

## Лекція 1. Адсорбційні явища

### Тема 1. АДСОРБЦІЯ. ФУНДАМЕНТАЛЬНЕ РІВНЯННЯ АДСОРБЦІЇ

Будь-яка система прагне зниження поверхневої енергії, і це прагнення призводить до перерозподілу концентрацій між об'ємом і поверхнею з тим, щоб поверхнєве натягнення було мінімальним. В загальному випадку при контакті двох будь-яких фаз можна тверджувати, що концентрація речовини, що призводить до зниження поверхневого натягнення, мимовільно збільшуватиметься біля поверхні розділу фаз. Це явище - *зміна концентрації речовини біля поверхні розділу фаз в порівнянні з об'ємною фазою* - називається *адсорбцією*. Адсорбційні явища багатоманітні, оскільки багатоманітні можливі поєднання агрегатного полягання і складу прикордонних фаз. Проте всі вони відбуваються з пониженням енергії Гіббса (якщо процес йде при постійному тиску) або енергії Гельмгольца (якщо процес йде при постійному об'ємі).

Величина адсорбції може бути виражена двома способами. Згідно одному з них *адсорбцію*  $A$  визначають як кількість речовини в поверхневому шарі, що доводиться на одиницю площі поверхні (або одиницю маси адсорбенту):

$$A = \frac{c_s V_s}{S} = c_s h \quad (5.1)$$

де  $C_S$  - концентрація компонента в поверхневому шарі, моль/л;

$V_s$  і  $h$  - об'єм і товщина поверхневого шару;

$s$  - площа поверхні.

Згідно іншому способу величину адсорбції  $\Gamma$  визначають як надлишок компонента в поверхневому шарі (на одиницю поверхні) в порівнянні з його кількістю в рівному об'ємі об'ємної фази:

$$\Gamma = \frac{V_s(c_s - C_v)}{S} = \frac{V(c_o - c_v)}{S} \quad (5.2)$$

де  $C_v$  - рівноважна концентрація компонентів в об'ємі;  $c_o$  - початкова концентрація компонента в об'ємі;  $V$  - об'єм фази;  $S$  - площа поверхні.

Зіставлення двох останніх рівнянь дає зв'язок між величинами адсорбції  $A$  і  $\Gamma$ :

$$\Gamma = A - c_v h \quad (5.3)$$

При експериментальному визначенні величину адсорбції звичайно розраховують по різниці початкової і рівноважної концентрації речовини, що адсорбується, тобто визначають  $\Gamma$ . При великих надлишках компонента в поверхневому шарі, коли  $c_s \gg c_v$ , можна нехтувати рівноважною концентрацією речовини, що адсорбується, і тоді величини  $A$  і  $\Gamma$  стають приблизно рівними.

При адсорбції з рідких розчинів в поверхневих шарах відбувається заміна молекул одного компоненту 1 на молекули другого компоненту 2. Це приводить до наступної залежності між величинами адсорбції і концентраціями компонентів (за умови, що  $\Gamma_1 = -\Gamma_2$ , тобто в поверхневому шарі збільшення концентрації одного компоненту відбувається за рахунок зменшення концентрації іншого компоненту):

$$\Gamma_2 = A_2 X_1 - A_1 X_2 \quad (5.4)$$

де  $X_1$  і  $X_2$  - молярні частки компонентів в об'ємі розчину.

Величини адсорбції компонентів розчину  $\Gamma_1$  і поверхнєве натягнення  $S$  зв'язані між собою фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса. Воно є загальним термодинамічним рівнянням, справедливим для будь-яких складів і природи поверхні розділу фаз при постійній температурі:

$$-dS = \sum_i \Gamma_i dm_i \quad (5.5)$$

де  $m_i$  - хімічні потенціали компонентів.

Для розбавлених розчинів це співвідношення можна перетворити в наступне:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{dS}{dc} \quad (5.6)$$

де  $C$  - концентрація речовини, що адсорбується, в бінарному розчині. У разі, коли концентрація розчину перевищує  $10^4$  моль/л), концентрацію  $C$  слід замінити на активність  $a$ .

У приведеній формі рівняння (5.6) справедливе саме для розчинів. Якщо ж розглядати систему тверде тіло - однокомпонентний газ (нерозчинний в цьому твердому тілі), то рівняння Гіббса прийме наступний вигляд:

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{dS}{dP} \quad (5.7)$$

де  $p$  - парціальний тиск речовини, що адсорбується, в даному випадку газу.

Рівняння Гіббса ( (5.6) або (5.7) ) показує, що якщо при адсорбції поверхневе натягнення  $a$  зменшується із зростанням концентрації  $c$  (або тиск  $p$ ), тобто  $dS/dc < 0$ , то адсорбція  $\Gamma$  позитивна. Це відповідає поверхнево - активним речовинам (ПАВ). Навпаки, якщо поверхневе натягнення росте із зростанням концентрації, тобто  $dS/dc > 0$ , то адсорбція  $\Gamma$  - негативна. Це відповідає поверхнево - інактивним речовинам (ІПАВ).

Крім того, якщо відома залежність  $S$  від  $C$  (тобто ізотерма поверхневого натягнення  $S = f(c)$ ), то можна для кожного значення концентрації знайти  $dS/dc$  і по рівнянню Гіббса обчислити значення  $\Gamma$ , тобто побудувати ізотерму адсорбції

$\Gamma = f(c)$ . Схема цього розрахунку показана на рис. 5.1, де відрізок  $OA = c$ ,  $\operatorname{tg}\alpha = -ds/dc$ .

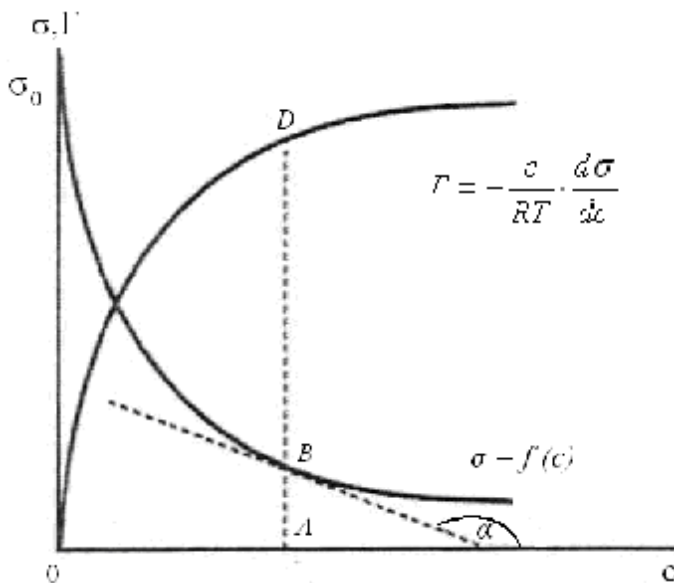


Рис. 5.1. Залежність поверхневого натягнення  $\sigma$  і адсорбції  $\Gamma$  від концентрації  $c$ .

