.76	
46			0.691	364.480			
29			0.435	364.490	0.061	4.93	
17			0.255	364.498	0.053	4.30	
10			0.150	364.523	0.028	2.20	
8			0.120				
5			0.075				
3			0.045				
1			0.015				

Построить структурную кривую, найти распределение пор по эффективным диаметрам и общий объем пор. $N_0 = 364.551$; $\sigma \text{ C}_6\text{H}_6 = 28.88 \text{ эрг/см}^2$; плотность бензола 0.8790 г/см^3 , молярный объем $V_m = 78/0.8790 = 88.74 \text{ см}^3/\text{моль}$. P – в мм рт. ст. Рассчитать недостающие данные таблицы.

Задание 4

Для системы бензол – хроматон были получены при 21 °С следующие данные, сведённые в таблицу:

P	P/P_S	N	ΔN	$a \cdot 10^3$, г/г	$a \cdot 10^2$, ммоль/г
1.00	0.013	338.948	0.022	0.49	0.63
4.00	0.051	338.948	0.022	0.49	0.63
7.00	0.089	338.948	0.022	0.49	0.63
25.0	0.317	338.940	0.030	0.67	0.86
44.0	0.558	338.915	0.055	1.23	1.57
48.0	0.608	338.910	0.060	1.34	1.72
54.5	0.691	338.910	0.060	1.34	1.72
57.5	0.729	338.900	0.070	1.56	2.00
62.5	0.792	338.886	0.084	1.88	2.40
67.5	0.830	338.845	0.125	2.79	3.58
70.5	0.894	338.808	0.162	3.62	4.64
72.0	0.913	338.800	0.170	3.79	4.86
73.0	0.925	338.800	0.170	3.79	4.86
70.0	0.887	338.810	0.160	3.57	4.58
64.0	0.811	338.845	0.125	2.79	3.58
49.5	0.627	338.885	0.085	1.90	2.43
29.0	0.368	338.910	0.060	1.34	1.72
14.0	0.177	338.920	0.055	1.12	1.43
8.0	0.101	338.940	0.030	0.98	0.86
6.0	0.076	338.940	0.026	0.55	0.75
4.0	0.051	338.950	0.020	0.42	0.57

Построить структурную кривую, найти распределение пор по эффективным диаметрам и общий объём пор. $N_0 = 338.970$; $\sigma \text{ C}_6\text{H}_6 = 28.88 \text{ эрг/см}^2$, плотность бензола 0.8790 г/см^3 , молярный объём $V_m = 78/0.8790 = 88.74 \text{ см}^3/\text{моль}$, P – мм рт. ст., $P_S = 78.899 \text{ мм рт. ст.}$; масса навески 35 мг.

Задание 5

Для системы бензол – хроматон были получены при (17–18)°С следующие данные, сведённые в таблицу:

АДСОРБЦИЯ

P	T	P_s	P/P_s	N	ΔN	$\alpha \cdot 10^3$, г/г	$\alpha \cdot 10^2$, ммоль/г
3.00	17.4	66.283	0.045	359.690	0.00	0.00	
8.00	17.4	66.283	0.121	359.690	0.00	0.00	
10.0	18	66.261	0.147	359.690	0.00	0.00	
16.0	18	68.261	0.234	359.681	0.006	0.38	
20.0	18	68.261	0.293	359.680	0.010	0.63	
26.5	18	68.261	0.388	359.665	0.025	1.51	
29.5	18	68.261	0.432	359.644	0.046	2.89	
34.5	18	68.261	0.505	359.644	0.046	2.89	
39.5	18	68.261	0.579	359.644	0.046	2.89	
46.0	18	68.261	0.674	359.644	0.046	2.89	
54.5	18	68.261	0.798	359.695	0.095	5.98	
59.5	18.2	68.931	0.863	359.510	0.180	11.32	
62.0	18.2	68.931	0.900	359.410	0.280	11.61	
65.5	18.2	68.931	0.950	359.075	0.615	33.68	
66.0	18.5	69.947	0.944	358.885	0.805	50.64	
67.0	18.5	69.947	0.958	358.723	0.967	62.82	
68.0	18.2	68.931	0.987	358.545	1.145	72.02	

ДЕСОРБЦИЯ

64.0	18.2	68.931	0.929	358.800	0.890		
60.0	18.2	68.931	0.870	359.054	0.636		
52.0	18.2	68.931	0.754	358.366	0.324		
55.0	18.2	68.931	0.798	358.300	0.390		
41.0	18.2	68.931	0.595	358.500	0.190		
44.0	18.2	68.931	0.638	358.548	0.232		
29.5	18.2	68.931	0.428	358.602	0.088		
32.0	18.2	68.931	0.484	358.622	0.068		
20.0	18.2	68.931	0.290	358.655	0.035		
23.0	18.2	68.931	0.334	358.660	0.030		
24.0	18.2	68.931	0.348	358.670	0.020		
12.0	18.2	68.931	0.174	358.683	0.007		
1.00	18.2	68.931	0.615	358.690	0.000		

Построить структурную кривую, найти распределение пор по эффективным диаметрам и общий объем пор. $N_0 = 359.690$; σ $C_6H_6 = 28.88$ эрг/см²; плотность бензола 0.8790 г/см³, молярный объем $V_m = 78/0.8790 = 88.74$ см³/моль. P – мм рт. ст.; масса навески 50 мг. Рассчитать недостающие данные таблицы, принимая, что $f = 3.15$ мг/мм (коэффициент чувствительности весов Мак-Бена – Бакра).

Задание 6

При изучении адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно вакуумированного при комнатной температуре в течение 24 ч, получены следующие данные:

№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)	№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)
1	0	0	3.7	13	0.60	5.1	5.5
2	0.05	1.5	3.9	14	0.65	5.2	5.7
3	0.10	2.9	4.2	15	0.70	5.4	5.9
4	0.15	3.7	4.3	16	0.75	5.7	6.2
5	0.20	4.1	4.5	17	0.80	6.1	6.5
6	0.25	4.3	4.7	18	0.85	6.4	6.7
7	0.30	4.4	4.8	19	0.90	6.8	7.0
8	0.35	4.6	4.9	20	0.95	7.3	7.3
9	0.40	4.7	5.0	21	0.96	7.4	7.4
10	0.45	4.8	5.1	22	0.97	7.6	7.6
11	0.50	4.9	5.2	23	0.98	7.8	7.8
12	0.55	5.0	5.3	24	0.99	8.0	8.0

Построить изотермы адсорбции – десорбции. Рассчитать размеры пор и построить структурную кривую. Температура опыта 20 °С. Необходимые для расчета данные взять из приложения или из справочника.

Задание 7

При адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно термовакuumированного при температуре 573 К в течение 4 ч, получены следующие данные:

№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)	№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)
1	0	0	0	13	0,6	7,3	8,30
2	0.05	1.80	1.80	14	0,65	7,4	8,40
3	0.10	3.50	4.10	15	0,70	7,5	8,50
4	0.15	4.70	5.50	16	0,75	7,7	8,60
5	0.20	5.40	6.80	17	0,80	8.0	8,70
6	0.25	5.90	7.40	18	0,85	8,3	8,80
7	0.30	6.40	7.60	19	0,90	8,5	8,90
8	0.35	6.70	7.80	20	0,95	8,8	9,10
9	0.40	7.00	7.90	21	0,96	8,9	9,12
10	0.45	7.10	8.10	22	0,97	9.0	9,14
11	0.50	7.20	8.15	23	0,98	9,2	9,20
12	0,55	7,25	7,25	24	0,99	9,5	9,50

Построить изотермы адсорбции–десорбции. Рассчитать размеры пор и построить структурную кривую. Температура опыта 20 °С. Необходимые для расчета данные взять из приложения или из справочника.

Задание 8

При изучении адсорбции паров воды на оксиде кальция, предварительно вакуумированного при комнатной температуре в течение 24 ч, получены следующие данные:

№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)	№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)
1	0	0	1.10	13	0.60	2.3	3.60
2	0.05	0.20	1.60	14	0.65	2.6	3.80
3	0.10	0.40	1.95	15	0.70	2.9	3.90
4	0.15	0.60	2.00	16	0.75	3.2	4.00
5	0.20	0.65	2.10	17	0.80	3.5	4.10
6	0.25	0.70	2.40	18	0.85	3.8	4.20
7	0.30	0.90	2.60	19	0.90	4.1	4.25
8	0.35	1.10	2.90	20	0.95	4.5	4.45
9	0.40	1.30	3.00	21	0.96	4.6	4.60
10	0.45	1.60	3.10	22	0.98	4.8	4.75
11	0.50	1.80	3.20	23	0.99	4.8	4.80
12	0.55	2.10	3.45	24	1.00	5.0	4.95

Построить изотермы адсорбции–десорбции. Рассчитать размеры пор и построить структурную кривую. Температура опыта 20 °С. Необходимые для расчета данные взять из приложения или из справочника.

Задание 9

При изучении адсорбции паров воды на оксиде кальция, предварительно термовакuumированного при температуре 573 К в течение 4 ч, получены следующие данные:

№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)	№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)
1	0	0	0	13	0.60	8.0	9.8
2	0.05	1.6	1.6	14	0.65	8.1	9.9
3	0.10	3.2	3.2	15	0.70	8.2	10.0
4	0.15	4.8	5.0	16	0.75	8.5	10.2
5	0.20	6.0	6.9	17	0.80	9.0	10.4
6	0.25	6.4	7.8	18	0.85	9.5	10.6
7	0.30	6.8	8.4	19	0.90	10.1	10.7
8	0.35	7.0	8.8	20	0.95	10.9	10.9
9	0.40	7.3	9.1	21	0.96	11.1	11.1
10	0.45	7.6	9.3	22	0.98	11.5	11.5
11	0.50	7.7	9.4	23	0.99	11.8	11.8
12	0.55	7.9	9.6	24	1.00	12.2	12.2

Построить изотермы адсорбции – десорбции. Рассчитать размеры пор и построить структурную кривую. Температура опыта 20 °С. Необходимые для расчета данные взять из приложения или из справочника.

Задание 10

При изучении адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно вакуумированного при комнатной температуре в течение 24 ч, получены следующие данные:

№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)	№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)
1	0	0	0.7	13	0.60	2.65	3.3
2	0.05	0.25	1.0	14	0.65	2.80	3.6
3	0.10	0.50	1.3	15	0.70	2.95	3.8
4	0.15	0.75	1.5	16	0.75	3.10	4.0
5	0.20	1.00	1.6	17	0.80	3.25	4.2
6	0.25	1.30	1.8	18	0.85	3.60	4.3
7	0.30	1.50	2.0	19	0.90	4.10	4.6
8	0.35	1.75	2.1	20	0.95	4.80	4.8
9	0.40	1.95	2.3	21	0.96	5.10	5.1
10	0.45	2.15	2.5	22	0.97	5.20	5.2
11	0.50	2.35	2.7	23	0.98	5.50	5.5
12	0.55	2.50	3.0	24	0.99	5.90	5.9

Построить изотермы адсорбции – десорбции. Рассчитать размеры пор и построить структурную кривую. Температура опыта 20 °С. Необходимые для расчета данные взять из приложения или из справочника.

Задание 11

При изучении адсорбции паров воды на оксиде магния, предварительно термоваккумированного при температуре 573 К в течение 4 ч, получены следующие данные:

№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)	№ п/п	P/P_s	a , ммоль/г (адсорб.)	a , ммоль/г (десорб.)
1	0	0	0	13	0.60	6.0	6.2
2	0.05	0.9	0.90	14	0.65	6.3	6.4
3	0.10	1.8	1.80	15	0.70	6.7	6.8
4	0.15	2.7	3.20	16	0.75	7.1	7.2
5	0.20	3.6	4.80	17	0.80	7.6	7.7
6	0.25	4.5	5.50	18	0.85	8.1	8.1
7	0.30	5.0	6.00	19	0.90	8.6	8.6
8	0.35	5.3	6.30	20	0.95	9.0	9.0
9	0.40	5.5	6.40	21	0.96	9.1	9.1
10	0.45	5.6	6.35	22	0.97	9.2	9.2
11	0.50	5.8	6.30	23	0.98	9.3	9.3
12	0.55	5.9	6.20	24	0.99	9.5	9.5

Построить изотермы адсорбции–десорбции. Рассчитать размеры пор и построить структурную кривую. Температура опыта 20 °С. Необходимые для расчета данные взять из приложения или из справочника.

Задание 12

Из данных по адсорбции бензола при 25 °С на силикагеле с удельной поверхностью 23 м²/г оценить размеры пор. Значения плотности и поверхностного натяжения бензола при 25 °С взять из справочника.

АДСОРБЦИЯ			ДЕСОРБЦИЯ		
№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s	№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s
1	0.047	0.062	1	5.150	0.985
2	0.072	0.148	2	1.309	0.980
3	0.096	0.252	3	0.380	0.940
4	0.121	0.410	4	0.269	0.895
5	0.132	0.534	5	0.222	0.815
6	0.162	0.660	6	0.181	0.720
7	0.195	0.800	7	0.166	0.680
8	0.224	0.835	8	0.163	0.664
9	0.258	0.885	9	0.138	0.622
10	0.401	0.940	10	0.145	0.560
11	0.680	0.955	11	0.121	0.382
12	0.753	0.966	12	0.089	0.191
13	1.905	0.988	13	0.075	0.120
14	2.610	0.990	14	0.062	0.083
15	4.001	0.995	15	0.049	0.047
16	5.200	1.000	16		

Задание 13

Из данных по адсорбции пара бензола при 25 °С на силикагеле с удельной поверхностью 66 м²/г найти распределение пор по размерам и общий объем пор.

АДСОРБЦИЯ			ДЕСОРБЦИЯ		
№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s	№ п/п	a , ммоль/г	P/P_s
1	0.097	0.062	1	6.976	0.974
2	0.166	0.133	2	6.928	0.934
3	0.209	0.169	3	6.842	0.896
4	0.242	0.214	4	6.443	0.884
5	0.318	0.363	5	5.519	0.873
6	0.330	0.399	6	4.813	0.866
7	0.378	0.519	7	3.585	0.853
8	0.437	0.618	8	2.737	0.842
9	0.488	0.681	9	1.777	0.827
10	0.579	0.755	10	1.224	0.800
11	0.769	0.811	11	0.769	0.753
12	0.996	0.835	12	0.568	0.710
13	2.624	0.884	13	0.465	0.639
14	3.538	0.902	14	0.398	0.545
15	5.932	0.965	15	0.299	0.317
16	6.978	0.990	16	0.159	0.108

Задание 14

По данным, полученным из адсорбции паров бензола при 30 °С на силикагеле, определить: распределение объема пор по радиусам,

эффективный диаметр пор и общий объем пор. В таблице приведены точки десорбционной ветви кривой. Плотность бензола $d = 0.8683 \text{ г/см}^3$. Поверхностное натяжение 27.86 дин/см .

№ п/п	$a, \text{ ммоль/г}$	P/P_s	№ п/п	$a, \text{ ммоль/г}$	P/P_s
1	9.419	0.996	11	0.703	0.868
2	9.027	0.987	12	0.522	0.830
3	7.224	0.979	13	0.428	0.796
4	5.352	0.965	14	0.359	0.741
5	3.870	0.956	15	0.323	0.715
6	2.287	0.943	16	0.258	0.663
7	1.266	0.919	17	0.248	0.586
8	1.019	0.901	18	0.221	0.493
9	0.832	0.885	19	0.195	0.404
10	0.798	0.877	20	0.182	0.324

3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ «МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ» (Адсорбционные процессы)

РАБОТА 1. Изучение адсорбции паров воды или бензола на порошкообразных твёрдых телах

Цель работы: получить экспериментальные данные и построить изотерму адсорбции – десорбции паров воды (или бензола) на исследуемом образце; определить, каким уравнением описывается изотерма адсорбции; по уравнению Беринга – Серпинского вычислить теплоты адсорбции при разных величинах адсорбции; по десорбционной ветви структурной кривой рассчитать размеры пор, найти распределение их по эффективным диаметрам и общий объем пор.

Задачи:

1. Знакомство с вакуумной установкой.
2. Приведение вакуумной установки в рабочее состояние (смазка кранов, обнаружение течи, проверка работы насосов, проверка установки на герметичность и т.д.).
3. Получение навыков измерения давления с помощью U-образного манометра и манометра Мак-Леода.
4. Получение экспериментальных данных и расчёт величин адсорбции и десорбции паров воды, бензола на исследуемом образце.
5. Построение изотерм адсорбции – десорбции в различных координатах.
6. Применение уравнения Беринга – Серпинского для определения «чистой» теплоты адсорбции.
7. Расчёт размеров пор и построение интегральных и дифференциальных кривых распределения пор по размерам.
8. Написание отчёта и его защита.

Широкое распространение адсорбционных явлений приводит к необходимости измерять адсорбционную способность твердых тел по отношению к различным газам и парам.

Прямое экспериментальное определение величины адсорбции в системах газ (пар) – твердое тело может осуществляться либо по измерению разности давлений газа до и после адсорбции (волюмометрический, объемный метод), либо по привесу адсорбента (весовой метод). Поскольку предварительно, перед определением адсорбционной способности, поверхность адсорбента должна быть освобождена от адсорбированных газов и паров, иметь определенное стандартное состояние, все опыты по адсорбции в системе газ – твердое тело проводятся в вакуумных условиях, на вакуумных установках.

Вакуумная установка. Техника работы

Принципиальная схема вакуумной установки представлена на рис. 3.1.

Вакуумная установка для адсорбционных исследований состоит из 5 блоков:

1. Система насосов для создания необходимого разрежения в установке.
2. Система манометров для измерения давления.
3. Система получения, очистки и хранения газов (паров) – адсорбатов.
4. Реакционная часть.
5. Вакуумные краны.