### Контрольні питання

1. Що називається адсорбцією і як кількісно її характеризують?
2. Приведіть фундаментальне адсорбційне рівняння і дайте визначення надмірної адсорбції.
3. Які зв'язані між собою надмірна ( $\Gamma$ ) і абсолютна адсорбції (A)?

4. По відомій ізотермі поверхневого натягнення  $S = f(c)$

побудуйте ізотерму адсорбції  $\Gamma = f(c)$ .

$c$ , міль/л	0.008	0.015	0.031	0.062	0.125	0.250
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	69.6	68.0	65.1	61.5	56.2	49.7

## Тема 2. ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ.

У поверхневому шарі розчину присутні і молекули розчинника, і молекули розчиненої речовини. Тому поверхневий натяг розчину відрізнятиметься від поверхневого натягу чистого розчинника  $\sigma_0$ . *Прагнення системи до зниження поверхневої енергії відбувається за рахунок перерозподілу компонентів між об'ємом і поверхневим шаром так, щоб поверхневий натяг був мінімальним.*

Речовини, здатні при розчиненні знижувати *поверхневий натяг*, називають *поверхнево-активними речовинами (ПАР)* по відношенню до даного розчинника. Речовини, додавання яких приводить до збільшення *поверхневого натягу* розчину, називають *поверхнево-інактивними* по відношенню до даного розчинника (*ППАР*).

Мірою здатності розчиненої речовини до зміни поверхневого натягу розчину є величина похідної поверхневого натягу по концентрації –  $d\sigma / dc$ , звана *поверхневою активністю*. Одиницею

вимірювання поверхневої активності є 1 гіббс, який рівний  $10^{-6}$  Дж·м/моль.

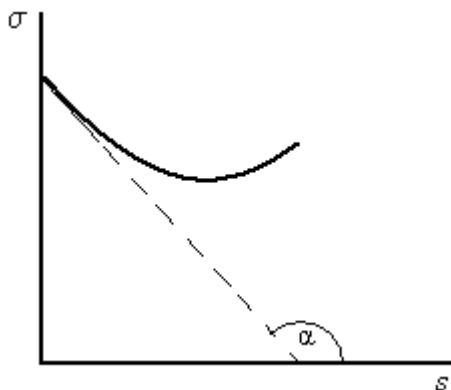


Рис. 6.1. Графічне визначення поверхневої активності ПАВ

Поверхнева активність ПАВ графічно визначається як тангенс кута нахилу дотичною, проведеною до ізотерми поверхневого натягу в точці її перетину з віссю ординат і узятій із знаком мінус (рис. 6.1.).

Залежність поверхневого натягу від концентрації може виражатися кривими трьох типів (рис.6.2.).

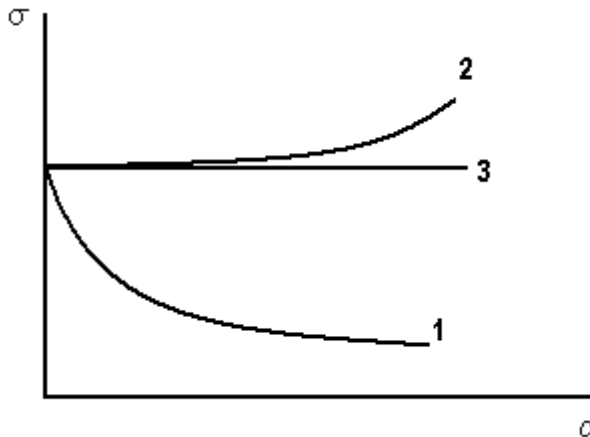


Рис. 6.2. Залежність поверхневого натягнення від концентрації

Для ПАР характерні криві типу 1. ПАР менш полярні в порівнянні з розчинником, вони володіють меншим, ніж розчинник, поверхневим натягом. Інтенсивність взаємодії розчинника з молекулами ПАР менше ніж молекул розчинника між собою. По відношенню до води поверхнево-активними речовинами є органічні сполуки, що складаються з вуглеводневого радикала (гідрофобна частина) і полярної групи (гідрофільна частина), наприклад, карбоксильної, гідроксильної або аміногрупи. Така дифільна будова молекул є характерною ознакою ПАР.

Для поверхностно-інактивних речовин характерна крива типу 2. ПАР володіють високою поверхневою енергією; енергія взаємодії їх молекул з молекулами розчинника вище, ніж енергія взаємодії молекул розчинника між собою. Тому вони добре розчинні і втягуються углиб розчину. Концентрація ПАР в поверхневому шарі менше ніж їх концентрація в розчині і поверхневий натяг розчину



більше, ніж поверхневий натяг чистого розчинника. Поверхнево-інактивними речовинами по відношенню до води, є неорганічні електроліти – кислоти, основи, солі. Підвищення поверхневого натягу, як правило, невелике і стає помітним при порівняно високих концентраціях. Багатовалентні іони сильніше підвищують поверхневий натяг. В розчинниках неводів неорганічні електроліти також підвищують поверхневий натяг. Величина цього ефекту залежить від природи розчинника і частіше всього знижується із зменшенням його полярності.

Для поверхні індиферентних речовин характерна крива типу 3.

### **Контрольні питання.**

1. Якими властивостями володіють поверхнево-активні речовини?
2. Чому концентрація поверхнево-активних речовин вище біля поверхні розчину, а концентрація поверхнево-інактивних речовин, навпаки, вище в об'ємі розчину?
3. Що таке поверхнева активність? Яка методика її визначення?

## **ТЕМА 3. СОРБЦІЙНІ ЯВИЩА. ПРИРОДА СОРБЦІЙНИХ СИЛ**

*Сорбція* (від лат. sorbeo - згущувати) - це зміна (як правило, збільшення) концентрації компоненту або біля поверхні розділу фаз (адсорбція), або в об'ємі однієї з фаз (абсорбція).

*Поверхнева сорбція або адсорбція* – одне з найважливіших сорбційних явищ. Найбільше значення має адсорбція на поверхні твердих тел. Адсорбція газів або компонентів рідкого розчину твердим тілом зовні виглядає як поглинання в об'ємі пор. Проте при цьому не відбувається впровадження речовини, що сорбується всередину сусідньої фази – відбувається лише накопичення його біля поверхні, тобто біля межі розділу фаз.

Тверде тіло, на поверхні якого відбувається адсорбція, називається *адсорбентом*; речовина (газ, пара або компонент рідкого розчину), що адсорбується, називається *адсорбтивом*, а в адсорбованому стані це вже *адсорбат*.

У строгому визначенні адсорбція розглядалася як надлишок речовини поблизу поверхні в порівнянні з рівним об'ємом оддалік неї. У ряді випадків зручніше розглядати не надлишок, а всю кількість адсорбата поблизу поверхні. Цю кількість називають повним змістом або просто *адсорбцією А*. Так як для пористих адсорбентів часто не відома величина їх істинної поверхні, то адсорбцію відносять не до одиниці поверхні, а до одиниці маси (моль/кг або моль/г).