Рассмотрим устройство и назначение каждого из этих блоков.

1. *Вакуумные насосы.* В работах по изучению адсорбции высокодисперсными телами с общей поверхностью взятой навески $1-5 \text{ м}^2$ и выше в большинстве случаев достаточно первоначальное разрежение порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ мм рт. ст.

При таких давлениях молекулы газа практически сталкиваются только со стенками сосуда и не взаимодействуют между собой. Но насосы, способные давать разрежение порядка 10^{-6} мм рт. ст., обычно работают лишь при условии, что откачиваемый ими газ выбрасывается в пространство с давлением не выше 0.01 мм рт. ст. Поэтому кроме основного (высоковакуумного) насоса необходимо пользоваться еще предварительным (форвакуумным) насосом, который создает требуемое промежуточное давление в особом резервуаре (форбаллоне), служащем приемником для газов, удаляемых из эва-

куируемой части прибора. Существуют различные конструкции насосов обоих типов.

Форвакуумный насос (6 на рис. 3.1) должен давать разрежение порядка 0.01 мм рт. ст. Предпочтительно использовать форвакуумные масляные насосы, дающие разрежение порядка 0.001 мм рт. ст., например ВН-461, ВН-461М. В данном случае используется насос марки ВН-461М.

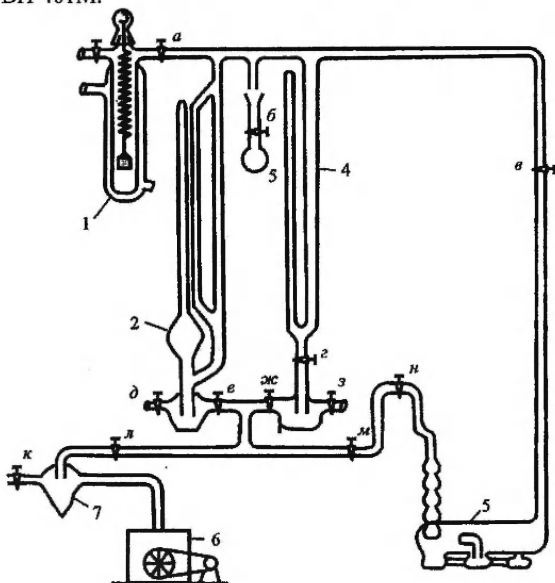


Рис. 3.1. Схема вакуумной весовой установки:

1 - сорбционная ячейка с пружинными весами Мак-Бена - Бакра; 2 - манометр Мак-Леода; 3 - колба с адсорбентом; 4 - U-образный манометр; 5 - диффузионный масляный насос; 6 - форвакуумный насос; 7 - ловушка; а - м - вакуумные краны

Если форвакуумный масляный насос работает плохо, то в большинстве случаев это происходит из-за различных загрязнений. Очень опасно, если в насос попадают твердые частицы (например,

осколки стекла или частицы твердого адсорбента после аварии установки). Масло насоса не должно содержать летучих примесей. Масло, еще не бывшее в работе или загрязненное в процессе эксплуатации, следует слегка прогреть под вакуумом от другого насоса (в крайнем случае, от водоструйного) до исчезновения пены. Температуру достаточно довести до 150 °С. Сам насос при смене масла промывают чистым маслом.

При остановке насоса в него необходимо немедленно впустить воздух, так как иначе масло, проникая под действием внешнего давления в откаченное пространство, может заполнить установку.

Современные насосы снабжены предохранительным клапаном, не пропускающим масло в установку. В наличии такого клапана следует убедиться по паспорту насоса.

По достижении в системе вакуума не хуже 10^{-2} – 10^{-1} мм рт. ст. для более глубокого вакуума в работу вступают высоковакуумные насосы различных конструкций. В установке, представленной на рис. 3.1 (5), используется стеклянный паромасляный диффузионный насос. Принцип действия такого насоса состоит в том, что нагретые с помощью электрических спиралей пары масла, выходя из сопла насоса, направляются в сторону патрубка, соединенного с форвакуумным насосом. При этом захватываются молекулы газа из откачиваемого объема установки. Поднимаясь из сопла вверх, пары масла конденсируются в отростках патрубка, охлаждаясь на его стенках и разгоняясь по фракциям, так как патрубок имеет высоту до 40 см. Постепенно масло в трех отсеках, в которых помещены спирали, приобретает разный цвет – от светло-желтого до коричневого. Ближе к откачиваемому объему установки фракция масла имеет наименьшее давление насыщенного пара.

Диффузионный насос включается тогда, когда давление в установке не более чем 10^{-1} мм рт. ст. Работает насос с воздушным охлаждением. В диффузионных насосах используется масло с низким давлением насыщенного пара (10^{-8} – 10^{-12} мм рт. ст.). Часто используется вазелиновое масло.

При работе с форвакуумным и особенно паромасляным диффузионным насосом требуется соблюдать осторожность и правила, предусмотренные инструкцией по их эксплуатации.

2. *Измерение давления.* Измерение давления от 760 до 0.1 мм рт. ст. можно производить с помощью ртутного U-образного манометра, который представляет собой стеклянную трубку, согнутую в виде буквы U. Длина каждого колена манометра не менее 800 мм. Внутренний диаметр трубок 15–16 мм. При таком диаметре капиллярные явления отсутствуют.

Второе колено U-образного манометра заканчивается вакуумным краном и после заливки ртути откачивается до высокого вакуума. Давление, т.е. разность уровней менисков ртути в коленах манометра, можно измерить с точностью 0.5 мм рт. ст. «на глаз» по миллиметровой шкале, нанесенной на зеркало и укрепленной позади манометра. При работе с катетометром точность измерений составляет 0.02 мм рт. ст.

Для измерения давления ниже 2–3 мм рт. ст. пользуются манометром Мак-Леода (рис. 3.2). Конец трубки 1 припаивают к той части установки, где требуется измерить давление. Таким образом, когда ртуть опущена (см. рис. 3.2), давление в баллоне 2 равно измеряемому давлению.

Открывая кран 3 в сторону отгнутого кончика, в резервуар 4 впускают внешний воздух, под давлением которого ртуть поднимается по средней трубке вверх и заполняет баллон 2. Находящийся в последнем воздух сжимается и переводится в капилляр 6. Зная объем v_2 и давление p_2 сжатого воздуха и объем v_1 газа до сжатия, можно по формуле Бойля – Мариотта

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 \quad (3.1)$$

рассчитать измеряемое давление p_1 . Объем до сжатия v_1 равен сумме объемов баллона 2, широкой трубки до метки С и капилляра 6. Эти величины определяют до впаивания манометра в установку. Объем баллона 2 находят по весу ртути или воды,

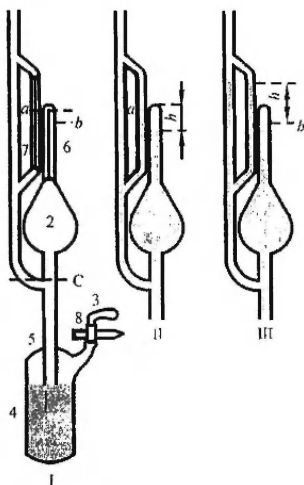


Рис. 3.2. Манометр Мак-Леода

которые заливают до метки С в перевернутый манометр. Для проверки постоянства поперечного сечения капилляра через него прогоняют столбик ртути длиной 30–40 мм и измеряют длину столбика в нескольких положениях. Если длина столбика ртути при его перемещении вдоль капилляра меняется более чем на 2–3 %, то для точных работ такой капилляр вообще не пригоден.

Если манометр предназначен только для контроля вакуума, то можно воспользоваться капилляром не очень равномерной ширины.

Радиус капилляра рассчитывают по формуле

$$\frac{m}{13.6} = \pi r^2 l, \quad (3.2)$$

где m – масса столбика ртути, определенная взвешиванием; r – радиус капилляра; l – средняя длина столбика ртути; 13.6 – плотность ртути.

При очень точных работах плотность ртути берут по таблице справочника, в которой приведена ее зависимость от температуры.

Давление сжатого газа находят по разности уровней ртути в капиллярах 6 и 7. Радиусы обоих капилляров должны быть одинаковы, поэтому разность уровней зависит исключительно от разности давлений, и поправку на капиллярную депрессию вводить не требуется.

Давление рассчитывают из показаний манометра Мак-Леода по следующей формуле:

$$P = \frac{Kh_1 h_2}{1 - \frac{V}{V'}}, \quad (3.3)$$

где h_1 – расстояние от уровня ртути в запаянном капилляре 6 до конца запаянного капилляра, мм; h_2 – расстояние между уровнями ртути в запаянном 6 и сравнительном 7 капиллярах, мм; V – объем рабочей части при опущенной ртути (без отсекаемого ртутью объема манометра $v_{\text{ММЛ}}$); V' – то же, при поднятой ртути; $K = \pi r_{\text{капилляра}}^2 / v_{\text{ММЛ}}$ – константа манометра, определяемая при калибровке.

При малых h_1 вторым членом в знаменателе можно пренебречь. Обычно ртуть в сравнительном капилляре 7 подводят к концу запаянного капилляра 6, тогда $h_1 = h_2$ и $P = Kh_1^2$.

Формулы для расчета P показывают, что точность отсчета по манометру тем выше, чем меньше радиус капилляра r и чем больше

объем $v_{\text{ммл}}$. На практике манометром Мак-Леода нельзя измерять давления ниже 10^{-5} мм рт. ст., потому что при диаметре капилляра меньше 1 мм ртуть прилипает к стенкам, поднимается скачками. Объем баллона 2 делают обычно не более 250 см^3 , так как, во-первых, стекло может не выдержать нагрузки при слишком большом увеличении объема, заполняемого ртутью, и, во-вторых, при больших $v_{\text{ммл}}$ каждое измерение требует слишком много времени.

Точность измерений уменьшается с понижением давления в системе, так как при этом уменьшается высота столба ртути h_1 . При давлениях около 10^{-5} мм рт. ст. h_1 составляет всего около 1 мм, поэтому точность отсчета весьма незначительна и ошибка может достигать 100%. При давлении 10^{-6} мм рт. ст. над ртутью в капилляре б остается столь незначительный пузырек газа, что ртуть прилипает к концу капилляра и отрывается от него лишь после того, как уровень ртути станет заметно ниже метки а.

При измерениях давления манометром Мак-Леода ртуть должна подниматься медленно, так как при быстром подъеме возможны аварии из-за толчков или ударов ртути о стенки прибора. При нормальной работе на одно измерение давления требуется около минуты. Откачка воздуха из резервуара 4 производится через трубку 8, соединенную с резервуаром емкостью 5–20 л, в котором создан «запас вакуума».

Манометром Мак-Леода можно воспользоваться для проверки полноты откачки воздуха после заливки в соответствующую ампулу какого-либо летучего адсорбата. При этих проверках необходимо создавать в капилляре давление, превышающее давление насыщенного пара адсорбата, т.е. поднимать ртуть в сравнительном капилляре 7 значительно выше, чем при обычных измерениях давления. Когда воздух полностью вытеснен из установки, в капилляре б над ртутью образуется лишь один слой из жидкого адсорбата.

Очень важно проследить, чтобы в месте спая капилляра с баллоном 2 не было сужения капилляра. При малейшем сужении легко происходит отрыв последней капли ртути, перетекающей в баллон 4. Эта капля, оставаясь в капилляре, запирает часть воздуха в верхнем его отрезке, и измерения давления оказываются неправильными. Чтобы удалить каплю из капилляра, необходимо получить хороший вакуум. Тогда ртуть, поднимающаяся в капилляре, сольется с каплей.

3. Система получения и хранения адсорбатов может быть самой разнообразной. Она может стационарно припаиваться к установке или вакуумно плотно присоединяться во время запуска адсорбата из различных баллонов с газами. Система очистки будет зависеть от чистоты используемого газа или пара.

На рис. 3.1 адсорбат (вода, бензол и др.) находится в колбочке 3, которая отсоединена от измерительной части установки вакуумным краном 6.

4. Реакционная колба вакуумной установки – это сосуд, в котором находится образец для исследования. Форма реакционной колбы и ее содержательная часть в объемном и весовом методах различаются (см. рис. 2.1, 2.2).

5. Вакуумные краны. Все без исключения краны для вакуумной установки должны быть «вакуумными». Особенность их конструкции состоит в том, что у них пробка внутри полая и в муфте при откачке установки образуется вакуум, благодаря этому пробка вдавливается в муфту под давлением внешнего атмосферного давления и даже при неосторожном повороте крана пробку нельзя нечаянно выдернуть из муфты. Их размеры зависят от ширины стеклянных трубок, к которым они припаиваются.

Число кранов вакуумной установки должно быть минимальным, так как краны не только замедляют откачку, но и могут являться источником течи. Хорошо держит вакуум лишь правильно смазанный кран. Такой кран при повороте не дает никаких полос в смазке. Перед началом работы следует проверить качество смазки всех кранов. Перемазать следует не только краны с полосами, но и краны, поворачивающиеся слишком туго, так как это является признаком начала затвердевания смазки.

В бездействующем кране смазка твердеет быстрее, чем в кране работающем, поэтому краны, употребляемые редко, следует время от времени слегка поворачивать. Необходимо следить за тем, чтобы краны не находились вблизи печей или других источников тепла, так как вязкость смазки при нагревании быстро падает и через кран начинает просачиваться воздух. Если избежать близости печи нельзя, то кран следует защищать от нагревания асбестом или водяным охлаждением.

При сборке вакуумной установки необходимо соблюдать два основных условия: притирка кранов должна быть безупречной, а вся

установка жестко закреплена. Краны проверяются при их смазывании (об этом сказано выше); вся установка крепится на металлическом каркасе, который не коробится и не деформируется со временем и не горит при спайке установки. Каркас собирают из полос углового железа или дюраля 25х25 мм и представляет собой раму с горизонтальными перекладинами. Размер, форма и расположение перекладин полностью определяются намеченным расположением деталей конструируемой установки.

Обнаружение течи

Перед началом работы следует убедиться в герметичности вакуумной установки. Для этого установку откачивают до предельно возможного вакуума и, заперев все краны, оставляют на несколько часов или ночь, после чего проверяют давление последовательно во всех отсеках, разделенных кранами. При наличии течи давление в соответствующем отсеке оказывается повышенным.

Крупные течи обнаруживаются легко. Для обнаружения тонкой течи пользуются специальными приборами. Чаще всего применяется искровой разряд трансформатора Тесла. Способ поиска течи состоит в том, что незаземленным электродом трансформатора Тесла проводят по внешней поверхности стеклянных частей установки, откачанной до вакуума от нескольких миллиметров до $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. При этом наблюдается свечение электрического разряда, происходящее внутри установки. Цвет свечения с увеличением вакуума обычно меняется от пурпурно-белого до слабо-голубого.

Когда острый электрода находится около места течи, разряд образует тонкий искровой пучок между острием электрода и отверстием в стекле. Если электрод приближается к металлическим частям, то свечение прекращается и появляется искра между электродом и поверхностью металла. Поэтому вблизи металлических частей трансформатор Тесла не применим. Искровой разряд не должен быть слишком сильным, чтобы не вызвать пробой стеклянной стенки прибора.

Правила работы с ртутью

Ядовитость ртути заставляет искать аппаратуру, не требующую ее применения. Однако ртутные приборы очень надежны и просты, а поэтому еще широко применяются в лабораторных вакуумных установках. В установке, изображенной на рис. 3.1, два таких прибора:

Образный манометр и манометр Мак-Леода. В связи с этим следует уделять много внимания вопросам охраны труда.

Даже когда установка исправна и ртуть находится в замкнутом пространстве, пары ртути, выбрасываемые форвакуумным насосом вместе с откачиваемым воздухом, отравляют атмосферу лаборатории. Чтобы избежать этого, к насосу присоединяют резиновый шланг, другой конец которого выводят на улицу или под тягу. Однако надежнее всего откачивать установку со ртутью всегда через охлаждаемую жидким азотом ловушку, где пары ртути должны полностью конденсироваться. Этот конденсат периодически смывают азотной кислотой.

Необходимо следить, чтобы в случае аварии или при смене ртути в резервуарах ни на столе, ни на полу не оставалось разлитой и несобранной ртути, которая, постепенно испаряясь, надолго загрязняет воздух помещения и может вызвать хроническое отравление работающих. Сбирать мелкие капли разлитой ртути удобно медным амальгамированным шпателем, сделанным из расплющенной толстой медной проволоки, или стеклянной трубкой с тонко оттянутым концом. Эта трубка присоединяется резиновыми трубками через ловушку к водоструйному насосу. При работе насоса воздух настолько сильно засасывается через оттянутый кончик, что увлекает с собой даже мельчайшие капли ртути, запавшие в тонкие щели, откуда их нельзя извлечь медной лопаточкой. Вся собранная ртуть задерживается в ловушке.

Чтобы по возможности сократить растекание ртути, пролитой при аварии, под штативы с установкой надо подставить поддон со стенками высотой 4–5 см. Чтобы установка не качалась и не сдвигалась, штатив прикрепляют к столу. Соответствующие отверстия в штативе должны быть предусмотрены.

Все труднодоступные места, т.е. щели между поддоном и столом, между штативом и поддоном, стыки полос углового железа, углы поддона и т.п. должны быть зашпаклеваны и закрашены, чтобы разбрызганная или пролитая ртуть могла быть собрана без остатка.

Весовой метод изучения адсорбции на твердых телах

Весовой метод основан на взвешивании адсорбента вместе с адсорбированным веществом. Величины адсорбции, измеренные этим методом, в каждой точке не зависят от предыдущих измерений, по-

этому погрешности отдельных измерений (случайные или систематические) не суммируются, как в объемном методе.