Адсорбція – мимовільний процес, який протікає із зниженням енергії Гіббса (при  $p=const$ ) або із зниженням енергії Гельмгольца (при  $V=const$ ). При цьому, проте, відбувається не вирівнювання концентрації по всьому об'єму системи, а навпроти, збільшення різниці концентрацій між газовою фазою або розчином і поверхнею твердого тіла. Одночасно під час переходу речовини з газової фази на поверхню зменшується рухливість сорбуючих молекул. Обидва ці

чинника приводять до зменшення ентропії ( $\Delta S < 0$ ). Згідно одному з фундаментальних рівнянь електродинаміки  $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$ . При адсорбції і  $\Delta S$  і  $\Delta G$  мають негативне значення, отже, і  $\Delta H < 0$ , *тобто адсорбція – процес екзотермічний.*

Найбільше практичне значення має адсорбція газів і пари на твердих адсорбентах. Поверхня твердого тіла енергетично неоднорідна. Крім того, вельми складний облік взаємодії молекул адсорбата з сукупністю молекул адсорбенту і змін стану адсорбата і адсорбенту при адсорбції. Тому важливою характеристикою адсорбційного процесу є теплота адсорбції. Вона служить мірою інтенсивності адсорбційних сил – сил взаємодії молекул адсорбата з поверхнею адсорбенту, а також молекул адсорбата між собою.

Інтенсивність взаємодії адсорбент – адсорбат залежить від стану адсорбенту, від того, яка кількість адсорбата заздалегідь адсорбована його поверхнею (від заповнення поверхні). Тому розрізняють інтегральну і диференціальну теплоти адсорбції (подібно тому, як ці поняття уживаються стосовно до теплот розчинника).

*Інтегральною теплотою адсорбції  $Q$  називається повна кількість теплоти, що виділяється при адсорбції  $n$  молей адсорбата.* Її відносять до одиниці маси адсорбенту ( Дж/кг ).

*Диференціальною теплотою адсорбції  $q$  називають віднесену до 1 моля адсорбенту додаткову кількість теплоти, що виділяється при адсорбції нескінченно малої кількості адсорбата.*

Таким чином

$$q = \frac{dQ}{dA}, \quad \text{или} \quad Q = \int_{A_1}^{A_2} q dA \quad (6.1)$$

Внаслідок неоднорідності поверхні адсорбенту адсорбція відбувається спочатку на найактивніших ділянках поверхні з найбільшими значеннями диференціальної теплоти адсорбції; при великих заповненнях  $q$  зменшується, що приводить до уповільнення зростання інтегральної теплоти адсорбції. Крім того, підвищення диференціальної теплоти адсорбції можливе унаслідок взаємного тяжіння адсорбованих молекул, що приводить до зменшення відстані між молекулами адсорбата.

Величина адсорбції визначається природою адсорбенту і адсорбата, тобто залежить від взаємодії між ними. Взаємодія молекул адсорбата з поверхнею адсорбенту має ту ж природу, що і взаємодія молекул усередині однієї фази (наприклад, в газі або в рідині). Ускладнення полягає в тому, що при адсорбції взаємодіють молекули, що належать до різних фаз, і на межі розділу фаз неминуче існує асиметрія сил взаємодії. Крім того, молекули адсорбата взаємодіють не з одиничною молекулою адсорбенту, а з їх сукупністю, завдяки чому сили взаємодії в залежності від їх природи можуть або зростати, або слабшати.

Адсорбцію прийнято ділити на фізичну і хімічну. *Фізична адсорбція* обумовлена міжмолекулярними (Ванн-дер-Ваальсовими) силами. В найпростішому випадку, при адсорбції неполярного адсорбата на неполярному адсорбенті, ці взаємодії неспецифічні,

тобто це універсальні дисперсійні сили. *При фізичній адсорбції не відбувається фізичної взаємодії між адсорбатом і адсорбентом і молекули адсорбата на поверхні адсорбенту не втрачають своєї індивідуальності.*

*Дисперсійна* взаємодія не залежить від температури. Воно універсальне, тобто існує в будь-яких системах, де є електрони. Важливою властивістю дисперсійних сил є їх аддетивність: сила взаємодії між двома молекулами не залежить від присутності інших молекул. У разі адсорбції аддетивність виявляється в тому, що підсумовуються сили взаємодії всіх молекул адсорбата зі всіма довколишніми молекулами адсорбенту. Саме тому при адсорбції пористими адсорбентами внесок дисперсійних сил в загальну взаємодію виявляється вельми істотним.

При адсорбції неполярних речовин на полярному адсорбенті (наприклад, іонний кристал) до дисперсійних сил тяжіння додаються *індукційні* сили тяжіння диполя, індукованого в молекулі адсорбата електростатичним полем адсорбенту. Індукване тяжіння виникає і при адсорбції полярних молекул на неполярному адсорбенті.

У разі адсорбції полярних молекул на неполярному адсорбенті виникає орієнтаційна *кулонівська* взаємодія диполів адсорбата з електростатичним полем адсорбенту. Енергія і кулонівських, і дисперсійних сил обернено пропорційна шостому ступеню відстані між центрами взаємодіючих атомів.

Очевидно, що якщо на порівняно великих відстанях превалюють сили тяжіння, то на малих відстанях переважно діятимуть

сили відштовхування між взаємодіючими атомами. Це відштовхування обернено пропорційно до дванадцятого ступеня відстані між атомами адсорбата і адсорбенту. Потенціал взаємодії молекули адсорбата з поверхнею адсорбенту приблизно відображає рівняння Леннарда-Джонса:

$$\Phi = - C \sum r_i^{-6} + B \sum r_i^{-12} \quad (6.2)$$

де  $C$  - константа, визначувана енергією дисперсійних, індукційних і орієнтаційних сил;  $B$  – константа, що характеризує енергію сил відштовхування.

Слід зазначити, що як *орієнтаційна*, так і *індукційна* взаємодії, будучи *електростатичними*, не є аддитивними. Поява третьої молекули в полі взаємодії двох інших змінює орієнтацію молекул і ослабляє ці взаємодії. Тому, при адсорбції пористими адсорбентами орієнтаційна і індукційна взаємодії слабшають. В цілому енергія взаємодії між молекулою адсорбата і поверхнею адсорбенту – це сума описаних ефектів. Найбільшу роль, частіше всього, грає дисперсійна взаємодія, причому для неполярних або слабополярних молекул його внесок може досягати 100%.

Таким чином, взаємодії *при фізичній адсорбції* носять *неспецифічний характер*, що визначає і основні ознаки цього явища. *Рівновага* при фізичній адсорбції встановлюється *швидко і оборотно*. Тепло фізичної адсорбції, як правило, трохи перевищує теплоту конденсації (звичайно не більш, ніж 20кДж / моль).

*Хімічна адсорбція (або хемосорбція) має місце, коли молекули адсорбата вступають в хімічну взаємодію з поверхнею адсорбенту з*

*утворенням поверхневих хімічних з'єднань (але без утворення нової об'ємної фази). Вона набагато більш виборча і чутлива до хімічної природи адсорбату, ніж фізична адсорбція. Теплоти хемосорбції звичайно досить високі (100-200 кДж/моль). Хемосорбція протікає набагато повільніше за фізичну адсорбцію. Швидкість хемосорбції визначається наявністю деякого активаційного бар'єру – тому часто використовують термін «активована адсорбція». При низьких температурах швидкість хемосорбції вельми незначна. Звичайно хемосорбція протікає необоротно.*

Багато форм адсорбції є перехідними між фізичною і хімічною. Широко поширеним видом такої перехідної взаємодії є *утворення водневого зв'язку при адсорбції*. Водневий зв'язок виникає на адсорбентах, що містять на своїй поверхні гідроксильні групи (наприклад, силикагель) при адсорбції речовин, схильних до її утворення (вода, аміак, спирти). Теплота адсорбції, реалізовуваної за рахунок водневих зв'язків, складає 20-40кДж/моль.

Різноманітність адсорбційних сил затрудняє побудову теорії адсорбції. До теперішнього часу не існує загального математичного опису адсорбційних процесів.

### **Контрольні питання**

1. Яким процесом - екзотермічним або ендотермічним - являється адсорбція?

2. У чому виявляється взаємозв'язок інтегральної і диференціальної теплот адсорбції?

3. За рахунок яких сил здійснюється адсорбційна взаємодія?

4. У чому відмінність фізичної адсорбції від хемосорбції? Що таке активована адсорбція?

#### **Тема 4. ІЗОТЕРМА АДСОРБЦІЇ. РІВНЯННЯ ФРЕЙНДЛІХА**

Величина адсорбції (абсолютна  $A$  або надлишкова  $\Gamma$ ) у кожному конкретному випадку визначається температурою  $T$  тиском  $p$  (при газоподібному адсорбтиві) або температурою  $T$  і концентрацією  $C$  (при адсорбції з розчинів). Як правило, в теорії адсорбції при розгляді адсорбційної рівноваги один з цих параметрів підтримується постійним. Так, *рівняння вигляду  $A = f(p)_m$  або  $\Gamma = f(c)_m$ , яке зв'язує величину адсорбції з тиском або концентрацією при постійній температурі, називається ізотермою адсорбції*. Адсорбція (якщо вона виражена не як надлишок, а як повний вміст) завжди підвищується з підвищенням рівноважного тиску або концентрації. Оскільки адсорбція - процес екзотермічний, то *при підвищенні температури величина адсорбції знижується*. На мал. 7.1 приведені основні види кривих адсорбційної рівноваги. Ізотермам адсорбції при трьох температурах ( $T_1 > T_2 > T_3$ ) відповідає мал. 7.1а. Рівняння, що зв'язує величину адсорбції з температурою



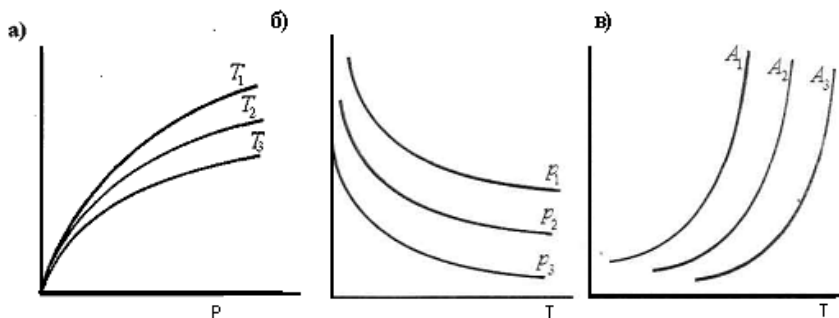


Рис 7.1. Криві адсорбційної рівноваги: ізотерми (а), ізобари (б) і ізостари (в) адсорбції.

при постійному рівноважному тиску  $A = f(T)_p$  або постійній рівноважній концентрації  $\Gamma = f(T)_c$ , носить назву, відповідно, ізобари або ізопікни адсорбції (мал. 7.1-б); тут  $p_1 > p_2 > p_3$ . Рівняння вигляду  $p = f(T)_A$ , ізостера адсорбції (мал. 7.1-в), пов'язує рівноважний тиск з температурою при постійній адсорбованій кількості; у цьому випадку  $A_1 > A_2 > A_3$ .

Завдання будь-якої адсорбційної теорії - на базі певної моделі процесу адсорбції скласти її математичний опис. В ідеалі рівняння повинне описувати залежність рівноважної величини адсорбції від концентрації адсорбата в об'ємній фазі при різних температурах, а також прогнозувати зміну теплоти адсорбції від заповнення адсорбенту. Найчастіше при цьому знаходять рівняння ізотерми адсорбції. Форма ізотерми адсорбції на твердих тілах залежить від багатьох параметрів: властивостей адсорбенту і адсорбата, взаємодії адсорбент - адсорбат, взаємодії молекул адсорбата між собою в газовій фазі і в адсорбованому стані. В області малого тиску (або

концентрацій) і відповідних їм малих заповнень поверхні взаємодія між молекулами адсорбата трохи і залежність  $A = f(p)_T$  зводиться до простої форми, званої законом Генрі :

$$A = kp \quad \text{або} \quad A = k'c \quad (7.1)$$

де  $k$  і  $k'$  - адсорбційний коефіцієнт (або коефіцієнт Генрі),  $c$  - концентрація адсорбенту в об'ємній фазі,  $p$  - тиск пари адсорбата. Коефіцієнт Генрі  $k$  є мірою інтенсивності адсорбції. Можна показати, що будь-яка теоретична ізотерма повинна в межі (при малих заповненнях) переходити в рівняння Генрі.

В області середніх концентрацій залежність адсорбції розчинених речовин від концентрації добре описується емпіричним рівнянням Фрейндліха :

$$\Gamma = \frac{x}{m} = bc^{\frac{1}{n}}, \quad (7.2)$$

де  $X$ - кількість адсорбованої речовини,  $m$  - маса адсорбенту,  $b$  і  $n$  - константи, характерні для кожної адсорбційної системи, причому  $0 < 1/n < 1$ . По Фрейндліху,  $n$  не залежить від заповнення, хоча це уточнення цілком точне. Цим емпіричним рівнянням часто користуються для орієнтовних розрахунків адсорбції. Найчастіше воно використовується в логарифмічній формі:

$$\ln \Gamma = \ln b + \left( \frac{1}{n} \right) \ln c \quad (7.3)$$

$$\lg \Gamma = \lg b + \frac{1}{n} \lg c$$

що дозволяє побудувати лінійну залежність  $\ln A - \ln C$  і графічно визначити обидва постійні параметри  $\beta$  і  $n$ .

### **Контрольні питання**

1. Назвіть основні види кривих адсорбційної рівноваги.
2. Сформулюйте умови дотримання закону Генрі при адсорбції. Який фізичний сенс константи Генрі?
3. Чому рівняння Фрейндліха називають емпіричним?

## **Тема 5. ТЕОРІЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЇ АДСОРБЦІЇ ЛЕНГМЮРА**

Теорія Ленгмюра з'явилася фундаментальним вкладом у вчення про адсорбцію. Ця теорія дозволяє врахувати найбільш сильні відхилення від закону Генрі, пов'язані з обмеженістю адсорбційного об'єму або поверхні адсорбенту. Обмеженість цього параметра приводить до адсорбційного насичення поверхні адсорбенту у міру збільшення концентрації розподілюваної речовини.