Важным преимуществом весового метода является то, что в весовых установках не требуется знать объемы емкостей, входящих в рабочую (измерительную) часть установки, и если измерения ведутся в интервале давлений, далеком от давления насыщенного пара адсорбата, то достаточно термостатировать только пространство, в котором находится адсорбент.

При использовании весового метода, однако, возникают трудности в определении температуры адсорбента, так как источник тепла (или холода) часто отделен от адсорбента вакуумированным или заполненным парами адсорбата пространством.

Установка с пружинными кварцевыми весами выгодно отличается от других весовых установок компактностью, отсутствием в измерительном объеме металлических деталей, а при наличии готовых кварцевых пружин простотой изготовления. Однако чем чувствительнее пружина, тем меньше ее предельная нагрузка. Отсюда главный недостаток пружинных кварцевых весов – их небольшая относительная чувствительность, и поэтому не рекомендуется использовать эти весы, когда адсорбция невелика, так как точность измерений будет недостаточна.

Весы с пружиной

Схематическое изображение весов Мак-Бена – Бакра дано на рис. 3.3.

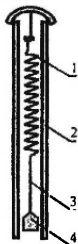


Рис. 3.3. Реакционный сосуд весовой вакуумной установки:
1 – кварцевая или металлическая спираль; 2 – кожух из молибденового или кварцевого стекла; 3 – кварцевая нить; 4 – чашечка с образцом

Внутри цельнопаянного стеклянного кожуха 2 на крючке подвешены кварцевая пружина 1, кварцевая нить 3, к крючку которой подвешена чашечка с образцом 4. Верхний кончик стеклянной нити (или нижний кончик пружины) служит указателем весов, по смеще-

нию этого указателя судят об изменении веса адсорбента. В качестве материала для изготовления пружин используют плавленный прозрачный кварц, имеющий практически нулевой коэффициент расширения. Кроме того, в кварцевых пружинах даже при длительном нахождении их в нагруженном состоянии не возникает необратимых деформаций.

Чувствительность весов, т.е. растяжение пружины на единицу массы (мм /г), выражается формулой

$$\varepsilon = \frac{N - N_0}{m} = \frac{8D^3n}{Gd^4}, \quad (3.4)$$

где N – удлинение пружины от нагрузки m и собственного веса; N_0 – удлинение пружины от собственного веса; D и d – диаметры витков пружины и нити, из которой она изготовлена; G – модуль упругости материала нити, для плавленого кварца $6 \cdot 10^8$ г/см²; n – число витков.

Из формулы (3.4) следует, что при одинаковом числе витков и их диаметре абсолютная чувствительность пружины будет тем больше, чем тоньше нить. При одинаковом диаметре нити чувствительность пружины возрастает с увеличением числа витков и их диаметра. Однако чем чувствительнее пружина, тем меньшую нагрузку она может выдержать. Поэтому при выборе пружины не следует стремиться к наибольшей ее чувствительности, так как тогда масса адсорбента будет мала. Опыт работы показывает, что при правильном подборе навески адсорбента относительная чувствительность (разделенный на массу адсорбента привес, соответствующий наименьшему надежно измеримому растяжению $N - N_0$) у всех весов с кварцевыми пружинами близка и составляет около $1 \cdot 10^{-4}$ г/г.

При малой массе адсорбента адсорбция изучаемого вещества может значительно искажаться адсорбцией примесей, десорбирующихся с поверхности стеклянных деталей установки. Поэтому всегда надо стремиться к тому, чтобы суммарная поверхность взятой массы адсорбента во много раз превышала внутреннюю поверхность стекла. При выборе пружины нужно исходить из того, что она при максимальной нагрузке не должна удлиняться более чем в два раза. Учитывая возможный привес в результате адсорбции, следует брать максимальную для имеющейся пружины навеску адсорбента, чтобы полностью использовать чувствительность пружины.

Если приходится работать с адсорбентами, слабо адсорбирующими изучаемое вещество или имеющими малый насыпной вес (азросилы, сажи и т.д.), лучше выбирать пружины с большей чувствительностью. В 1.5–2 раза можно повысить чувствительность пружины за счет увеличения числа витков. Так как изготовить длинную пружину намного сложнее, можно последовательно соединять две пружины. Однако работать с длинными пружинами неудобно, а выигрыш в чувствительности получается небольшой. Обычно используются пружины с числом витков около 50, диаметром витков 12–18 мм и диаметром нити 0.1–0.5 мм. Измерения будут надежнее, если использовать при этом весы с коромыслом компенсационного типа.

Калибровка пружинных весов

Чтобы определить чувствительность пружины и установить ее пригодность для измерений, производят калибровку. Иногда калибровку пружины делают вне установки, однако результаты будут надежнее и калибровать удобнее непосредственно в установке. Сначала определяют положение весов с пустой чашечкой 4 (см. рис. 3.3), т.е. удлинение пружины от собственного веса N_0 . Для этого измеряют с помощью катетометра (или отсчетной трубы с окулярным микрометром) расстояние между указателем весов и чашечкой 4. Это расстояние и последующие его изменения должны измеряться с погрешностью, не превышающей 0.01 мм. Затем проволочным крючком из стеклянного кожуха вынимают вкладыш с подвешенными на нем весами. Эту операцию нужно производить очень осторожно, следя за тем, чтобы детали весов не касались краев кожуха.

В чашечку 4 аккуратно кладут гирьку весом 0.05 г и, поместив весы обратно в кожух, определяют новое положение весов N , т.е. удлинение пружины от нагрузки 0.05 г и собственного веса. Разность между этими двумя отсчетами $N - N_0$ дает величину растяжения пружины от нагрузки 0.05 г. Таким же путем определяют растяжение пружины от нагрузки в 0.1; 0.2; 0.3 г и т.д. Нагрузки можно увеличивать до тех пор, пока пружина не удлинится примерно вдвое по сравнению с ненагруженным состоянием. При более сильном растяжении пружины может нарушаться закон Гука и даже может разорваться пружина.

Деля растяжение пружины на соответствующий вес, определяют чувствительность пружины ϵ (3.4), выраженную в мм/г. Калибровку

можно закончить, если расхождения в величинах чувствительности не превышают 0.2–0.8%. В противном случае калибровку нужно повторить. Если чувствительность пружины не зависит от нагрузки, т.е. соблюдается закон Гука во всем диапазоне масс, то она пригодна для работы. Для расчета адсорбированного количества вещества удобнее пользоваться не чувствительностью весов ϵ , а калибровочным коэффициентом f , г/мм:

$$f = 1/\epsilon = \frac{m}{N - N_0}. \quad (3.5)$$

Загрузка адсорбента на весы

Взвешивают на пружинных весах пустую чашечку 4, записывают показания катетометра N_0 , затем в чашечку насыпают адсорбент, предварительно взвешенный на аналитических весах, и замечают показания катетометра N_m . Чтобы определить массу адсорбента, умножают разность $N_m - N_0$ на калибровочный коэффициент пружины f . Два независимых взвешивания адсорбента на аналитических и пружинных весах обеспечивают надежность определения массы адсорбента и контроль калибровки пружины.

Откачка установки, адсорбента и адсорбата

Сначала откачивают форвакуумным насосом нижний баллон манометра Мак-Леода и только после этого, соблюдая все предосторожности против распыления адсорбента в объеме установки, начинают откачку. Сначала ведут ее форвакуумным насосом до давления 10^{-1} – 10^{-2} мм рт. ст., затем включают диффузионный насос. Одновременно можно начинать нагревание адсорбента, если это предполагается по условиям эксперимента. Температуру следует поднимать очень медленно, так как иначе может произойти выброс адсорбента из чашечки вследствие бурного выделения с его поверхности адсорбированных газов и паров.

Считается, что адсорбент откачан, если остаточное давление по манометру Мак-Леода не превышает $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и заметно не увеличивается, если на 10 мин перекрыть кран (л). Адсорбент считается откачанным, если постоянный вес образца сохраняется в течение рабочего дня при постоянной температуре откачки.

Контроль полноты откачки жидкого адсорбата от растворенных в нем газов удобно производить с помощью манометра Мак-Леода. Для этого надо пар, находящийся в манометре, сжать, подняв ртуть

выше запаянного конца капилляра до предела, ограниченного шлифованным стеклянным клапаном, чтобы давление в капилляре превысило давление насыщенного пара адсорбата при данной температуре. Весь пар при этом сконденсируется, и если при полностью откачанном воздухе в запаянном конце капилляра над ртутью останется пузырек газа, значит, откачку надо продолжать. Когда адсорбент и адсорбат откачаны, закрывают все краны, выключают насосы.

Для определения исходной массы адсорбента в откачанном состоянии разность между растяжением пружины весов до и после откачки адсорбента умножают на калибровочный коэффициент f и получают при этом убыль в массе адсорбента при откачке. Вычитают эту величину из первоначальной навески адсорбента и получают вес откачанного адсорбента m_0 , к которому следует относить измеренные далее величины адсорбции.

Измерение величины адсорбции паров адсорбата. Построение изотермы адсорбции

Определение величины адсорбции в весовом методе сводится к определению увеличения веса адсорбента в зависимости от давления пара адсорбата над ним. Прежде чем начать измерение изотермы адсорбции, устанавливают определенную температуру печи или сосуда Дьюара, в которых может находиться часть реакционной колбы с образцом (см. рис. 3.1). Затем открывают кран (б) при закрытых кранах (а) и (в) и впускают определенное количество адсорбата, измеряя его давление по U-образному манометру. Отрывают кран (а), при этом в результате адсорбции пружинные весы начинают растягиваться, и после установления адсорбционного равновесия при данном значении P/P_s можно по катетометру определить величину $N_{\text{равн}}$.

Следует иметь в виду, что время установления адсорбционного равновесия не одинаково для разных адсорбентов и адсорбатов. Даже для одной и той же системы адсорбент – адсорбат оно зависит от величины относительных давлений пара P/P_s . При очень малых значениях P/P_s равновесие на адсорбентах с неоднородной поверхностью в случае сильной адсорбции устанавливается обычно медленно. При средних значениях P/P_s время установления равновесия сокращается, а в области больших величин относительных давлений, когда в адсорбционном процессе значительную роль играет капиллярная конденсация, установление равновесия опять замедляется.

Впуская порциями адсорбат, постепенно увеличивая его давление в установке, измеряют величины адсорбции при давлениях вплоть до давления насыщенного пара адсорбата. Данные измерения заносятся в таблицу. По полученным данным строят изотерму адсорбции в координатах величина адсорбции – относительное давление.

Закончив адсорбцию, приступают к процессу десорбции. Открывают кран (в) и откачивают часть адсорбата из измерительной части установки. Закрывают кран (в) и фиксируют положение пружины при вновь установившемся давлении в U-образном манометре. Таким образом, получают величины десорбции при все уменьшающихся значениях давления. Данные измерения заносятся в таблицу. По полученным данным строят изотерму десорбции в тех же координатах и на том же графике, где была построена изотерма адсорбции. Две кривые могут совпадать в случае обратимой адсорбции или при наличии на поверхности адсорбента конусообразных, клиновидных или цилиндрических закрытых с одного конца пор. Петля гистерезиса или несовпадение изотерм адсорбции и десорбции будет наблюдаться при необратимой адсорбции или при наличии на поверхности различного вида пор, не упомянутых выше.

Далее проводится анализ полученных изотерм адсорбции:

1. Отнесение изотерм адсорбции к определенному виду по классификации Брунауэра и Киселева.

2. Проверяется применимость к полученным экспериментальным данным уравнений БЭТ, Арановича, полимолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях Островского – Тёмкина, на тонкопористых сорбентах Дубинина – Радушкевича и др. Рассчитываются изостерические теплоты адсорбции.

3. Рассчитываются радиусы пор и распределение их по размерам.

На основании полученных данных делаются заключения о механизме адсорбционного процесса в исследуемой системе адсорбат – адсорбент.

Экспериментальная часть

Как было указано выше, цель данной лабораторной работы заключается в том, чтобы получить экспериментальные данные для расчета величины адсорбции паров на поверхности порошкообразных твердых тел, построить изотерму адсорбции – десорбции и рассчитать размеры пор и их распределение по радиусам.

Для выполнения поставленной цели по заданию преподавателя проводится изучение адсорбционной системы пар – адсорбент: вакуумная установка приводится в рабочее состояние; загружается в чашечку весов Мак-Бена образец; производится откачка установки, вакуумная тренировка образца сначала при комнатной температуре, а затем при температуре опыта. В рабочей тетради необходимо записать все сведения об образце, адсорбате, условиях опыта.

Например: Дата эксперимента – 20 сентября 2007 г.

Адсорбент – MgO , хч; навеска – 30 мг. Адсорбат – пары воды. $T_k = 298\text{ К}$, $T_{оп} = 298\text{ К}$, температура тренировки образца 598 К , продолжительность – 4 ч в вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст. $N_0 = 393.5\text{ мм}$; $f = 3 \cdot 10^{-3}\text{ г/мм}$; $S_{уд} = 25\text{ м}^2/\text{г}$.

Экспериментальные данные заносятся в таблицу.

№ п/п	Время, мин	P , мм рт. ст.	P/P_S	$N_{равн}$, мм	a , г/г	a , моль/м ²

После завершения адсорбционных и десорбционных опытов рассчитывают величины адсорбции – десорбции по уравнениям (2.4) – (2.6), заполняют таблицу расчетными данными о величинах адсорбции или десорбции в расчете на единицу массы адсорбента или на единицу площади поверхности. На основании полученных расчетных данных строят изотермы адсорбции и десорбции обычно в координатах $a - P/P_S$. Наступает время анализа изотерм адсорбции и использования их для расчета параметров адсорбционного процесса системы.

Прежде всего, по виду кривых изотерм относят их к изотермам того или иного типа в соответствии с выбранными классификациями: Брунауэра, Киселева, ИЮПАК и др.

Затем выясняют, каким уравнением описываются изотермы адсорбции: уравнением БЭТ, или Тёмкина – Островского, или Дубинина – Радужкевича и т.д. Для этого изотерму спрямляют в координатах указанных уравнений в их прямолинейных формах.

Определяют, по-возможности, коэффициенты уравнений. Из полученных экспериментальных и расчетных данных, из вида кривых изотерм делают предположения и заключения о характере адсорбционного процесса, имеющего место в изучаемой адсорбционной системе.

Полученные изотермы адсорбции – десорбции далее используют для расчета теплоты адсорбции – изотерму адсорбции, и для расчета пористости адсорбента – изотерму десорбции. Теплоты адсорбции определяют по уравнению Беринга – Серпинского, если в распоряжении экспериментатора имеется изотерма адсорбции для одной температуры, и по уравнению Клапейрона – Клаузиуса – если изотермы сняты при двух и более температурах.

Из изотерм десорбции по уравнениям (2.195)–(2.199) рассчитывают диаметры пор и находят распределение их по размерам (см. семинар б). Обобщая полученные данные, делают заключение о состоянии поверхности адсорбента и механизме адсорбционного процесса в конкретной системе адсорбат – адсорбент.

При использовании вакуумных установок описанного типа экспериментатору следует помнить о возможных влияниях на адсорбционные процессы, которые при этом изучаются, побочных процессах: пары смазки и ртути, присутствующие в установке, различные адсорбционно-десорбционные процессы со стеклянных частей установки и др. Для уменьшения такого влияния необходимо проводить контрольные опыты без образца, использовать ловушки с охлаждающими смесями или с жидким азотом для вымораживания примесей, не оставлять надолго образец в установке не защищенным от вредного влияния, использовать бессмазочные металлические вентили, безртутные манометры и т.д. Подробнее об этом можно найти в [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии* / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 316 с.
2. *Игранова Е., Островский В.Е.* / ДАН. 1975. Т. 221. С. 1351.
3. *Курина Л.Н., Коваль Л.М.* Практические работы по адсорбции и гетерогенному катализу. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1987. 119 с.
4. *Лопаткин А.А., Петрова Р.С., Щербакова К.Д.* Задачи к семинарским занятиям по физической химии. Адсорбция. М.: МГУ, 1982.
5. *Дэшман С.* Научные основы вакуумной техники. М.: ИЛ, 1950. 695 с.
6. *Минакова Т.С., Коваль Л.М.* Адсорбционные процессы и гетерогенный катализ. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. 208 с.
7. *Ostrovskii V.E.* Some problems in adsorption and calorimetric studies of the steps of catalytic processes // Journal of Natural Chemistry. 2004. Vol. 13. P. 123–147.

Примерный план отчета по работе 1

1. Пористые сорбенты, их классификация. Особенности изотерм адсорбции на пористых сорбентах. Изотермы в относительных координатах как характеристика пористой структуры адсорбентов. Модельные виды пор и закономерности протекания капиллярной конденсации в них.

2. Весовой метод изучения адсорбции на пористых сорбентах.

Вакуумная установка. Схема с указанием основных блоков установки (система насосов для получения высокого вакуума, система измерения давления, система получения и хранения адсорбатов, реакционный сосуд и др.).

2.2. Проверка герметичности частей установки, способы нахождения и устранения течей в установке.

2.3. Подготовка установки к работе – смазка кранов, калибровка спирали весов Мак-Бена – Бакра, очистка адсорбата и др.

2.4. Методика адсорбционных измерений на вакуумной установке весового типа.

3. Расчет величины адсорбции при разных относительных давлениях пара – адсорбата. Построение изотерм адсорбции и десорбции по экспериментальным данным.

4. Анализ изотерм адсорбции – десорбции бензола (паров воды) на изучаемых образцах (проверка подчиняемости уравнениям БЭТ, Дубинина – Радushкевича и др.).

5. Расчет «чистой» теплоты адсорбции по уравнению Беринга – Серпинского.