Теорія Ленгмюра заснована на наступних основних положеннях:

1. Адсорбція відбувається на дискретних адсорбційних центрах, які можуть мати різну природу.

2. При адсорбції дотримується строго стехіометрична умова - на одному центрі адсорбується одна молекула.

3. Адсорбційні центри енергетично еквівалентні і незалежні, тобто адсорбція на одному центрі не впливає на адсорбцію на інших центрах.

4. Процес адсорбції знаходиться в динамічній рівновазі з процесом десорбції.

Перше положення означає, що адсорбовані молекули міцно пов'язані з адсорбційними центрами; вони ніби локалізовані на центрах (локалізована адсорбція). З другого положення виходить, що на поверхні може утворюватися лише один адсорбційний шар, тому адсорбцію по Ленгмюру називають мономолекулярною. Третє положення означає, що диференціальна теплота адсорбції постійна і що силами взаємодії адсорбованих молекул можна нехтувати. І, нарешті, згідно з останнім положенню, адсорбовані молекули унаслідок флуктуації енергії можуть відриватися від центрів і повертатись в газову фазу.

На підставі цих положень можна отримати рівняння ізотерми адсорбції. Швидкість адсорбції з газової фази  $V_{\text{adc}}$  (тобто число молекул, адсорбованих за одиницю часу) пропорційна тиску газу і числу вільних центрів на поверхні твердого тіла. Якщо загальне число центрів  $A_m$ , а при адсорбції виявляється зайнятими  $A$  центрів, то число

центрів, що залишаються вільними дорівнює  $(A_m - A)$ . Тому

$$V_{адс} = k_{адс} \cdot (A_m - A).$$

Адсорбція динамічно урівноважена процесом десорбції. Швидкість десорбції пропорційна числу адсорбованих молекул

$V_{дес} = k_{дес} \cdot A$ . При рівновазі  $V_{адс} = V_{дес}$  або  $k_{адс} \cdot p(A_m - A) = k_{дес} \cdot A$ . Перепозначивши  $k_{адс}/k_{дес}=b$  (де  $b$  - це константа адсорбційної рівноваги) і  $A/A_m=\theta$  (відносне заповнення поверхні) отримаємо

$$A = A_m \cdot \frac{bp}{1 + bp} \quad \text{або} \quad q = \frac{bp}{1 + bp}. \quad (8.1)$$

Це і є ізотерма адсорбції Ленгмюра.

З термодинаміки відомо, що константа рівноваги пов'язана зі стандартними змінами енергії Гіббса:  $RT \ln b = -\Delta G^0$ . Крім того, відповідно до фундаментального рівняння термодинаміки  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ . Отже,

$$\ln b = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8.2)$$

$$\text{і} \quad b = e^{\Delta S_0/R} \cdot e^{-\Delta H_0/RT} \quad (8.3)$$

Таким чином, константа адсорбційного рівноваги пов'язана зі стандартною ентропією  $\Delta S^\circ$  і зі стандартною теплотою адсорбції

$$q = -\Delta H^\circ.$$

Рівняння Ленгмюра містить два параметри, що характеризують адсорбцію. Це константа адсорбційної рівноваги  $b$  і величина граничної адсорбції, що відповідає повному заповненню поверхні мономолекулярним шаром адсорбата  $\Gamma_\infty$  (цей параметр зазвичай називають ємність моношара). Ізотерма адсорбції Ленгмюра зображена на рис. 8.1. При дуже малих заповненнях  $i$ , отже, при дуже малих значеннях  $p$  в знаменнику рівняння (8.1) в межах  $bp \ll 1$ . Тому в цій області  $A = A_m bp$ . Іншими словами, в області малих заповнень рівняння Ленгмюра переходить в рівняння Генрі. При дуже високому тиску  $bp \gg 1$  і з рівняння Ленгмюра випливає, що  $A = A_m$ , тобто величина адсорбції перестає залежати від тиску.

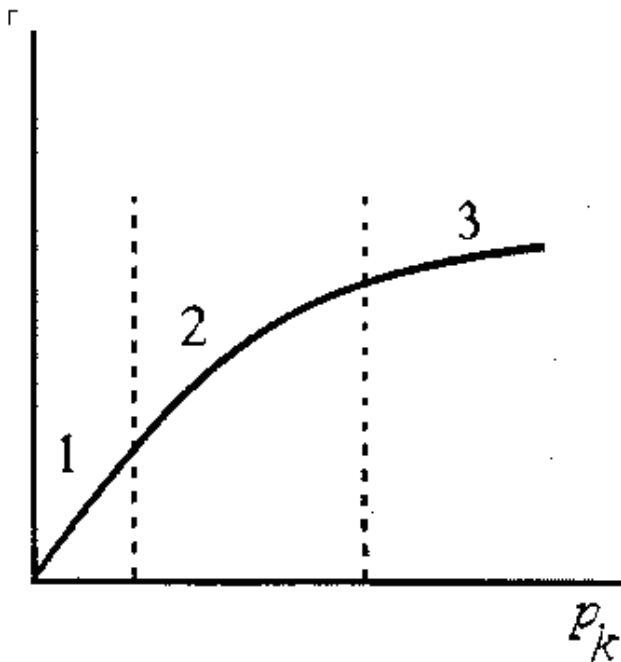


Рис. 8.1. Ізотерма адсорбції Ленгмюра

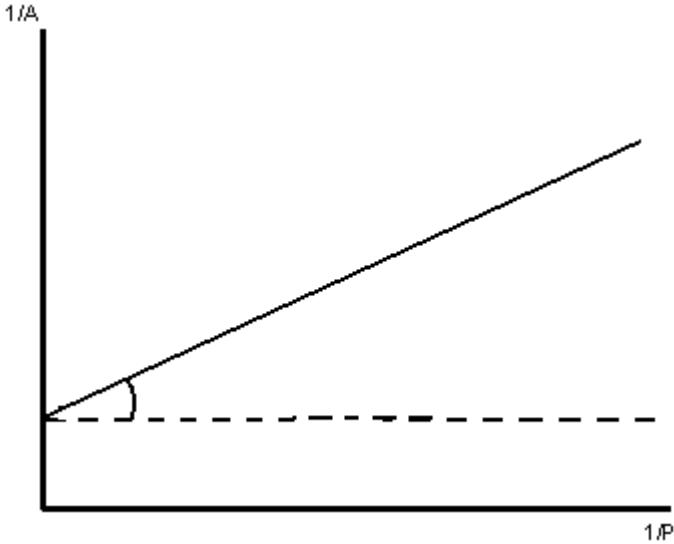
Цьому випадку відповідає область 3 - майже всі адсорбційні центри вже зайняті і вільних центрів на поверхні практично немає. У невеликому ж інтервалі концентрацій, що відповідає області 2, адсорбція приблизно може бути описана рівнянням Фрейндліха (7.2).