6. Расчет пористой структуры исследуемых адсорбентов (расчет размеров пор, построение кривых распределения пор по радиусам, расчет общего объема пор).

7. Обсуждение полученных результатов.

8. Выводы.

9. Литература.

РАБОТА 2. Изучение кислотно-основных свойств поверхности твёрдых тел методом рН-метрии

Цель работы: исследовать кислотно-основные свойства поверхности адсорбентов и катализаторов рН-метрическим методом, опре-

сравнить полученные результаты с результатами изучения кислотности образцов другими методами.

Задачи:

1. Изучение теории к работе.
2. Знакомство с методикой определения кислотно-основных свойств рН-метрическими методами: определение величины рН ионного состояния ($pH_{\text{иит}}$); изменение рН водной суспензии твердого адсорбента во времени.
3. Выбор объектов исследования (по заданию преподавателя или по согласованию с научным руководителем студента в соответствии с тематикой НИРС).
4. Проведение эксперимента.
5. Построение графиков зависимостей:
 - изменение рН водной суспензии во времени;
 - изменение кислотности среды в системе электролит – адсорбент в результате адсорбции ($\Delta pH = pH_0 - pH_{\text{равн}}$) для разных значений pH_0 ;
 - нахождение величины $pH_{\text{иит}}$.
6. Анализ полученных результатов.
7. Написание отчёта и его защита.

Общие представления о кислотно-основных свойствах поверхности твердых тел

Кислотно-основные свойства поверхности твердого тела формируются в ходе его синтеза и отражают особенности его структуры и реакционной способности. Они коррелируют практически с любым параметром твердого тела: с содержанием примесей, шириной запрещенной зоны, оптическими свойствами, температурой предварительной обработки, каталитической активностью и т.д. [1–4].

На сегодня считается общепризнанным, что одной из характеристик, наилучшим образом отражающих реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все фундаментальные параметры твердого тела.

Согласно современным воззрениям, поверхность твердого тела бифункциональна, поскольку представляет собой совокупность цен-

тров Льюиса и центров Бренстеда как кислотного, так и основного типа.

Льюисовский кислотный центр представляет собой вакантный уровень атома металла или локализованное на нем поверхностное состояние, способное акцептировать электронную пару или электроно-донорный молекулярный фрагмент. Основные центры Льюиса образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода на поверхности и вступают во взаимодействие с передачей электронов на энергетический уровень адсорбированной молекулы [5].

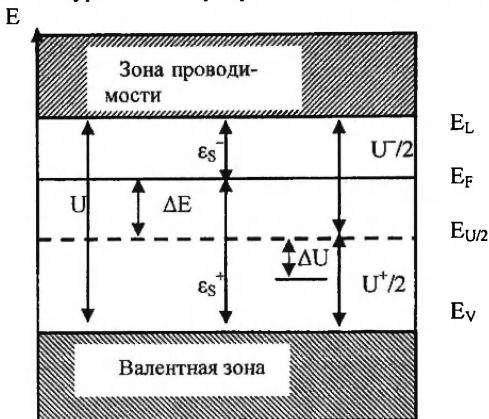


Рис. 3.4. Зонная модель поверхности твердого оксида ϵ_S^+ и ϵ_S^- – расстояние от E_F до зоны проводимости и валентной зоны; U – ширина запрещенной зоны; ΔE характеризует отклонение уровня Ферми от среднестатистической середины ширины $U/2$

Принадлежность центров к льюисовскому типу определяется наличием акцепторного или донорного поверхностного состояния. К появлению широкого спектра поверхностных состояний приводит нарушение периодического потенциала на поверхности твердого тела, вызванное обрывом периодичности решетки, присутствием разнообразных макро- и микродефектов, а также различных продуктов химических превращений в результате предварительной обработки материала и его контакта с окружающей средой. С точки зре-

ния заселенности поверхностные состояния могут быть представлены тремя зонами: валентной зоной (В.З.), сформированной двухэлектронными уровнями неметалла, зоной проводимости (З.П.), образованной вакантными уровнями металла, и запрещенной зоной (З.З.), заселенной одноэлектронными уровнями металла и неметалла, как акцепторного, так и донорного типа (состояния Тамма и Шокли) (рис. 3.4).

В условиях термодинамического равновесия соотношение концентраций доноров и акцепторов, распределение их по энергиям определяется положением уровня Ферми E_F в энергетическом спектре поверхностных состояний. Уровню Ферми отвечает уровень равновесного электрона, представляющий среднестатистическую величину от совокупности всех состояний на поверхности донорного и акцепторного типов. Уровень Ферми называют уровнем химического потенциала электронов. Положение E_F на поверхности зависит от его положения в объеме и при прочих равных условиях определяет ряд поверхностных свойств (адсорбционную способность, степень заряженности поверхности, скорость и направление процессов с участием поверхности, реакцию способность хемосорбированных частиц и др.).

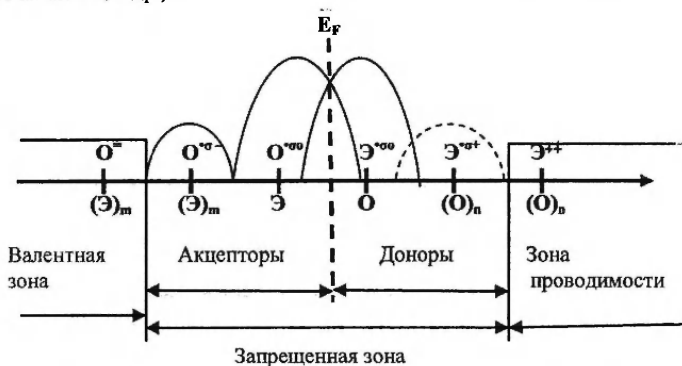


Рис. 3.5. Схема расположения уровней разной степени заселенности на поверхности бинарного широкозонного оксида

В общем случае формальная энергетическая схема гипотетической, реконструированной после раскола, но еще не гидроксиро-

ванной поверхности оксида, у которого E_F совпадает с серединой ширины запрещенной зоны, можно проиллюстрировать схемой, приведенной на рис. 3.5.

Оба типа состояний Шокли в такой модели располагаются вблизи E_F , состояния Тамма – у соответствующих краев запрещенной зоны. Структуры зоны проводимости и валентной зоны формируются из дискретно-локальных подзон, образованных уровнями, сформированными также по строению и составу их лигандных сфер.

С точки зрения теорий кислот и оснований валентная зона и зона проводимости представлены апротонными центрами – основаниями и кислотами Льюиса. Состояниям Тамма и Шокли отвечают «одноэлектронные кислоты и основания» [5].

Наряду с апротонными центрами на поверхности твердого тела присутствуют биографические протонные кислоты и основания Бренстеда, представляющие собой результат взаимодействия молекул воды и её фрагментов с апротонными центрами.

Уже в механизме образования протонных центров проявляется различие указанных типов апротонных состояний. Адсорбция молекул воды на одноэлектронных поверхностных уровнях происходит по гомолитическому диссоциативному механизму с образованием кислот и оснований Бренстеда разной кислотной силы в зависимости от того, какой тип состояний – Шокли (А) или Тамма (Б) участвует в этом процессе. С кислотами и основаниями Льюиса возможны два типа взаимодействия молекул воды: диссоциативный (В) и молекулярный (Г). Диссоциация молекул воды при этом протекает гетеролитически. Молекулярный механизм реализуется также в процессе гидратации твердого тела в результате адсорбции воды на кислотных и основных центрах Бренстеда по основному (Д) и кислотному (Е) типу (рис. 3.6).

Различия в механизмах взаимодействия молекул воды с одноэлектронными поверхностными центрами и центрами Льюиса говорят о том, что область возможного существования протонных центров должна ограничиваться ионным произведением воды $pK_w = pH + pOH = 14$, а их кислотность определяться энергетикой атома водорода, активностью его иона.

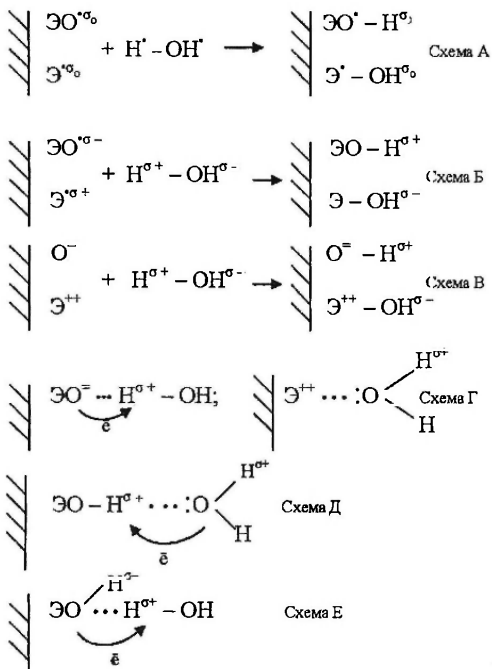


Рис. 3.6. Механизм взаимодействия молекул воды с различными центрами на поверхности оксидов (пояснение в тексте)

Часто в качестве модели при феноменологическом рассмотрении поверхности твердого тела используются оксиды, как наиболее изученные системы и имеющие в составе биографических центров водородосодержащие функциональные группировки ($\text{H}^{\sigma+}$ и $\text{OH}^{\sigma-}$). Так, на рис. 3.7 приведена схема частично дегидратированной поверхности оксида амфотерного типа, E_F которого совпадает с уровнем нейтральности ($Y_n = pK_a = 7$). [4] Кислотная сила и тип центров выражены в единицах pK_a . Для упрощения физадсорбированная вода не рассматривается.

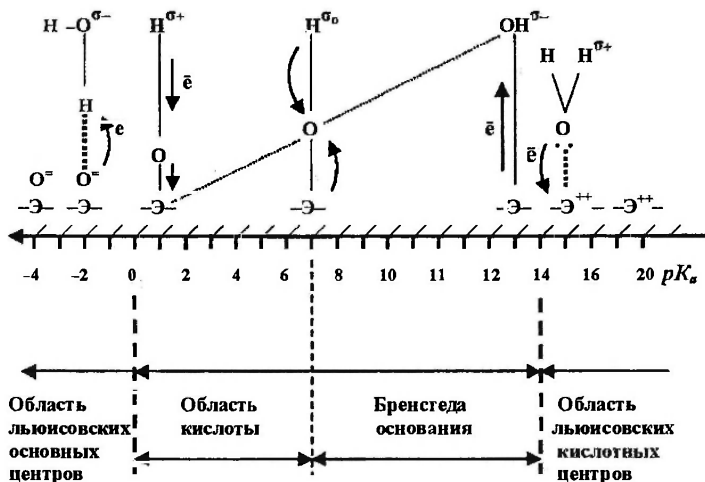


Рис. 3.7. Формальная кислотно-основная схема частично дегидратированной поверхности оксида

Поверхность оксида можно представить двумя группами центров Льюиса (O^{2-} , O^{2+}), на которых адсорбированы молекулы воды. Увеличение значений pK_a отвечает повышению электронодонорных свойств энергетических уровней на поверхности, уменьшение – акцепторных. Возрастание акцепторной способности уровня (атома металла) способствует повышению кислотности центра Бренстеда ($pK_a < 7$). При переходе электрона от водорода на орбиталь атома кислорода, в результате отрыва протона, образуется центр Льюиса (O^{2-}), на котором возможна адсорбция молекул воды по кислотно-му типу ($pK_a < 0$). С увеличением донорных свойств металла основные центры Бренстеда при отрыве OH -группы дают кислотные центры Льюиса (O^{2+}). На этих центрах возможна адсорбция молекул воды (донора) по координационному механизму.

Слева и справа от уровня нейтральности располагаются две смешанные области. В кислотном регионе значений pK_a находятся кислоты Бренстеда и основания Льюиса, в основном – кислоты Льюиса и основания Бренстеда. Переход от одного типа центров к другому идет через фрагменты воды, «закрепленные» на апротонных центрах.

Таким образом, базис составляют апротонные центры, на которых лишь в определенном энергетическом интервале надстраиваются соответствующие фрагменты воды, образуя бренстедовскую область. С точки зрения учения о химическом равновесии изменение напряженности поля центра (координационное число, природа и заряд иона) определит степень ионизации «закрепленного» атома водорода и кислотную силу центра Бренстеда.

Изменение в электронной системе поверхности образцов под влиянием каких-либо факторов приводят к сдвигу в соответствующем направлении и кислотно-основного равновесия, выражающемуся в изменении соотношения центров, их констант диссоциации. Это проявляется в изменении распределения поверхностных центров по кислотно-основной силе и сдвигу всего спектра или его фрагментов в определенном направлении. Вообще следует заметить, что деление кислот на льюисовские и бренстедовские – условно. По Льюису, бренстедовская кислота – частный случай, когда кислотой является протон.

Особой проблемой при исследовании кислотности является выбор корректной шкалы измерения силы кислотных и основных центров. В растворах сила протонных кислот и оснований определяется термодинамическими константами – H_0 и pK_a (функция кислотности и кислотная сила). При исследовании в газовой фазе в качестве критерия оценки предложено сродство к протону – PA (в современных методах квантовой химии протонную кислотность обычно оценивают величиной энергии отрыва протона от поверхности, близкой по смыслу PA).

Наибольшие успехи в обобщенном описании кислотно-основных свойств поверхности получены Е.А. Паукштисом [6, 7]. Им разработана методология количественного измерения кислотно-основных характеристик поверхности, суть которой заключается в следующем:

– на поверхности имеется три типа центров – льюисовские, бренстедовские и основные. Применяемые методики должны одно-

значно идентифицировать эти типы центров. Наиболее эффективны для указанной цели методики, основанные на использовании ИК-спектроскопии.

Силу центров необходимо определять в термодинамических шкалах. Для бренстедовских и основных центров предлагается использовать шкалу РА. РА определяется как энтальпия реакций в газовой фазе:

$\text{AH} = \text{A}^- + \text{H}^+$ (для кислоты) и $\text{BH}^+ = \text{B} + \text{H}^+$ (для основания).

Сила льюисовских кислотных центров определяется энтальпией адсорбции основания – зонда. В качестве оптимального зонда предлагается использовать монооксид углерода.

С использованием изложенного подхода в Институте катализа СО РАН было изучено большое число твердых веществ [6].

Классификация методов определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел

Полное описание кислотных (основных) центров твердого тела предполагает определение их силы, концентрации (числа) и типа.

Сила кислотных центров характеризует способность среды отдавать протон или определяется способностью поверхности перевести адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму.

Концентрация кислотных центров измеряется количеством основания, реагирующего с твердой кислотой, и выражается числом (или в молях) на единицу веса или единицу удельной поверхности адсорбента. Тип кислотно-основных центров (КОЦ) зависит от природы поверхности, ее биографии, обработки, способа хранения. Как уже указывалось, различают бренстедовские (протонодонорные и протоноакцепторные) и льюисовские (электронодонорные и электроакцепторные) КОЦ.

Все методы определения кислотности и основности поверхности можно разделить на три большие группы.

Первая группа включает в себя методы, основанные на ионном обмене и адсорбции из водных сред. Суспендированный в воде адсорбент или катализатор титруют основанием (для определения кислотности) или кислотой (для определения основности). При катионообменной адсорбции щелочи протон поверхности замещается на ионы щелочного металла (Li^+ , Na^+ , K^+). Точку конца титрования оп-

ределяют либо с помощью индикатора, либо потенциометрически. Таким путем определяют число кислотных центров. Силу кислотных центров можно определить, изменяя pH среды при ионном обмене: так, в растворе солей щелочных металлов (NaCl , CH_3COONa) только сильно кислотный водород поверхности обменивается на Na^+ ; под действием щелочи (NaOH) обмену подвергается и слабокислый водород поверхностных OH -групп.

Внутри этой группы различают такие способы:

1. Обменная адсорбция из водных растворов солей.

2. Титрование водных растворов (потенциометрическое и кондуктометрическое).

3. Адсорбция индикаторов Гаммета из водной среды.

Вторая группа методов основана на адсорбции на поверхности твердых тел слабых оснований или кислот из неводных сред. При этом суспензию образца в выбранном растворителе титруют для выявления точки эквивалентности, чтобы определить количество кислотных центров, либо проводят адсорбцию цветных индикаторов Гаммета – для определения силы центров.

В этой группе различают:

1. Титрование поверхности слабым основанием (кислотой) в неводных средах.

2. Адсорбцию индикаторов Гаммета из неводных сред.

Третья группа методов – адсорбция кислот и оснований из газовой фазы. По количеству адсорбированного основания или кислоты судят о количестве центров на поверхности, а по прочности связи с поверхностью – об их силе. Адсорбция проводится в вакууме или при обычном давлении, в потоке или в статическом режиме; можно использовать и импульсную методику. В качестве адсорбатов применяют пиридин, хинолин, аммиак для определения кислотности; фенол, оксид углерода (IV) для определения основности. Сочетая эти методы с ИК-спектроскопией, можно различать льюисовские и бренстедовские центры. В этой группе используют следующие экспериментальные методы:

1. Вакуумный (объемный или весовой) метод.

2. Метод термопрограммированной десорбции.

3. Импульсный хроматографический метод.

Применяемые методы исследования кислотно-основных характеристик твердого тела можно классифицировать иначе, разделив их

на физические и адсорбционно-химические. К физическим методам относятся спектроскопические (ИК-, УФ- и видимая спектроскопия), ЯМР, ЭПР, дающие информацию о поверхностных состояниях в широкой области энергий; к этой же группе методов можно отнести методы термопрограммированной десорбции, позволяющие определить энергии связи адсорбированных на поверхности частиц. Адсорбционно-химические – это методы, основанные на адсорбции на границах раздела газ – твердое тело или раствор – твердое тело.