Для визначення чисельних значень параметрів  $A_m$  і  $b$  рівняння Ленгмюра можна представити у вигляді:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{A_m b} \cdot \frac{1}{p}. \quad (8.4)$$

Тоді в координатах  $[1/A; 1/p]$  ізотерма Ленгмюра повинна виражатися прямою (рис. 8.2). Тангенс кута нахилу цієї лінії дорівнює  $1/A_m b$ , а відрізок, що відтинає ординату, дорівнює  $1/A_m$ .

Таким чином, за допомогою лінеаризації рівняння Ленгмюра можна визначити граничну величину адсорбції  $\Gamma_{\infty}$  відповідну повному мономолекулярному покриттю адсорбенту молекулами адсорбата.



$$\operatorname{tg} a = \frac{1}{\Gamma_{\infty} b}$$

Рис.8.2. Лінеанізована ізотерма Ленгмюра

Експериментальне визначення  $\Gamma_{\infty}$ , дозволяє розрахувати питому поверхню адсорбента  $S_{уд}$ . Для розрахунку необхідно мати у своєму розпорядженні величини площі  $w_0$ , що припадає на одиничну молекулу адсорбата в мономолекулярному шарі

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot w_0 \quad (8.5)$$

де  $N_A$  –постійна Авогадро.



У ряді випадків реальні ізотерми адсорбції газів на твердих адсорбентах задовільно підкоряються рівнянню Ленгмюра. Однак це підпорядкування достатньою мірою формальне. Реальна поверхня твердого тіла неоднорідна, і залежність енергії взаємодії від заповнення  $\theta$  звичайно являє собою спадаючу функцію. Взаємодія ж адсорбованих молекул між собою існує на будь-якій поверхні і стає більш помітною зі збільшенням ступеня заповнення. Внесок цієї взаємодії в теплоту адсорбції повинен збільшуватися зі збільшенням ступеня заповнення. Ці протилежні ефекти в багатьох випадках компенсують один одного, так що спостережувані значення  $q$  в широкому інтервалі  $\theta$  можуть залишатися практично постійними. Крім того, реальна зміна  $q$  може компенсуватися зміною ентропії. Так, протилежну дію двох компенсуючих один одного факторів робить рівняння Ленгмюра в ряді випадків формально застосовним до адсорбції на реальних твердих тілах.

Як правило, при адсорбційних процесах доводиться мати справу з адсорбцією газових сумішей, а не індивідуальних адсорбентів. З моделі Ленгмюра легко отримати рівняння ізотерми адсорбції для суміші. Якщо газова суміш складається, наприклад, з двох компонентів, то на якійсь частині адсорбційних центрів адсорбуються молекули одного компоненту, на другій частині - другого компоненту. Число вільних центрів буде рівним ( $A_m - A_1 - A_2$ ). В іншому, рівняння адсорбції для газової суміші не буде відрізнятися від рівняння (8.1).

$$A_1 = A_m \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}; \quad A_2 = A_m \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}. \quad (8.6)$$

Із рівняння (8.6) витікає, що збільшення парціального тиску одного з компонентів пригнічує адсорбцію інших, і тим більше, чим більше його адсорбційна константа рівноваги.

### Контрольні запитання:

1. Який фізичний зміст величин, що входять у рівняння Ленгмюра?
2. Які умови застосування рівняння Ленгмюра?
3. Які визначити константи рівняння Ленгмюра? Які термодинамічні та геометричні характеристики можна розрахувати, знаючи ці константи?

### Тема 6. ТЕОРІЯ ПОЛІМОЛЕКУЛЯРНОЇ АДСОРБЦІЇ БЕТ.

Рівняння Ленгмюра можна використовувати тільки при відсутності адсорбції речовини зверху мономолекулярного шару. Ця умова виконується з достатньою строгістю при хімадсорбції, фізичній адсорбції газів за невеликих тисків та температур вище критичної, а нерідко й при адсорбції з розчинів. Вказані обмеження для використання рівняння Ленгмюра пов'язані не стільки з формальним описом адсорбції, скільки з неможливістю отримати правильні значення адсорбційного коефіцієнта ємності шару, відповідно до їх фізичного змісту.

В більшості випадків реальна поверхня твердого тіла не зовсім однорідна енергетично; адсорбція як правило не є строго локалізованою; адсорбовані молекули практично завжди взаємодіють між собою; і нарешті, стехіометрія може порушуватися, внаслідок чого адсорбція не буде обмежена утворенням одного слою. Тому реальні ізотерми адсорбції завжди відхиляються від ізотерми Ленгмюра.

Ще самим Ленгмюром було показано, що якщо адсорбційні центри прийняти енергетично неоднорідними, то сумарна адсорбція на усіх центрах буде виражена наступним рівнянням:

$$A = \sum \left( A_m \frac{b_i p}{1 + b_i p} \right), \quad (9.1)$$

де  $i$  – кількість груп однакових центрів.

Брунауер, Еммет і Теллер відмовились від другого допущення Ленгмюра, яке призводить до мономолекулярної адсорбції. Для випадку, коли температура адсорбтиву нижче критичної (тобто, ми маємо пар) вони розробили *теорію полімолекулярної адсорбції*. Після аналізу великої кількості реальних ізотерм адсорбції ними була запропонована їхня класифікація на основі виокремлення п'яти основних типів ізотерм (див. мал. 9.1).

Ізотерми типу I відображають мономолекулярну адсорбцію. Ізотерми типу II та III звичайно пов'язують з утворенням при адсорбції багатьох слоїв, тобто, з полімолекулярною адсорбцією. При цьому у випадку II взаємодія адсорбент – адсорбат сильніше взаємодії

адсорбат-адсорбат, а у випадку III –навіпаки. Ізотерми типу IV та V відрізняються тим що для них характерна кінцева адсорбція при наближенні тиску пари до тиску насичення  $P_s$ . Ізотерми II та III характерні для адсорбції на непористому адсорбенті, а типу IV та V – на пористому твердому тілі. Всі п'ять типів ізотерм адсорбції описуються теорією полімолекулярної адсорбції «БЕТ», названої так по початковим буквам прізвищ її авторів.

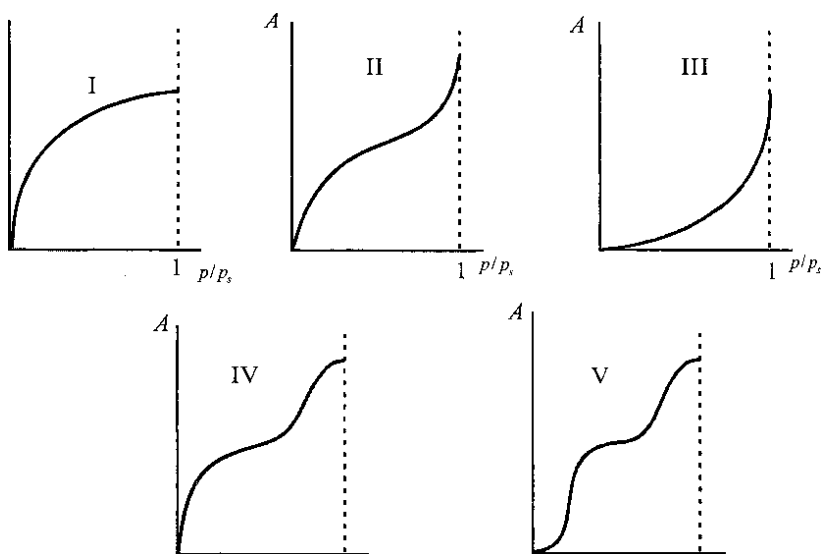


Рис. 9.1. Основні типи ізотерм адсорбції

*Теорія БЕТ зберігає Ленгмюровські уявлення про динамічний характер адсорбції. Адсорбція вважається полішаровою. Молекули першого шару адсорбуються в результаті міжмолекулярної*

*взаємодії адсорбент – адсорбат. Кожна адсорбована молекула першого адсорбційного шару, може в свою чергу, бути центром адсорбції молекул другого шару і т. ід. Так формуються другий та наступні адсорбційні шари. Теплота адсорбції в першому шарі  $q_1$  визначається взаємодією адсорбат - адсорбент, в усіх наступних – взаємодією адсорбат - адсорбат. Тому теплота адсорбції в усіх шарах, починаючи з другого, рівна теплоті конденсації  $\lambda$ . Другий та наступні адсорбційні шари можуть утворюватися і при незавершеному першому шарі, як це показано на рис. 9.2.*

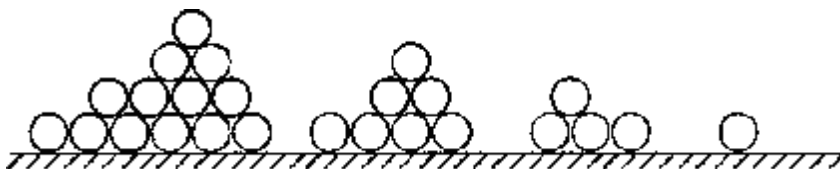


рис. 9.2. Формування адсорбційних шарів відповідно теорії БЕТ

Якщо позначити через  $S_0, S_1, S_2, \dots$  площі поверхні адсорбента, вкриті 0, 1, 2, ... шарами адсорбованих молекул, то вся площа адсорбента буде рівна суммі площин з різним числом шарів:

$$S_{\text{заг}} = \sum S_i$$

Склавши рівняння адсорбційної рівноваги для кожного шару і просумувавши їх, автори теорії БЕТ отримали рівняння для полішарової адсорбції:

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{A_m C} + \frac{C-1}{A_m C} \frac{p}{p_s} \quad (9.2)$$

В цьому рівнянні  $A_m$  - ємність моношару,  $C$  – константа рівна  $e^{(q_1-\lambda)/RT}$ . При малих відносних тисках, коли  $p \ll p_s$ , рівняння (9.2) перетворюється в рівняння Ленгмюра.

Таким чином ізотерма Ленгмюра (ізотерма I на мал. 9.1) може розглядатися як частковий випадок рівняння БЕТ. У випадках, коли  $q_1 > \lambda$ , тобто енергія взаємодії адсорбент – адсорбат більше енергії взаємодії адсорбат – адсорбат, ізотерма адсорбції вигнута і відноситься до типу II або IV. Якщо енергія взаємодії адсорбат – адсорбат більше теплоти адсорбції ( $\lambda > q_1$ ), то ізотерма адсорбції ввігнута та відноситься до типу III або V.

Рівняння ізотерми адсорбції БЕТ широко використовується для визначення величини питомої поверхні адсорбентів. Ізотерма адсорбції виражається прямою лінією (див. рис. 9.3), відтинає на осі ординат відрізок, рівний  $1/A_m C$ , а тангенс кута її нахилу до вісі абсцисс рівний  $(C-1)/A_m C$ .

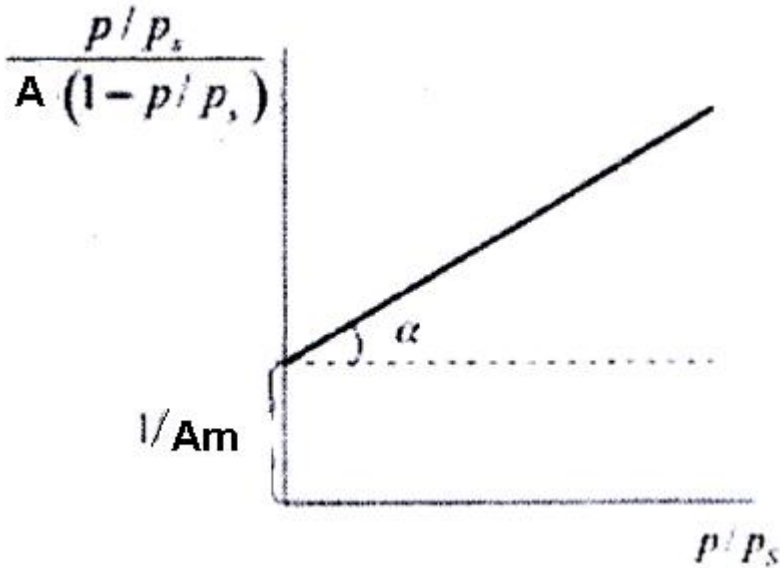


Рис.9.3. Ізотерма адсорбції БЕТ

З цих значень можна знайти величину  $A_m$ , а знаючи її розрахувати по рівнянню (8.5) питому поверхню адсорбенту. Стандартною методикою для визначення питомої поверхні адсорбентів прийнято вважати вимір ізотерми адсорбції азота при 77 К. В цьому випадку  $W_0 = 0.162 \text{ нм}^2$  -- площа, яку займає одна молекула азоту у щільному моношарі

### Контрольні питання

1. Які допущення лежать в основі теорії полімолекулярної адсорбції БЕТ?
2. Який фізичний зміст констант рівняння БЕТ?
3. Опишіть взаємодію адсорбент - адсорбат для різних типів ізотерм БЕТ.
4. Як здійснюється розрахунок питомої поверхні адсорбенту методом БЕТ?

## **Тема 7. ПОТЕНЦІЙНА ТЕОРІЯ АДСОРБЦІЇ І ТЕОРІЯ ОБ'ЄМНОГО ЗАПОВНЕННЯ МІКРОПОР**

Практично одночасно з роботами Ленгмюра угорський фізик-хімік Полянй запропонував абсолютно оригінальну модель адсорбції газу на твердому адсорбенті. Згідно цієї моделі над поверхнею твердого тіла існує потенційне поле, що убуває з віддаленням від поверхні. Якщо над поверхнею знаходиться газ, то його молекули притягуються до поверхні. У міру наближення до поверхні завдяки впливу цього поля концентрація газу зростає. Якщо температура нижча за критичну температуру адсорбтива, то на якійсь відстані від поверхні тиск газу стане рівним тиску насиченої пари  $p_s$  і газ конденсуватиметься в рідину. Цей процес і є процесом адсорбції. Таким чином, адсорбційні сили здійснюють оборотне ізотермічне стискування газу від тиску  $p$  (далеко від поверхні, де адсорбційними



силами можна знехтувати) до  $p_s$  безпосередньо над шаром зрідженого газу, тобто адсорбційної плівки.