Независимо от характера классификации можно сформулировать требования, предъявляемые к методам для надежной оценки кислотно-основных свойств поверхности:

- надежно идентифицировать взаимодействие молекул-зондов с протонными и апротонными центрами;
- в определенной шкале численно характеризовать силу отдельных центров;
- быть пригодными для независимого нахождения каждого типа поверхностных центров.

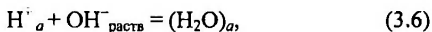
Перед экспериментаторами, в зависимости от задач исследования и имеющихся возможностей, стоит проблема выбора методики изучения кислотно-основных свойств поверхности твердого тела для определения интегральной кислотности, получения распределения активных центров по кислотной силе, оценки их содержания, идентификации и дифференциации по принадлежности к апротонному или протонному типу и, наконец, соотнесения со структурно-механическими параметрами соответствующих функционалов. Каждая из задач может быть решена с привлечением комплекса методов. В справедливости этого убеждают результаты исследований, полученные, например, в диссертационных работах [9–15], выполненных на кафедре физической и коллоидной химии ТГУ.

Данная лабораторная работа имеет своей целью освоение метода рН-метрии, являющегося одним из способов оценки интегральной кислотности поверхности твердых тел.

Кислотно-основные параметры поверхности твердых тел: $pH_{изт}$, $pH_{тит}$, $pH_{инт}$

Когда ионное твердое тело погружается в водный раствор, на поверхности происходит адсорбция протонов и ионов гидроксила. В

общем случае поверхность ионных твердых тел редко бывает нейтральной, и это приводит к неравенству числа адсорбированных (или десорбированных) протонов и гидроксильных групп. Поверхность с результирующими кислотными свойствами будет при этом отдавать протоны (или адсорбировать ионы гидроксила) в соответствии с реакцией



где индекс «а» обозначает адсорбированные частицы. Такая реакция увеличивает кислотность воды, делая $\text{pH} < 7$, и вызывает появление на поверхности твердого тела суммарного отрицательного заряда, для компенсации которого требуется некоторое количество положительных ионов из раствора. Чтобы восстановить электрическую нейтральность твердого тела, необходимо добавить к суспензии растворимую кислоту, которая уменьшает концентрацию $\text{OH}^-_{\text{раств}}$ и сдвинет равновесие реакции (3.6) влево.

С другой стороны, если твердое тело представляет собой твердое основание, то при образовании суспензии в нейтральной воде на его поверхности будут адсорбироваться протоны, и в растворе будут оставаться избыточные ионы OH^- . В результате раствор станет основанием, а твердое тело приобретет положительный заряд. Если сделать раствор более основным, добавив растворимое основание, то поверхность твердого тела может стать электрически нейтральной.

Таким образом, изменения pH раствора, контактирующего с твердым телом, отражают кислотно-основные свойства поверхности твердого материала. Изменение кислотности водной суспензии происходит вследствие диссоциации поверхностных OH -групп, адсорбционных процессов с участием ионов водорода и гидроксидов (схема Б), диссоциации молекул воды по гетеролитическому механизму (схема В). Указанные процессы приводят к образованию двойного электрического слоя на границе раздела фаз, который, как известно, характеризуется определенными значениями ϕ_0 -, ζ - и Ψ -потенциалов. Учитывая это, любая система твердое тело – вода (или раствор электролита) будет характеризоваться, по крайней мере, тремя значениями pH : $\text{pH}_{\text{изт}}$, $\text{pH}_{\text{тиз}}$, $\text{pH}_{\text{инт}}$.

$\text{pH}_{\text{изт}}$ – это значение pH , которое соответствует изoeлектрической точке, т.е. состоянию системы с двойным электрическим слоем при нулевом значении ϕ_0 - и ζ -потенциала. Каждому ионному твер-

дому телу, таким образом, можно сопоставить некоторое значение $pH_{ИЭТ}$, называемое «изоэлектрической точкой» (ИЭТ), при котором полный заряд поверхности в водном растворе равен нулю, т.е. поверхность электрически нейтральна.

$pH_{ТНЗ}$ – это значение pH , при котором, в отсутствие других адсорбированных ионов, плотность покрытия ионами H^+ равна плотности покрытия ионами OH^- или, что то же самое, наблюдается равенство адсорбции H^+ и OH^- ионов.

Отличие точки нулевого заряда от изоэлектрической точки состоит в том, что они определяются разными способами [8]. Если ИЭТ определяют методом электрофореза, и получаемое значение pH соответствует моменту, когда заряд вблизи плоскости скольжения отсутствует, то ТНЗ определяют по кривым титрования и фиксируют то значение pH , при котором на образование заряда на поверхности не расходуются ни кислота, ни основание. Поэтому, изменяя ионную силу, можно увеличить адсорбцию противоионов внутри слоя Штерна, находящегося близко к поверхности, то есть будет происходить адсорбция дополнительных гидроксидов. Суммарное число заряженных центров при этом увеличивается, но при электрофорезе заряд снаружи плоскости скольжения снижается, поэтому при добавлении соли ТНЗ и ИЭТ могут перемещаться в противоположных направлениях. В разбавленных растворах и в отсутствие специфической адсорбции обе точки находятся очень близко друг к другу.

Поскольку в общем случае в ионном обмене помимо H^+ и OH^- участвуют и другие ионы, значение pH , при котором наблюдается равенство адсорбции протонов и гидроксид-ионов, считается более правильным определить, как изоионную или изопротонную точку. Таким образом, $pH_{иит}$ – это то значение pH , при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп. На величину $pH_{иит}$ оказывают влияние самые сильные кислотные и основные группы с константами диссоциации K_a и K_b . По шкале pH положение изоионной точки $pH_{иит}$ определяется уравнением

$$pH_{иит} = \frac{pK_a - pK_b + pK_w}{2}, \quad (3.7)$$

где K_w – константа диссоциации воды.

Все вышеизложенное лежит в основе определения изоионной точки ($pH_{\text{итт}}$) твердого тела, значение которой свидетельствует об общей кислотности или основности поверхности. Существуют несколько способов определения $pH_{\text{итт}}$, сведения о которых можно найти в [15 -20]. Здесь рассмотрены два способа, которые являются разновидностями метода потенциометрического титрования:

1. Определение значения pH водного раствора электролита, при котором не происходит изменения его кислотности при контакте с твердым телом (что соответствует величине $pH_{\text{итт}}$).

2. Определение изменения значения pH водной суспензии исследуемого твердого тела во времени вплоть до установления адсорбционно-электрохимического равновесия, характеризующегося величиной $pH_{\text{итт}}$ (кинетика изменения pH суспензии).

Экспериментальная часть

Методика измерения $pH_{\text{итт}}$ 1-м способом

Для определения величины $pH_{\text{итт}}$ необходимы измерения pH водных растворов солей до и после адсорбционного взаимодействия с твердым телом. С этой целью используются растворы 0.1 М КСl со значениями pH от 2 до 10; различная кислотность растворов создается путем прибавления к раствору хлорида калия определенных количеств НСl или КОН. Все растворы готовятся на бидистиллированной воде. Навески (0.2 г) образцов засыпаются в конические колбы и заливаются 15 мл раствора КСl. Плотнo закрытые колбы с суспензиями встряхиваются на механической мешалке в течение 2 часов для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. После отстаивания фильтрат осторожно сливается в потенциометрическую ячейку pH -метра или иономера и определяется концентрация ионов водорода. По разности значений pH до и после адсорбции (pH_0 и pH_x) определяется изменение кислотности среды (ΔpH) в результате адсорбции при определенных значениях pH_0 раствора. Экспериментальные и расчетные данные, полученные для разных значений pH_0 , заносятся в таблицу:

№ п/п	pH_0	pH фильтрата	$\Delta pH = pH_0 - pH_x$	$pH_{\text{итт}}$

Строится график зависимости ΔpH от pH_0 , на котором точка пересечения прямой с осью абсцисс соответствует величине $pH_{\text{инт}}$ (рис. 3.8). Таким образом, при определенном pH_0 раствора KCl значение pH_k оказывается равным pH_0 , а разница этих величин ΔpH равна нулю, т.е. $\Delta pH = pH_0 - pH_k = 0$ и наблюдается тождество $pH_0 = pH_k = pH_{\text{инт}}$.

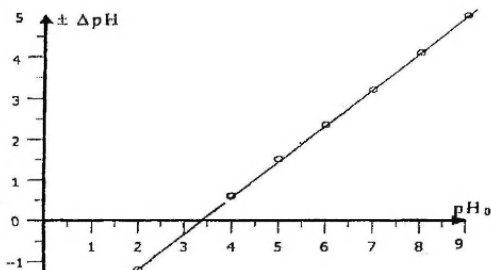


Рис. 3.8. Зависимость ΔpH от pH_0

Прямые в координатах $\Delta pH - pH_0$ в зависимости от чистоты твердого тела, силы кислотных и основных центров на его поверхности, дефектности и структурных характеристик имеют разный наклон. Образцы без примесей с сильными центрами характеризуются линейным ходом зависимости ΔpH от pH_0 с углом наклона прямой к оси pH_0 в 45 град. Присутствие примесей в образце уменьшает угол наклона прямой, а при наличии двух и более фаз линейность нарушается, и экспериментальные данные укладываются в две прямые, дающие два значения $pH_{\text{инт}}$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс мы назвали обменной способностью твердого тела (ОС). Значения $pH_{\text{инт}}$ и ОС находятся аналитически, например, путем аппроксимации экспериментальных данных в пакете «Origin». Ошибка измерений параметра ΔpH , зависящая в основном от определения pH раствора до и после адсорбции, составляет $\sim 5\%$. Погрешность расчета параметра $pH_{\text{инт}} = \pm 0.1$ ед. pH . Погрешность расчета величины обменной способности (ОС) = ± 0.02 отн. ед.

Как показали исследования, проведенные под руководством Т.С. Минаковой [9–13, 26], величина $pH_{\text{инт}}$ коррелирует с химическим составом систем, с фазовым составом, с люминесцентными,

фотосорбционными и фотокаталитическими свойствами твердых тел, с качеством оптической керамики. Изучались сульфиды металлов подгруппы цинка, люминофоры разных классов, полупроводники, широкий круг материалов для оптической керамики. На примере системы $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ показано, что точкам излома диаграммы кислотности соответствуют экстремальные точки диаграммы фазового состояния системы, а в системе $\text{ZnS} - \text{ZnO}$ параметр $\text{pH}_{\text{инт}}$ изменяется линейно при аддитивном увеличении концентрации примеси ZnO и экстремально – при появлении новой фазы примеси.

Методика измерения $\text{pH}_{\text{инт}}$ 2-м способом

В работах [17, 21–29] указано, что pH -метрические измерения в водной среде отражают кислотно-основные свойства твердых веществ. В литературе [4] широко известно мнение о возможности диссоциации молекул координационно-связанной воды на кислотных центрах Льюиса по основному механизму $\text{Э}^+ \dots \text{ОН}^-/\text{H}^+$, а на основных центрах Льюиса – по кислотному $\text{ЭO}^- \dots \text{H}^+/\text{ОН}^+$. В этом случае в раствор должны перейти ионы H^+ и ОН^- . Изменение величины pH в соответствующем направлении укажет тип апротонных центров, преобладающих на поверхности.

Методика проведения эксперимента для изучения кинетики pH суспензии заключается в следующем: в потенциометрическую ячейку вводятся 10 мл бидистиллированной воды с $\text{pH} \approx 7$, и после стабилизации потенциала стеклянного электрода одновременно с включением секундомера всыпается навеска (0.1 г) образца. Суспензия непрерывно перемешивается с помощью магнитной мешалки. Первые замеры кислотности суспензии производятся через 5–10 с контакта, интервал между последующими замерами увеличивают. Фиксируется изменение кислотности до наступления адсорбционно-десорбционного равновесия (не более 2 ч). Значение pH в этот момент представляет собой величину $\text{pH}_{\text{инт}}$.

Авторы разработанной методики [4] утверждают, что величина изменения pH суспензии за первые 5–10 с контакта твердого тела с растворителем (водой) $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{10} - \text{pH}_0$ дает информацию о воздушно-сухом состоянии поверхности, при котором взаимодействие в системе твердое – растворитель выражается в диссоциации поверхностных групп за счет взаимных напряженностей их полей. Время стабилизации pH системы образец – вода после внесения навески связано с изменениями в поверхностной кислотности и, следова-

тельно, с возможными структурными преобразованиями, имеющими место как на поверхности, так и в объеме образца.

На рис. 3.9 представлены кинетические кривые pH в водных суспензиях фторидов щелочно-земельных металлов.

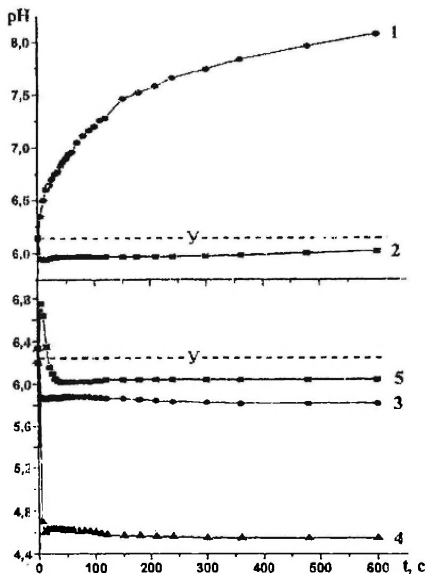


Рис. 3.9. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий фторидов щелочно-земельных металлов и магния: 1 – MgF_2 (1); 2 – MgF_2 (2); 3 – CaF_2 ; 4 – SrF_2 ; 5 – BaF_2

Для разных ЦЗМ изменения pH суспензии во времени имеет разный характер, что указывает на различие в кислотно-основных свойствах поверхности фторидов. Изменение pH суспензии ($\text{pH}_{\text{сусп}}$) во времени протекает для каждого твердого вещества с характерным ходом кинетических кривых, с различным расположением их относительно уровня кислотности исходного электролита (pH_0), с разным

временем установления равновесия. Так, для нанодисперсного оксида магния, как показали наши исследования, за первые 5 с рН резко возрастает от 7 до равновесного значения $pH_{равн} = 11.5$, указывая на наличие сильных основных центров на поверхности этого образца. Индивидуальность кинетических кривых $pH_{сусп} = f(t)$ является отражением кислотно-основных свойств поверхности твердого тела и используется для приближенной оценки интегральной кислотности поверхности как по общему ходу кривых, так и по значениям рН в экстремальных точках ($pH_{экт}$) или в момент равновесия (pH_{∞}). При сравнении нескольких образцов используют величины рН после 10 с (pH_{10}), 2 мин (pH_2) или какого-либо другого времени с момента образования суспензии. В момент установления адсорбционно-десорбционного равновесия рН суспензии отвечает величине $pH_{инт}$.

Данный способ оценки $pH_{инт}$ выгодно отличается от других способов своей экспрессностью, мобильностью и простотой оформления. Кроме того, достоверность и надежность оценки изоточки составляют 90 %, а погрешность – 0.05 ед. рН.

Математическое описание кинетических кривых с применением различных математических моделей дает возможность использования кинетических констант уравнений для описания механизма кислотно-основных процессов и оценки кислотно-основных параметров твердого порошкообразного вещества [26]. В [28, 27] показаны возможности компьютерной обработки кривых потенциометрического титрования, получившей название рК-спектроскопии.

К средствам измерения, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам для данной работы относятся:

- рН-метр или иономер; в настоящее время используется мультитест ИПЛ-101, имеющий программное обеспечение для подключения к компьютеру, на котором производится обработка экспериментальных данных;

- электроды: хлоридсеребряный, стеклянный;
- лабораторный встряхиватель;
- адсорбционные колбы с притертыми пробками;
- стаканчики для измерения рН, а также различная химическая посуда для приготовления и хранения растворов.

Примерный план отчета по работе 2

1. Твердые кислоты и основания.
2. Классификация кислотно-основных центров на поверхности твердых тел.
3. Природа льюисовских и бренстедовских центров на поверхности твердых тел.
4. Взаимосвязь кислотно-основных и физико-химических свойств твердых тел.
5. Классификация методов определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел.
6. Определение кислотно-основных свойств поверхности твердых тел методами ионно-обменной адсорбции.
 - 6.1. Сущность методов определения pH изоионного состояния и кинетики изменения pH суспензии в системах адсорбент – раствор электролита или адсорбент – вода.
 - 6.2. Методика проведения исследований.
 - 6.3. Результаты и их обсуждение.
7. Литература.

РАБОТА 3. Индикаторный метод определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел

Цель работы: исследовать кислотно-основные свойства поверхности твердого тела (в дисперсном или нанодисперсном состоянии) индикаторным методом. Сделать заключение о типе и силе кислотно-основных центров поверхности изучаемого образца.

Задачи:

1. Изучение теории индикаторного метода.
2. Знакомство с методикой.
3. Приготовление растворов индикаторов.
4. Получение навыков работы на фотоэлектроколориметре, спектрофотометре.
5. Проведение эксперимента.
6. Расчёт величины адсорбции индикаторов и построение спектров РЦА (распределения центров адсорбции).
7. Сравнение полученных результатов с результатами pH-метрии для исследуемого образца, полученных в работе 2.
8. Написание отчёта и его защита.

Индикаторный метод. Функция Гаммета.

Сила кислотных и основных центров

Индикаторный метод является одним из первых и наиболее простых способов регистрации кислотно-основных центров на поверхности твердых тел. Основу его представляет процесс адсорбции индикаторов, pK_a которых в каждом отдельном случае отвечает кислотной силе соответствующих центров на поверхности. Значение pK_a является основополагающим параметром индикаторного метода.

Основными достоинствами метода являются простота, доступность и возможность изучения всего комплекса характеристик – концентрации, силы и распределения центров, функции кислотности H_0 , составляющих кислотно-основный параметр (КОН) поверхности и его изменение под влиянием разного рода воздействий, в том числе с привлечением электронной спектроскопии адсорбированных индикаторов.

Проблема определения спектра кислотно-основных центров приобрела особое значение в связи с исследованием активности поверхности твердого вещества в различных процессах. Развитие индикаторного метода применительно к решению этой задачи шло в двух направлениях – титриметрии и спектрофотометрии растворов, что позволило получать количественные оценки суммарного содержания кислотно-основных центров льюисовского и бренстедовского типа. Индикаторный метод может проводиться в жидких и газовых средах, путем титрования в водных и неводных средах, визуально и спектрофотометрически. В данной работе использован спектрофотометрический метод, позволяющий не только зафиксировать центры на поверхности с определенным значением pK_a , но и провести дифференциацию их на группы определенного кислотно-основного типа, а следовательно, идентифицировать их природу, характер реконструкции и перераспределения.

Метод цветowych индикаторов основан на том, что, адсорбируясь, индикатор может менять окраску, которая является мерой кислотности (основности) поверхности. В качестве кислотно-основных индикаторов используют слабые органические кислоты и основания, окраска молекулярной и ионной форм которых различается. Это связано с тем, что в процессе диссоциации индикатора происходит таутомерная перегруппировка, приводящая к изменению строения молекулы, обуславливающего окраску соединения. Изучение свойств и

строения кислотно-основных индикаторов в водных растворах показывает, что несмотря на сложность процессов, определяющих изменение их окраски, их можно описать с помощью классического уравнения кислотно-основного равновесия $HInd \leftrightarrow H^+ + Ind^-$ ($HInd$ – молекулярная форма; Ind^- – анионная форма), характеризующегося константой диссоциации

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{Ind^-}}{a_{HInd}}, \quad (3.8)$$

где a_{H^+} , a_{Ind^-} , a_{HInd} – термодинамические активности протона, основной и кислотной форм индикатора. Константа диссоциации индикаторов зависит от многих факторов – pH, ионной силы раствора, фазового состава исследуемых систем, природы растворителя.

Сила кислотных центров поверхности твердого тела определяется способностью поверхности переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной формы в сопряженную кислотную. Функция кислотности Гаммета H_0 есть мера кислотности среды, в качестве которой в данном случае выступает поверхность твердого вещества. Функция кислотности в случае протекания реакции с переносом протона от поверхности к индикатору-адсорбату равна

$$H_0 = -\frac{\lg(a_{H^+} f_{Ind^-})}{f_{HInd}} = pK_a^{Ind} + \lg \frac{[Ind^-]}{[HInd]}, \quad (3.9)$$

а в случае реакции с переносом электронной пары от индикатора к поверхности:

$$H_0 = -\frac{\lg(a_A \cdot f_{Ind^-})}{f_{AInd}} = p\bar{K}_a^{Ind} + \lg \frac{[Ind^-]}{[AInd]}, \quad (3.10)$$

где a_{H^+} , a_A – активности протона и кислоты Льюиса (акцептора электронной пары) соответственно; $\frac{[Ind^-]}{[HInd]}$ и $\frac{[Ind^-]}{[AInd]}$ – концентрации пар нейтральное основание – сопряженная кислота; f_{Ind} , f_{HInd} , f_{AInd} – соответствующие коэффициенты активности. Та-

ким образом, H_0 определяет величину индикаторного отношения $\frac{[Ind^-]}{[HInd]}$ или $\frac{[Ind^-]}{[AInd]}$, отвечающего соотношению различных форм индикатора.

Используется и другая форма записи для кислотно-основного равновесия индикаторов. Константа равновесия реакции $BH^+ \leftrightarrow B + H^+$ равна

$$K_{BH^+} = \frac{a_{H^+} \cdot a_B}{a_{BH^+}} = \frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}} \cdot \frac{c_B}{c_{BH^+}}, \quad (3.11)$$

где a_{H^+} – термодинамическая активность протона; c_B, c_{BH^+} – концентрация основания В и его протонизированной формы BH^+ ; f_B, f_{BH^+} – коэффициенты активности.

Обозначив $-\lg K_{BH^+} = pK$, получаем из уравнения (3.11)

$$\lg a_{H^+} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}} = pK - \lg \frac{c_{BH^+}}{c_B} = H_0, \quad (3.12)$$

где H_0 – так называемая функция кислотности, характеризующая протонодonorные свойства гомогенной среды.

Сила кислотных центров поверхности твердого тела, согласно Уоллингу, определяется способностью поверхности переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму.

Сила основных центров поверхности твердого тела определяется как способность превращать адсорбированный электрически нейтральный кислотный индикатор в его сопряженную основную форму, т.е. способность поверхности передавать электронную пару адсорбированной кислоте.

Метод визуальной оценки изменения окраски индикаторов

Окраска индикатора, адсорбированного на поверхности, служит мерой ее кислотности: если окраска соответствует кислотной форме индикатора, то функция кислотности поверхности H_0 равна или ни-

же значения pK_a индикатора. Меньшие значения H_0 соответствуют большей кислотной силе. Таким образом, для индикаторов, изменяющих свою окраску, кислотная сила поверхности тем больше, чем ниже pK_a . Например, твердое тело, дающее желтую окраску при адсорбции бензальацетофенона ($pK_a = -5.6$), но бесцветное при адсорбции антрахинона ($pK_a = -8.2$), имеет кислотную силу H_0 между -5.6 и -8.2 . Твердое тело, имеющее функцию кислотности $H \leq -8.2$, будет переводить в кислотную форму с соответствующим изменением окраски все основные индикаторы (с $pK_a +6.8 \div -8.2$). Если твердое тело не изменяет окраски ни одного из этих индикаторов, кислотная функция этого адсорбента $H_0 = +6.3$ или даже ниже ($H_0 > +6.8$).

Практически определение кислотности проводится следующим образом. Около 0.2 мл образца в порошкообразном виде помещают в пробирку с 2 мл неполярного растворителя, содержащего около 0.2 мг индикатора, и некоторое время встряхивают. Если имеет место адсорбция, то сравнительно быстро наблюдается резкое изменение цвета индикатора. В качестве растворителей берут бензол, изоктан, декалин, циклогексан. В отдельных случаях для определения силы кислотных центров используются и H_R – индикаторы (арилметанолы, реагирующие с образованием ионов карбония).

Индикаторный метод был предложен Уоллингом и другими исследователями и широко использовался во многих исследованиях. Преимущество метода, несмотря на некоторые ограничения, заключается в возможности сравнительно просто определить относительную силу кислотных центров. Трудности в определении изменения цвета для окрашенных или темных образцов можно преодолеть, используя смесь исследуемого образца и белого вещества с известной кислотностью или спектрофотометрический метод регистрации.

Спектрофотометрический метод

Вследствие неточности определения поверхностной кислотности визуальным методом с применением индикаторов Гаммета исследования проводятся спектрофотометрически в УФ- и видимой областях спектра.

Адсорбция красителя – акт мгновенный. Значительная разница в скоростях адсорбции красителя и энергетической перестройки поверхности под воздействием воды, связанной с изменением углов и

длин связей в решетке, позволяет зарегистрировать те изменения в кислотно-основных характеристиках центров адсорбции, которые происходят в результате разрушения естественного гидратного покрова при данной температуре. В связи с разным строением, электронной структурой и значениями pK_a для водных растворов реагенты взаимодействуют с разными центрами, отличающимися друг от друга энергией связи. Наличие полос в спектре адсорбции говорит о присутствии на поверхности различных энергетических групп центров, которые могут быть охарактеризованы интегральным значением pK_a , определяющим их тип и силу.

Данная методика позволяет оценить суммарную кислотность по Льюису и Бренстеду и выразить ее через бренстедовскую кислотность. Увеличение количества щелочных центров в спектре будет говорить об усилении акцепторных свойств, уменьшение их содержания – о возрастании донорных.

Подбирая и применяя большое число индикаторов с различными значениями pK_a , можно охватить интервал твердых веществ с большим различием в функции кислотности, сравнительно просто оценить относительную силу кислотно-основных центров, присутствующих на поверхности, и, определив концентрацию, получить распределение их по типу и силе.

История метода начинается с того момента, когда Гаммет, выдвинув в 40-х годах представление о функции кислотности для характеристики водных растворов, предложил серию индикаторов, позволяющих контролировать различные среды в широком диапазоне pH. Уоллинг перенес понятие функции кислотности на случай твердых поверхностей и впервые применил метод для исследования различных классов веществ, используя для этих целей набор «индикаторов Гаммета». Последователи Уоллинга расширили ассортимент реагентов и доступный для исследований диапазон H_0 . В табл. 1 представлен перечень индикаторов, использующихся в настоящее время для определения кислотно-основных свойств твердых тел.

Кислотно-основные индикаторы

№ п/п	Индикатор	pK_a	λ_{max} , нм	Переход окраски
1	2,4-динитроанилин	- 4.40	360	б.ц. – желт.
2	2,4-дихлор-6-нитроанилин	-3.22		б.ц. – желт.
3	<i>n</i> -Нитродифениламин	-2.40		б.ц. – б.ц.
4	4-Хлор-2-нитроанилин	- 0.91	410	б.ц. – желт.
5	О-Нитроанилин	- 0.29	410	б.ц. – желт.
6	Пикриновая кислота	+ 0.71		б.ц. – б.ц.
7	Кристаллический фиолетовый	+ 0.80	580	б.ц. – фиол.
8	<i>n</i> -Нитроанилин	+1.10	364	б.ц. – желт.
9	Бриллиантовый зеленый	+1.30	610	б.ц. – зел.
10	Фуксин (основание)	+2.10	540	б.ц. – малин.
11	<i>m</i> -Нитроанилин	+2.50	340	
12	<i>m</i> -Хлорнитроанилин	+3.34		
13	Метилловый оранжевый	+3.46	460	желт. – оранжев.
14	<i>n</i> -Хлорнитроанилин	+3.98		б.ц. – желт.
15	Бромфеноловый синий	+4.10	590	желт. – син.
16	Метилловый красный	+5.00	430	желт. – красн.
17	Хризоидин	+ 5.50		желт. – красн.
18	о – динитрофенол	+6.00		б.ц. – желт.
19	Бромкрезоловый пурпурный	+ 6.40	540	желт. – пурп.
20	о-Нитрофенол	+ 6.90		б.ц. – желт.
21	<i>n</i> -Нитрофенол	+7.15	360	б.ц. – желт.
22	Бромтимоловый синий	+ 7.30	430	желт. – син.
23	Феноловый красный	+ 8.00	430	желт. – красн.
24	<i>m</i> -Нитрофенол	+ 8.40		б.ц. – желт.
25	Тимоловый синий	+ 8.80	430	
26	<i>n</i> -Хлорфенол	+9.38		б.ц. – желт.
27	Пирокатехин	+ 9.45		желт. – пурп.
28	Фенол	+ 10.0		б.ц. – б.ц.
29	Нильский голубой	+ 10.5	640	роз. – гол.
30	Тропеолин 0	+12.0	440	б.ц. – желт.
31	Индигокармин	+ 12.8	610	б.ц. – син.
32	Маннит	+ 13.1		б.ц. – б.ц.
33	Этиленгликоль	+ 14.2	200	б.ц. – б.ц.
34	<i>m</i> -Динитробензол	+ 16.8	315	
35	2,4-динитротолуол	+ 17.2	250	б.ц. – б.ц.

Экспериментальная часть

Методика определения кислотности индикаторным методом

Анализ поверхностной кислотности по адсорбции красителей из водной среды проводят следующим образом. Навески образца (0,02 г) помещают в мерные пробирки емкостью 5 мл, приливают нужный объем индикатора с определенным значением pK_a , доводят до метки растворителем и выдерживают в течение 2 ч (до установления равновесия). Одновременно проводят «холостой» опыт, учитывающий влияние взаимодействия образца с растворителем на изменение оптической плотности в процессе адсорбции красителя. Для этого навески образца заливают 3–4 мл растворителя (в данном случае – дистиллированная вода). Обе навески перемешивают встряхиванием. По окончании сорбции растворы центрифугируют, декантируют. Раствор с навески a_1 фотометрируют относительно растворителя (воды), получая значение D_1 . В декантант «холостого» опыта добавляют необходимый объем раствора индикатора, растворитель (воду) до 5 мл и определяют оптическую плотность D_2 относительно растворителя (воды). Предварительно определяют оптическую плотность исходных растворов индикатора D_0 . Все определения проводятся на фотоколориметре КФК-2 в кюветах с $l = 1$ см при длине волны, соответствующей максимуму поглощения раствора индикатора.

Концентрацию активных центров (q) данной силы, эквивалентную количеству адсорбированного красителя, рассчитывают по формуле

$$q = q_{pK_a} = \frac{c_{ind} \cdot V_{ind}}{D_0} \cdot \left[\frac{|D_0 - D_1|}{a_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{a_2} \right], \quad (3.13)$$

где c_{ind} – концентрация индикатора, моль/л; V_{ind} – объем индикатора, взятого для анализа, мл; D_0 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции; D_1 – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции; D_2 – оптическая плотность раствора индикатора в «холостом» опыте; a_1 , a_2 – навески образца соответственно в «рабочем» и «холостом» опытах, г.

Знак «-» соответствует однопавленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. D_1 и $D_2 > D_0$ или $D_1 < D_0$, $D_2 < D_0$.

Знак «+» соответствует разнонаправленному изменению D_1 , D_2 относительно D_0 , т.е. $D_1 > D_0$, $D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0$, $D_2 > D_0$.

Результаты всех измерений и расчетов количества сорбированного индикатора нужно свести в таблицу. На основании полученных данных построить кривую распределения кислотно-основных центров на поверхности исследуемого образца в координатах $q_{pK_a} = f(pK_a)$.

Результаты измерений и расчета количества сорбированного индикатора

№ п/п	Ind	pK_a	λ_{max} нм	C_{Ind} моль/л	V_{Ind} мл	D_0	D_1	D_2	q_{pK_a} моль/г

Относительная погрешность результатов определения содержания активных центров не превышает 15%.

Поскольку H_0 поверхности является величиной среднестатистической, ее приближенно определяют из спектров распределения кислотно-основных центров по формуле

$$H_0 = \frac{\sum (nK_a \cdot q_{pK_a})}{\sum q_{pK_a}}. \quad (3.14)$$

Имея спектры распределения центров адсорбции на поверхности, можно отдельно рассчитывать H_0 для центров Льюиса и центров Бренстеда.

Как показано в [4], экспериментальным критерием оценки изменения донорно-акцепторного равновесия может быть комплексная характеристика, в качестве которой может выступать кислотно-основный параметр (КОП), связывающий кооперативные (H_0) и локальные (pK_a) свойства поверхности твердого тела.

В табл. 2 и на рис. 3.10 в качестве примера приведены кривые распределения центров адсорбции на поверхности фторидов щелочно-земельных металлов, построенные в координатах $q_{pK_a} = f(pK_a)$, где q_{pK_a} – содержание активных центров, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора данной кислотной силы (pK_a).

Таблица 2

Результаты изучения кислотно-основных свойств фторидов щелочно-земельных металлов индикаторным методом

pK_a	$q_{pK_a} \cdot 10^4$ моль/г				
	MgF ₂ (1)	MgF ₂ (2)	SrF ₂	CaF ₂	BaF ₂
-0.3	29.9	11.6	116.3	7.5	53.4
0.8	2.95	1.21	4.093	15.5	0.28
1.1	2.40	2.13	39.0	4.80	16.8
1.3	7.61	4.17	0	5.87	0.88
2.1	4.37	0.66	2.25	2.69	1.33
2.5	7.65	5.59	129.6	32.2	7.56
3.5	5.44	2.12	7.25	9.46	3.70
4.1	2.83	4.5E	0.92	2.5	0.51
5.0	1.23	3.75	14.9	10.5	6.49
6.4	1.55	3.40	1.38	0.42	1.30
7.2	7.22	6.67	18.7	95.0	1.38
7.3	4.08	5.36	5.26	5.26	10.4
8.0	1.84	2.93	5.86	5.86	2.65
8.4	12.5	2.5	2.56	5.23	0.83
10.5	0.8	6.10	1.71	4.5	1.41
12.0	0.47	18.1	20.8	0	14.6
12.8	4.55	5.11	26.2	35.7	11.5

На основании исследования гидроксильного покрова, кислотно-основных свойств поверхности фторидов щелочно-земельных металлов и магния различными методами (рис. 3.9, 3.10) в кандидатской диссертации А.В. Рудаковой [12] (науч. рук. Т.С. Минакова) впервые составлено представление о донорно-акцепторной модели поверхности MeF₂, включающей кислотно-основную схему с дифференциацией областей центров Льюиса и Бренстеда, кислотно-основной параметр, связывающий локальные и кооперативные свойства поверхности, и их описание. Установлено проявление в спек-

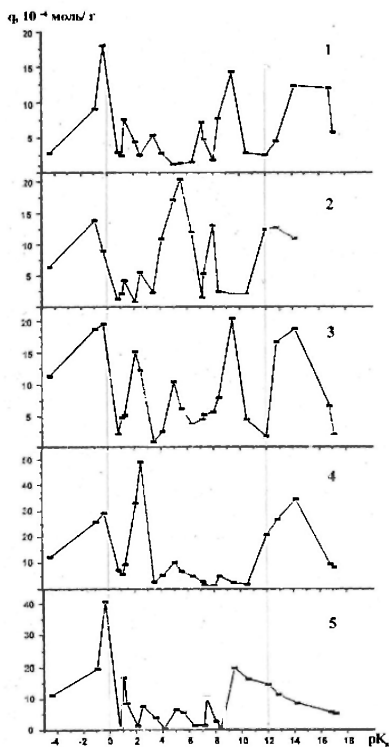


Рис. 3.10. Спектры распределения центров адсорбции на поверхности фторидов щелочно-земельных металлов и магния: 1 – MgF_2 (1); 2 – MgF_2 (2); 3 – CaF_2 ; 4 – SrF_2 ; 5 – BaF_2

трах распределения центров адсорбции MeF_2 химической природы катиона и аниона, зонной схемы кристаллов MeF_2 .

Примерный план отчета по работе 3

1. Функция Гаммета, pK_a и pK_b .
2. Индикаторный метод определения кислотности и основности поверхности твердых тел.
 - 2.1. Теоретические основы метода.
 - 2.2. Изучение адсорбции индикаторов методом фотоколориметрии. Методика.
 - 2.3. Расчет величины адсорбции индикаторов на исследуемых образцах, построение спектров РЦА.
 - 2.4. Обсуждение полученных результатов.
3. Заключение (анализ результатов изучения кислотно-основных свойств поверхности изучаемых адсорбентов, полученных разными методами).
4. Литература.

ЛИТЕРАТУРА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ 2 И 3

1. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Химия, 1973. 183 с.
2. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
3. *Адсорбция* из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 485 с.
4. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов: Дис. ... к.х.н. СПб., 1995. 464 с.
5. *Кудряшова А.И.* Кислотно-основные свойства поверхности оксидов кремния, алюминия, цинка, магния и их изменения в процессах структурно-химических превращений: Дис. ... к.х.н. Л., 1987. 221 с.
6. *Паужитис Е.А.* Катализ и катализаторы. Фундаментальные исследования. Новосибирск, 1998. 88 с.
7. *Химия* привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 589 с.
8. *Минакова Т.С.* Адсорбционные, каталитические и другие физико-химические свойства сульфидов металлов подгруппы цинка: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 1967. 176 с.
9. *Бородина Т.А.* Исследование адсорбционных и фотосорбционных процессов на цинк-сульфидных кристаллофосфорах: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 1978. 163 с.
10. *Ермина Н.С.* Поверхностные свойства оксидов кремния, бериллия, свинца и их влияние на влагозащитное действие полимерных пленок и покрытий: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 1984. 163 с.

11. Мещеряков Е.П. Сорбционные, фото- и рентгеностимулированные процессы на фторидах щелочноземельных металлов и магния: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 1995. 156 с.

12. Рудакова А.В. Физико-химия поверхности фторидов щелочно-земельных металлов и магния и фотостимулированные процессы, протекающие на них: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 1999. 160 с.

13. Иконникова Л.Ф. Взаимосвязь поверхностных и структурных свойств сульфида цинка с оптическими характеристиками изделий на его основе: Дис.... к.х.н. Томск: ТГУ, 2002. 138 с.

14. Болотов В.В. Влияние способа модифицирования на природу активных центров и каталитическую активность цеолитов типа ZSM-5 в процессе совместной конверсии низших алканов C_3 - C_4 и метанола: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 2007. 119 с.

15. Кисотно-основные свойства поверхности твердых тел. Ч. 1. Лабораторные работы / Сост.: Т.С. Минакова, В.Н. Белоусова, Л.Ф. Иконникова, Т.П. Огнева. Томск: ТГУ, 1991. 34 с.

16. Методические материалы и практические работы по определению кислотно-основных свойств поверхности / Сост.: Л.Ф. Иконникова, Т.С. Минакова, К.В. Иконникова, Ю.С. Саркисов. Томск: ТГАСУ, 2003. 30 с.

17. Cornell R.M., Posner A.M., Quirk J.P. // J. Coll. Int. Sci. 1975. Vol. 53, №6. P. 1667–1690.

18. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1968. 400 с.

19. Parks G.A. and de Bruyn P.L. The zero points of charge of oxides // J. Phys. Chem. 1962. Vol. 66, №6. P. 967–973.

20. Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И. Исследование кислотности твердых поверхностей методом pH-метрии // Журнал прикладной химии. 1987. Т. 60, № 9. С. 1957–1961.

21. Нечипоренко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И. Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых тел // Журнал общей химии. 1985. Т. 55, вып. 9. С. 1907–1912.

22. Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Нечипоренко А.П. Применение индикаторного метода исследования сульфид цинка марки «для оптической керамики» // Журнал прикладной химии. 1990. №8. С. 1708–1714.

23. Майдановская Л.Г. О взаимосвязи адсорбционно-каталитических и других физико-химических...: Автореф. дисс...д.х.н. Томск: ТГУ, 1967. 41 с.

24. Майдановская Л.Г. О водородном показателе изoeлектронного состояния амфотерных катализаторов // Труды Всесоюз. конф. «Каталитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата, 1963. С. 212–217.

25. Султанов О.А. О водородном показателе изoeлектронного состояния оксидов // Труды I конф. молодых ученых-химиков г. Томска. Томск, 1970. С. 121–130.

26. Минакова Т.С., Иконникова Л.Ф. и др. Математическое описание кинетических кривых при исследовании кислотно-основных свойств поверхности твердых тел методом pH-метрии // Полифункциональные химические материалы и технологии: Матер. конф. Томск: ТГУ, 2007. С. 346.

27. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н., Асхабов А.М. Изучение кислотно-основных свойств водных растворов CuSO_4 методом рК-спектроскопии // Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбция. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2005. С. 92.

28. Рязанов М.А. и др. Использование рК-спектроскопии при изучении кислотно-основных свойств дисперсных систем и водных растворов электролитов // Полифункциональные химические материалы и технологии: Матер. конф. Томск: ТГУ, 2007. С. 241.

29. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. СПб.: Спецлит, 2003. 135 с.

В заключение раздела 3 следует отметить, что лабораторные работы, представленные в учебном пособии с их теоретической частью, составляют основу лабораторного практикума по методам исследования адсорбентов и катализаторов (*адсорбционные процессы*). С учетом научных интересов студентов, тематики бакалаврских работ студенты в рамках учебного времени, отведенного на практические работы по данной дисциплине, под руководством преподавателя, могут выполнять также следующие работы:

1. Изучение адсорбции газов (O_2 , CO , CO_2 , фреонов и др.) на поверхности различных адсорбентов и катализаторов объемным вакуумным методом с использованием манометра Пирани для измерения давления. Определение теплот адсорбции, энергии активации адсорбции и десорбции.

2. Определение кислотно-основных свойств адсорбентов и катализаторов методами:

— потенциометрического титрования в водных и неводных средах;

— адсорбции индикаторов из неводных сред.

При этом задания включают разные электролиты, растворители, концентрации используемых веществ, температуры опытов.

По каждой выполненной лабораторной работе оформляются и защищаются отчеты (как небольшие курсовые работы) индивидуально или группой из 2–3 студентов при коллективном обсуждении полученных экспериментальных и расчетных данных.

4. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Тема 1. ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗМЕРЕНИЕ ВЫСОКОГО ВАКУУМА

Задание 1.1. Типы насосов

Литература:

1. *Экспериментальные* методы в адсорбции и хроматографии / Под ред. А.В. Киселёва. М.: Изд-во МГУ, 1990. 316 с.
2. *Кельцев Н.Ц.* Основы адсорбционной техники. М.: Наука, 1976.
3. *Грошковский Я.* Техника высокого вакуума. М., 1975.
4. *Глазков В.А., Милованова Р.А.* Учебная лаборатория вакуумной техники. М.: Атомиздат, 1971.

Задание 1.2. Типы манометров

Литература:

1. *Грошковский Я.* Техника высокого вакуума. М., 1975.
2. *Дэшман С.* Научные основы вакуумной техники. М.: ИЛ, 1950. 695 с.
3. *Глазков А.А., Милованова Р.А.* Учебная лаборатория вакуумной техники. М.: Атомиздат, 1971.
4. *Экспериментальные* методы в адсорбции и хроматографии / Под ред. А.В. Киселёва. М.: Изд-во МГУ, 1990. 316 с.

Тема 2. ИЗОТЕРМЫ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ И ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ

Задание 2.1. Развитие методов описания изотерм адсорбции в рамках основных постулатов теории Лэнгмюра

Литература:

1. *Островский В.Е.* // Успехи химии. 1976. Т. 45, вып. 5. С. 849–876.

Задание 2.2. Изотермы многоцентровой адсорбции

Литература:

1. *Ostrovskii V.E.* Paradox of Heterogeneous Catalysis: Paradox or Regularity // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43. P. 3113–3126.
2. *Островский В.Е.* // ДАН СССР. 1989. Т. 307. С. 1165.

Задание 2.3. Изотермы адсорбции Де Бура, Фольмера и другие

Литература:

1. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. АН, 2002. С. 44–51.
2. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 100–115.

Задание 2.4. Уравнение Арановича

Литература:

1. *Аранович Г.Л.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, № 11. С. 3000–3008.
2. *Аранович Г.Л.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, № 12. С. 2529–2533.
3. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 115–119.
4. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. АН, 2002. С. 44–51.
5. *Химия привитых поверхностных соединений* / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. С. 300.

Тема 3. ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ

Задание 3.1. Термодинамика поверхностных явлений.

Метод Гиббса и метод слоя конечной толщины

Литература:

1. *Русанов А.Н.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.

2. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. АН, 2002. С. 44–51.

Задание 3.2. Энтропия адсорбции

Литература:

1. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 132–145.
2. *Томас Дж., Томас У.* Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1973. С. 66–79.

Задание 3.3. Калориметрические методы определения теплот адсорбции

Литература:

1. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
2. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 100–115.
3. *Химия привитых поверхностных соединений* / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. С. 309–316.
4. *Ostrovskii V.E.* Differential microcalorimeter for isothermal measurements of heat effects in two-phase systems and examples of its application //Review of scientific instruments. 2002. Vol. 71, № 3.

Задание 3.4. Некоторые проблемы адсорбционных и калориметрических исследований

Литература:

1. *Ostrovskii V.E.* Some problems in adsorption and calorimetric studies of the steps of catalytic processes //Journal of Natural Chemistry. 2004. Vol. 13. P. 123–147.
2. *Томас Д., Томас У.* Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969. 450 с.
3. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 100–115.

Тема 4. ФИЗИКА И ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Задание 4.1. Атомарно-чистые поверхности

Литература:

1. Киселёв В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 234 с.
2. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 431 с.
3. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
4. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1999. 300 с.

Задание 4.2. Реальная поверхность оксидов

Литература:

1. Киселёв В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 234 с.
2. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 431 с.
3. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
4. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1999. 300 с.

Тема 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ

Задание 5.1. Методы исследования структуры поверхности

Литература:

1. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. АН, 2002. 413 с.

Задание 5.2. Структура кремнезема

Литература:

1. *Химия* привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. С. 38–57.

Тема 6. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ

Задание 6.1. Использование газовой адсорбции для определения кислотности поверхности твёрдых тел

Литература:

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.

2. Паукиштис Е.А. Катализ и катализаторы. Фундаментальные исследования. Новосибирск, 1998. 88 с.

3. р

Задание 6.2. Метод определения кислотности поверхности путём адсорбции из растворов

Литература:

1. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов: Дис. ... д.х.н. СПб.: СПбГТИ, 1995. 560 с.

2. Минакова Т.С. Адсорбционные, каталитические и другие физико-химические свойства сульфидов металлов подгруппы цинка: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 1967. 176 с.

3. Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И. Исследование кислотности твердых поверхностей методом рН-метрии // ЖПХ. 1987. №9. С. 1957–1961.

4. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.

Задание 6.3. Индикаторный метод определения кислотности поверхности твёрдых тел

Литература:

1. Нечипоренко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И. Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых веществ // Журнал общей химии. 1985. Т. 55, вып. 9. С. 1907–1912.

2. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов: Дис. ... д.х.н. СПб.: СПбГТИ, 1995. 560 с.

3. Рудакова А.В. Физико-химия поверхности фторидов щелочно-земельных металлов и магния и фотостимулированные процессы, протекающие на них: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 1999. 160 с.

4. *Иконникова Л.Ф.* Взаимосвязь поверхностных и структурных свойств сульфида цинка с оптическими характеристиками изделий на его основе: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 2002. 138 с.

5. *Матвеева Г.Н.* Физико-химические свойства сорбентов, модифицированных ацетилацетонатом металлов, и их использование в газохроматографическом анализе: Дис. ... к.х.н. Томск: ТГУ, 2002. 154 с.

Тема 7. АДсорбЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Задание 7.1. Методы получения систем с наноразмерными частицами.

Литература:

1. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.

2. *Coper O.B., Lagadic I., Volodin A., Klabunde K.* Alkaline earth oxide nanoparticles obtained by aerogel methods. Characterization and rational for unexpectedly high surface chemical reactivities // Chem. Materials. 1997. Vol. 9, № 3. P. 2468–2480.

Задание 7.2. Особенности адсорбции в нанодисперсных системах

Литература:

1. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. АН, 2002. С. 276–297.

2. *Галанов А.И., Даниленко Н.Б. и др.* Сорбционные и фотокаталитические свойства наноразмерных систем // Полифункциональные химические материалы и технологии: Матер. конф. Томск: ТГУ, 2007. С. 315.

5. ФОНД КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ И ПРИМЕРНЫЕ ТЕСТЫ ПО КУРСУ «АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ»

Фонд контрольных заданий

Адсорбционные процессы

1. Что общего и каковы различия физической и химической адсорбции?

2. Как можно рассчитать энергию физической и химической адсорбции? Какие сведения об адсорбционном процессе можно получить из таких расчетов?

3. Для ряда адсорбционных процессов получены следующие величины теплот адсорбции: 6 кДж/моль, 25 кДж/моль, 100 кДж/моль. Что можно сказать о природе сил, действующих между адсорбатом и адсорбентом в каждом случае?

4. Сформулируйте общие закономерности протекания адсорбционных процессов на однородных и неоднородных поверхностях.

5. Покажите фундаментальное значение и развитие теоретических представлений Лэнгмюра в адсорбции.

6. Какие адсорбционные системы описывают теории Поляни, БЭТ и полимолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях Темкина?

7. Чем руководствуется экспериментатор при выборе метода определения удельной поверхности твердого тела? Вы занимаетесь адсорбционными и каталитическими исследованиями. Какие методы Вы выберете и почему?

8. Почему на одних изотермах адсорбции – десорбции имеются петли гистерезиса, а на других их нет?

9. В чем состоит проблема тонких пор?

10. Как Вы себе представляете химию поверхности адсорбента и катализатора? Наноматериалов?

Примерные тесты по курсу «Адсорбционные процессы»

1. Поглощение газов и паров поверхностью твердого тела называется:

- ☐ абсорбцией,
- ☐ растворением,
- ☐ адсорбцией.

2. Вещество, на котором происходит адсорбция – это:

- ☐ растворенное вещество,
- ☐ поглотитель,
- ☐ адсорбент,
- ☐ абсорбент.

3. Что является адсорбентом в случае адсорбции на границе раздела газ – раствор?

- ☐ газ,
- ☐ раствор,
- ☐ поверхность жидкости,
- ☐ иное.

4. Что является адсорбатом при адсорбции на границе раздела газ – раствор?

- ☐ газ,
- ☐ раствор,
- ☐ растворенное вещество,
- ☐ иное.

5. Изотерма адсорбции:

- ☐ $a = f(P) \quad T = \text{const},$
- ☐ $a = f(T) \quad P = \text{const},$
- ☐ $P = f(T) \quad a = \text{const},$
- ☐ $a = f(c) \quad T = \text{const}.$

6. Изобары адсорбции:

- ☐ $a = f(T) \quad P = \text{const},$
- ☐ $a = f(P) \quad T = \text{const},$
- ☐ $\theta = f(P) \quad T = \text{const},$
- ☐ $P = f(T) \quad a = \text{const}.$

7. Уравнение Лэнгмюра выражает:
- ☐ зависимость величин адсорбции от давления,
 - ☐ зависимость давления от температуры,
 - ☐ зависимость величины адсорбции от температуры,
 - ☐ зависимость теплоты от концентрации.
8. Теплота адсорбции зависит:
- ☐ от давления,
 - ☐ от температуры,
 - ☐ от степени покрытия,
 - ☐ от вида адсорбции.
9. Факторы, отличающие физическую адсорбцию:
- ☐ низкие температуры,
 - ☐ высокие температуры,
 - ☐ большие скорости,
 - ☐ специфичность.
10. Какие изотермы характеризуют физическую адсорбцию (классификация Брунауэра)?
- ☐ 1-го типа,
 - ☐ 2-го типа,
 - ☐ 3-го типа,
 - ☐ 4-го типа,
 - ☐ 5-го типа.
11. Величина адсорбции рассчитывается в:
- ☐ моль/г,
 - ☐ г/м²,
 - ☐ кг/мм,
 - ☐ г/с.
12. Теплоту физической адсорбции можно рассчитать по:
- ☐ уравнению Клапейрона – Клаузиуса,

- ☐ уравнению Гиббса – Гельмгольца,
- ☐ уравнению Кирхгофа.

13. Скорость адсорбции зависит от:

- ☐ температуры опыта,
- ☐ давления,
- ☐ присутствия примесей на поверхности адсорбента,
- ☐ степени заполнения.

14. Какие уравнения описывают химическую адсорбцию?

- ☐ $\theta = \frac{bP}{1 + bP},$
- ☐ $\theta = \beta \cdot P^{1/n},$
- ☐ $\theta = c \ln P + C.$

15. Какое из уравнений описывает диссоциативную хемосорбцию?

- ☐ $\theta = \beta \cdot P^{1/n},$
- ☐ $\theta = c \ln P + C,$
- ☐ $\theta = \frac{bP}{1 + bP},$
- ☐ $\theta = (bP)^{1/2} / [1 + (bP)^{1/2}].$

16. При каком виде пор наблюдается петля гистерезиса на изотермах адсорбции – десорбции?

- ☐ конусообразные,
- ☐ бутылкообразные,
- ☐ щелевидные,
- ☐ клинообразные.

17. При каком виде пор не наблюдается петля гистерезиса на изотермах адсорбции – десорбции?

- ☐ цилиндрические, открытые с одного конца,
- ☐ цилиндрические, открытые с обоих концов,

- ☐ конусообразные,
- ☐ бутылкообразные.

18. Уравнения, описывающие мономолекулярную адсорбцию (1), полимолекулярную адсорбцию (2), адсорбцию в микропорах (3):

- ☐ уравнение Дубинина – Радushкевича,
- ☐ уравнение Лэнгмюра,
- ☐ уравнение БЭТ.

19. При использовании каких уравнений изотерм адсорбции можно рассчитать величину удельной поверхности?

- ☐ $a = a_m \cdot \frac{bP}{1 + bP},$
- ☐ $\frac{\frac{P}{P_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{a_m \cdot c} + \frac{c-1}{a_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_s},$
- ☐ $\theta = \beta \cdot P^{1/n},$
- ☐ $\theta = c \ln P + C.$

20. На поверхности твердых кислот преимущественно какие центры определяют их свойства?

- ☐ кислотные центры Бренстеда,
- ☐ кислотные центры Льюиса,
- ☐ основные центры Бренстеда,
- ☐ основные центры Льюиса.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A – величина адсорбции, моль
 a – величина адсорбции, моль/г
 α – величина адсорбции, моль/м²
 a_m – величина адсорбции, соответствующая монослою
 b – адсорбционный коэффициент
 c – концентрация
 Γ – адсорбция на границе раздела газ – жидкость
 D – коэффициент диффузии; оптическая плотность
 d – размер частицы; диаметр пор; десорбция
 E – энергия активации
 E_a – энергия активации адсорбции
 E_d – энергия активации десорбции
 f – калибровочный коэффициент пружины весов Мак-Бена
 G – энергия Гиббса
 g – заряд
 H_0 – функция кислотности
 I – интенсивность света
 I – индекс компонента
 K_W – константа диссоциации воды
 k – константа Больцмана
 k_a – константа скорости адсорбции
 k_d – константа скорости десорбции
 k_a^0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении скорости адсорбции
 k_d^0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении скорости десорбции
 M – молекулярная масса
 m – масса адсорбента
 N_0 – число молей адсорбата; начальное показание катетометра
 $N_{\text{равн}}$ – число молей адсорбата при адсорбционном равновесии
 $N_1, N_2 \dots$ – показания катетометра при растяжении пружинных весов
 Мак-Бена – Бакра
 n – количество молей
 n_0 – число молей газа до адсорбции
 $n_{\text{равн}}$ – число молей газа после адсорбции
 n – количество адсорбированных молекул
 p – давление
 p_0 – начальное давление газа (пара) адсорбата
 p_s – давление насыщенного пара
 pH – водородный показатель

$pH_{\text{итт}}$ – водородный показатель изоионного состояния
 pK – логарифм кислотно-основного равновесия
 pK_a – константа диссоциации по кислотному типу
 pK_b – константа диссоциации по основному типу
 Q – теплота полимолекулярной адсорбции
 q – теплота адсорбции
 q_1 – интегральная теплота адсорбции
 $q_{\text{ист}}$ – изостерическая теплота адсорбции
 q_d – дифференциальная теплота адсорбции
 q – чистая теплота адсорбции
 q_0 – теплота адсорбции при $\theta = 0$
 R – универсальная газовая постоянная
 R_f – скорость растворения
 R_s – скорость осаждения
 r – радиус пор
 r_a – скорость адсорбции
 r_d – скорость десорбции
 S – энтропия системы
 $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность образца
 s – площадь поверхности раздела
 T – температура
 T_k – комнатная температура
 t – время
 τ – время жизни молекулы
 V – мольный объем адсорбата, объем пор
 V_m – емкость монослоя
 v – скорость
 v_a – скорость адсорбции
 v_d – скорость десорбции
 π – осмотическое давление
 W_0 – общий объем микропор
 X – относительное давление пара
 β – коэффициент уравнения Фрейндлиха; коэффициент объемного расширения адсорбата
 γ – коэффициент, характеризующий тип неоднородности
 Δ – разница величин
 δ – толщина слоя
 ε – чувствительность пружины; адсорбционный потенциал
 θ – степень заполнения поверхности адсорбента
 ρ – функция распределения
 σ – поверхностное натяжение
 τ – характеристическое время адсорбции
 τ_0 – время колебания адсорбированной молекулы
 φ – адсорбционный объем; потенциал электрода
 ω – посадочная площадка адсорбированной молекулы

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
Масса	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Длина	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ Å}$
Площадь	квадратный метр (м^2)	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$
Объем	кубический метр (м^3)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
Давление	паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 750 \text{ торр}$ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ торр}$ $1 \text{ торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133.32 \text{ Па}$
Энергия	Джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0.2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж} = 10^7 \text{ эрг}$ $1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж (точно)}$ Спектроскопические единицы: $1 \text{ эВ} = 8065.5 \text{ см}^{-1} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} =$ $= 96485 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 23060 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ $1 \text{ см}^{-1} = 1.2398 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} =$ $= 1.9864 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 11.963 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} =$ $= 2.8591 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$

ПРОИЗВОДНЫЕ ЕДИНИЦЫ СИ

Физическая величина	Название единицы	Обозначение
Поверхность	квадратный метр	м^2
Объем, вместимость	кубический метр	м^3
Сила, вес	ньютон	Н
Плотность	килограмм на кубический метр	$\text{кг}/\text{м}^3$
Удельный объем	кубический метр на килограмм	$\text{м}^3/\text{кг}$
Поверхностное натяжение	ньютон на метр, джоуль на квадратный метр	$\text{Н}/\text{м}$ $\text{Дж}/\text{м}^2$
Удельная поверхность материала	квадратный метр на килограмм	$\text{м}^2/\text{кг}$
Энтропия	джоуль на кельвин	$\text{Дж}/\text{К}$
Величина адсорбции	моль на квадратный метр	$\text{моль}/\text{м}^2$

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Величина	Символ	Значение	Размерность
Скорость света в вакууме	c	299 792 458 (точно)	$\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$
Постоянная Планка	h	$6.26\,075\cdot 10^{-34}$	$\text{Дж}\cdot\text{с}$
Элементарный заряд	e	$1.602\,18\cdot 10^{-19}$	Кл
Число Авагадро	N_A	$6.022\,14\cdot 10^{23}$	Моль^{-1}
Константа Больцмана	k	$1.380\,66\cdot 10^{-23}$	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}$
Газовая постоянная	R	8.314 510 1.987 216 0.082 058	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ $\text{ккал}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ $\text{л}\cdot\text{атм}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Постоянная Фарадея	F	96 485.31	$\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стандартное ускорение свободного падения	G	9.806 65 (точно)	$\text{м}\cdot\text{с}^{-2}$

ГРЕЧЕСКИЙ АЛФАВИТ

Буквы	Название	Буквы	Название
Α, α	альфа	Ν, ν	ню
Β, β	бета	Ξ, ξ	кси
Γ, γ	гамма	Ο, ο	омикрон
Δ, δ	дельта	Π, π	пи
Ε, ε	эпсилон	Ρ, ρ	ро
Ζ, ζ	дзета	Σ, σ	сигма
Η, η	эта	Τ, τ	тау
Θ, θ	тэта (тхэта)	Υ, υ	ипсилон
Ι, ι	йота	Φ, φ	фи
Κ, κ	каппа	Χ, χ	хи
Λ, λ	лямбда	Ψ, ψ	пси
Μ, μ	мю	Ω, ω	омега

**ПРИСТАВКИ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ КРАТНЫХ
И ДОЛЬНЫХ ЕДИНИЦ**

Кратность и дольность	Наименование приставок	Сокращенное обозначение	
		русское	международ- ное
10^9	гига	Г	G
10^6	мега	М	M
10^3	кило	к	K
10^2	гекто	г	h
10	дека	де	da
10^{-1}	деци	д	d
10^{-2}	санти	с	c
10^{-3}	милли	м	m
10^{-6}	микро	мк	μ
10^{-9}	нано	н	n
10^{-12}	пико	п	p

**ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ**

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$
10	74.22	17	73.19	24	72.13
11	74.07	18	73.05	25	71.97
12	73.93	19	72.90	26	71.82
13	73.78	20	72.75	27	71.66
14	73.64	21	72.59	28	71.50
15	73.49	22	72.44	29	71.35
16	73.34	23	72.28	30	71.18

**ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ВОДЫ ПРИ
РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

$T, ^\circ\text{C}$	$P_s, \text{ мм}$	$T, ^\circ\text{C}$	$P_s, \text{ мм}$	$T, ^\circ\text{C}$	$P_s, \text{ мм}$
5	6,5	15	12.8	25	23.8
6	7.0	16	13.6	26	25.2
7	7.5	17	14.5	27	26.7
8	8.0	18	15.5	28	28.3
9	8.6	19	16.5	29	30.0
10	9.2	20	17.5	30	31.8
11	9.8	21	18.7	31	33.7
12	10.5	22	19.8	32	35.7
13	11.2	23	21.1	33	37.7
14	12.0	24	22.4	34	39.9

СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА, НАХОДЯЩИХСЯ В РАВНОВЕСИИ

T, °C	Плотность, г/см ³		Давление пара, Па	Поверхностное натяжение, Н/м
	жидкость	пар		
0	0,99987	$4,85 \cdot 10^{-6}$	$6,108 \cdot 10^2$	75,65
10	0,99973	$9,40 \cdot 10^{-6}$	$1,2271 \cdot 10^3$	74,22
20	0,99823	$1,729 \cdot 10^{-5}$	$2,3368 \cdot 10^3$	72,74
30	0,99567	$3,037 \cdot 10^{-5}$	$4,2417 \cdot 10^3$	71,20
40	0,99224	$5,116 \cdot 10^{-5}$	$7,3749 \cdot 10^3$	69,00
60	0,98324	$1,302 \cdot 10^{-4}$	$1,9919 \cdot 10^4$	66,24
80	0,97183	$2,934 \cdot 10^{-4}$	$4,7359 \cdot 10^4$	62,68
100	0,95838	$5,977 \cdot 10^{-4}$	$1,01325 \cdot 10^5$	58,92
120	0,9434	$1,121 \cdot 10^{-3}$	$1,9854 \cdot 10^5$	54,97
150	0,9173	$2,547 \cdot 10^{-3}$	$4,7597 \cdot 10^5$	48,75
200	0,8649	$7,862 \cdot 10^{-3}$	$1,5551 \cdot 10^6$	37,68
250	0,7992	$1,998 \cdot 10^{-2}$	$3,9776 \cdot 10^6$	26,05
300	0,7122	$4,621 \cdot 10^{-2}$	$8,5917 \cdot 10^6$	14,37
350	0,5745	0,1136	$1,6537 \cdot 10^7$	3,68

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. РАБОЧАЯ ПРОГРАММА КУРСА «АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ», КОЛЛОКВИУМЫ	6
Программа курса, рекомендуемая литература.....	6
Распределение учебных часов курса по темам и видам работ.....	12
Коллоквиумы: темы, вопросы.....	14
Коллоквиум 1. Сорбция. Адсорбция. Природа сил при адсорбции. Термодинамика адсорбции. Экспериментальное изучение адсорбции.....	14
Коллоквиум 2. Равновесие, кинетика и общие закономерности мономолекулярной адсорбции. Многослойная (полимолекулярная) адсорбция. Теории адсорбции.....	15
Коллоквиум 3. Удельная поверхность адсорбентов. Адсорбция на пористых сорбентах. Проблема тонких пор. Адсорбция в промышленности.....	16
Коллоквиум 4. Фотосорбция. Особенности адсорбции в нанодисперсных системах. Современные проблемы адсорбции.....	17
2. СЕМИНАРЫ (ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ) ПО КУРСУ «АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ»	19
Семинар 1. Экспериментальные методы изучения адсорбции на границе раздела газ – твердое тело. Расчет величины адсорбции в объемном и весовом методах.....	20
Адсорбционная терминология и общие определения.....	20
Статические и динамические методы измерения адсорбции.....	20
Примеры и задания.....	25
Семинар 2. Изобары адсорбции. Построение изобар адсорбции по экспериментальным данным, их анализ.....	36
Физическая и химическая адсорбция.....	36
Изобара адсорбции.....	39
Примеры и задания.....	43

Семинар 3. Теплота адсорбции. Расчет теплоты физической адсорбции по уравнениям Клапейрона – Клаузиуса и Беринга – Серпинского.....	55
Классификация теплот адсорбции.....	55
Изостерическая и «чистая» теплота адсорбции. Методы расчета.....	56
Калориметрическое определение теплоты адсорбции.....	58
Примеры и задания.....	59
 Семинар 4. Теории и уравнения изотерм мономолекулярной адсорбции.....	 74
Теория и уравнения изотермы Лэнгмюра.....	74
Соответствие экспериментальных данных уравнению Лэнгмюра.....	78
Причины невыполнимости уравнения Лэнгмюра.....	81
Логарифмическая изотерма адсорбции.....	83
Изотермы многоцентровой хемосорбции на однородной поверхности.....	87
Изотерма Фрейндлиха.....	94
Примеры и задания.....	99
 Семинар 5. Кинетика адсорбции. Методы расчета энергии активации адсорбции.....	 112
Скорость адсорбции и десорбции в модели Лэнгмюра.....	112
Скорость многоцентровой адсорбции.....	113
Уравнение Рогинского – Зельдовича.....	116
Сравнение уравнений Рогинского – Зельдовича с уравнениями хемосорбции на однородной поверхности многоатомных молекул.....	118
Уравнения для скорости адсорбции и десорбции Бэнхема – Барта, Квана.....	120
Методы расчета энергии активации адсорбции и десорбции.....	121
Примеры и задания.....	124
 Семинар 6. Изотермы и теории полимолекулярной адсорбции на твердых телах. Уравнения изотерм.....	 133
Классификация изотерм адсорбции.....	133
Полимолекулярная теория Поляни.....	135
Теория и уравнения изотермы БЭТ.....	138
Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции Арановича.....	146
Теория полимолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях.....	147
Примеры и задания.....	150
 Семинар 7. Удельная поверхность твердых тел. Методы определения величины удельной, активной и внешней поверхности.....	 160
Физический смысл понятия «удельная поверхность».....	161
Неадсорбционные методы определения удельной поверхности.....	161
Удельная поверхность и скорость растворения твердых тел.....	162

Электрохимический метод определения удельной поверхности...	163
Определение удельной поверхности на основании адсорбционных данных.....	163
Относительный метод Гаркинса и Юра.....	168
Методы определения удельной поверхности, используемые менее широко.....	170
Раздельное определение активной поверхности методом хемосорбции.....	172
Определение величины внешней поверхности.....	174
Примеры и задания.....	176

Семинар 8. Пористые сорбенты. Закономерности протекания сорбционных процессов на пористых сорбентах. Определение размеров пор	182
Классификация пор и пористых тел по различным признакам.....	183
Модельные виды пор и закономерности капиллярной конденсации на пористых сорбентах.....	186
Особенности и основы теории адсорбции в микропорах.....	192
Определение размеров пор.....	195
Примеры и задания.....	196

3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ «МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ» (АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ)..... 212

Работа 1. Изучение адсорбции паров воды или бензола на порошкообразных твёрдых телах.....	212
Вакуумная установка. Техника работы.....	213
Весовой метод изучения адсорбции на твердых телах.....	221
Экспериментальная часть	227
Примерный план отчета по работе 1.....	230

Работа 2. Изучение кислотно-основных свойств поверхности твердых тел методом рН-метрии.....	230
Общие представления о кислотно-основных свойствах поверхности твердых тел.....	231
Классификация методов определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел.....	238
Кислотно-основные параметры поверхности твердых тел: $pH_{изт}$, $pH_{тлв}$, $pH_{инт}$	240
Экспериментальная часть.....	243
Примерный план отчета по работе 2.....	248

Работа 3. Индикаторный метод определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел.....	248
Индикаторный метод. Функция Гаммета. Сила кислотных и основных центров.....	249
Метод визуальной оценки изменения окраски индикаторов.....	251

Спектрофотометрический метод.....	252
Экспериментальная часть.....	255
Примерный план отчета по работе 3.....	259
4. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ.....	262
Тема 1. Получение и измерение высокого вакуума.....	262
Тема 2. Изотермы мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции.....	262
Тема 3. Термодинамика адсорбции.....	263
Тема 4. Физика и химия поверхности.....	265
Тема 5. Исследование структуры поверхности.....	265
Тема 6. Кислотно-основные свойства поверхности.....	266
Тема 7. Адсорбционные процессы в нанодисперсных системах....	267
5. ФОНД КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ И ПРИМЕРНЫЕ ТЕСТЫ ПО КУРСУ «АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ».....	268
Фонд контрольных заданий.....	268
Примерные тесты по курсу «Адсорбционные процессы».....	269
Приложения	273

Учебное издание

МИНАКОВА Тамара Сергеевна

**АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Учебное пособие

Редактор *В.Г. Лихачева*
Компьютерная верстка *Г.П. Орлова*

Лицензия ИД № 04617 от 24.04.2001 г. Подписано в печать 3.08.2006 г.
Формат 60х84¹/₁₆. Бумага офсетная №1. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».
Печ. л. 17,8; уч.-изд. л. 17,5; усл. печ. л. 17,7. Тираж 300 экз. Заказ № 1502

ОАО «Издательство ТГУ», 634029, г. Томск, ул. Никитина, 4
Типография «Иван Федоров», 634003, г. Томск, Октябрьский взвоз, 1