Мірою інтенсивності адсорбційної взаємодії прийнят адсорбційний потенціал  $e$ , рівний роботі переноса 1 моля газу від рівноважного тиску в об'ємній фазі вдалі від поверхні в область поверхневого шару с тиском насиченого пару  $P_s$  :

$$e = RT \ln(p_s / p) \quad (10.1)$$

Цьому значенню адсорбційного потенціалу відповідає величина адсорбції  $A$ , рівна добутку об'єму адсорбційної плівки  $V$  на щільність рідини  $\Gamma$  :

$$A = V \Gamma \quad (10.2)$$

Із зростанням тиску  $p$  адсорбція  $A$  зростатиме і при  $p \rightarrow p_s$  досягне максимального значення  $A_0$  (тобто відносно заповнення поверхні  $q = A/A_0$  досягне одиниці). Залежність адсорбційного потенціалу  $e$  від заповнення  $q$  можна проілюструвати мал. 10.1.

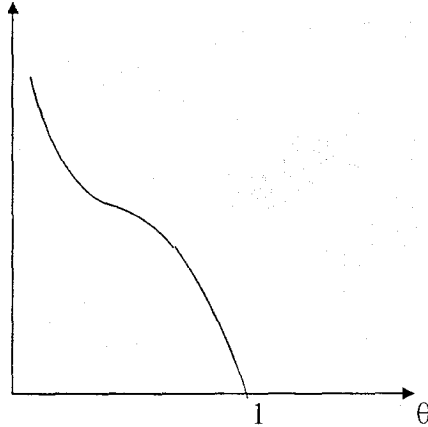


Рис. 10.1. Залежність адсорбційного потенціалу від заповнення

*У теорії Полянї розглядається нелокалізована фізична адсорбція за рахунок сил Ван-дер-Ваальса, тобто приймається, що в адсорбційному просторі діють лише дисперсійні сили.* Ці сили аддитивні, тому в ході заповнення поверхні адсорбенту характер взаємодії між молекулами адсорбата не змінюється, а лише збільшується його щільність. Крім того, дисперсійні сили не залежать від температури, і, отже, із зміною температури адсорбційний об'єм не змінюється. Це не протирічить тому, що з підвищенням температури адсорбція зменшується - зниження адсорбції викликається не зменшенням дисперсійних сил, а збільшенням в результаті нагрівання інтенсивності теплового руху адсорбованих молекул, що приводить до збільшення десорбції. Тому при одному і тому ж значенні адсорбційного потенціалу  $e$  міра заповнення  $q$  матиме постійне значення. Іншими словами крива  $e = f(q)$  - Полянї назвав її

характеристичної кривою - не залежить від температури. Характеристичну криву легко побудувати, виходячи з експериментально отриманої ізотерми адсорбції. Кожна точка ізотерми відповідає певним значенням  $A$  і  $p/p_s$ , які дозволяють набути відповідних значень  $e$  і  $q$ . Таким чином, хоча Полянці і не отримав ізотерми адсорбції, він успішно вирішив одне з найважливіших практичних завдань - знаходження ізотерми адсорбції даної речовини на даному адсорбенті при будь-якій температурі, якщо відома ця ізотерма при якій-небудь одній температурі.

Концепція Полянці викликає ряд заперечень, головним з яких є наступне : у кожній тонкій порі адсорбенту може знаходитися лише декілька молекул адсорбата. Приписувати цим декільком молекулам властивості нормальної рідкої фази (наприклад, щільність, тиск насиченої пари) абсолютно некоректно.

В середині 30-х років на підставі теорії Полянці Дубініним була створена *теорія об'ємного заповнення мікропор*. Дубінін постулював, що його теорія відноситься лише до найпористіших адсорбентів (наприклад, до активного вугілля) з розмірами пір не більше 2 - 3 нм (такі пори були названі мікропорами). В разі дисперсійної природи адсорбційних сил весь об'єм таких пір заповнений адсорбційним полем. При цьому поля, що створюються протилежними стінками пір при перекриванні підсилюють один одного. Тому адсорбція в таких порах реалізується не за рахунок послідовного утворення адсорбційних шарів, а відбувається заповнення всього об'єму мікропор. Абсолютно інший фізичний сенс приписується величині,

яку Полянї назвав адсорбційним потенціалом. Для розрахунку термодинамічних властивостей адсорбенту вибирається стандартний стан (точка відліку). За такий стан береться нормальна рідка фаза, хімічний потенціал якої рівний  $m_{cm} = m_0(T) + RT \ln p$ . Різниця хімічних потенціалів (тобто оборотна ізотермічна робота переходу 1 моль із стандартного стану в даний) дорівнює:

$$W = m_{cm} - m_{adc} = RT \ln(p_s / p).$$

Таким чином, характеристична крива Полянї з'являється як залежність  $\Delta m$  (а не  $e$ ) от  $Q$ . Ця крива *дозволяє робити перерахунок ізотерм адсорбції з однієї температури на іншу.*

Проте внесок Дубініна у розвиток потенційної теорії адсорбції не обмежується сказаним. Відомо, що дисперсійні сили пропорційні поляризуємості молекул. Отже, ординати будь-якої точки характеристичної кривої для двох різних адсорбатів будуть відноситься один одному як поляризуємості їх молекул. Позначимо це *відношення поляризуємостей* через  $b$ ; його називають *коефіцієнтом афінності*. Тоді, якщо ми маємо ізотерму якої-небудь речовини на певному адсорбенті, то множенням його характеристичною кривою на коефіцієнт афінності можна побудувати характеристичну криву для другого адсорбата (на тому ж адсорбенті). Оскільки характеристичні криві на залежать від температури, то можливий перерахунок ізотерми адсорбції на будь-яку іншу температуру.

Вважаючи адсорбційне поле усередині пір неоднорідним і вводячи функцію розподілу адсорбційного об'єму по значеннях адсорбції  $A$ , Дубінін отримав рівняння ізотерми адсорбції:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^n T^n}{b^n E^n} [\ln(p_s/p)]^n \quad (10.4)$$

де  $E$  - константа, яка називається характеристичною енергією адсорбції;  $n$  - константа, для активного вугілля зазвичай рівна 2, для цеолитів - 3. Побудова прямої в координатах  $\ln A - \ln [(p_s/p)]^n$  дає можливість обчислити ці константи. Крім того, величина максимальної адсорбції  $A_0 = V_0 r$ , де  $V_0$  - об'єм мікропор, а  $r$  - щільність рідини. Таким чином, **визначивши з однієї ізотерми одного адсорбата на даному адсорбенті величини  $V_0$  і  $E$ , можна по рівнянню (10.4) обчислити адсорбцію для іншого адсорбата при будь-яких тиску і температурі.**

Теорія об'ємного заповнення мікропор набула дуже широкого поширення як інструмент для розрахунків в промисловій адсорбційній техніці.

### Контрольні питання

1. Які вихідні положення теорії Поляні?
2. Чому при одному і тому ж значенні адсорбційного потенціалу міра заповнення поверхні має постійне значення ?

3. Які принципові відмінності теорії об'ємного заповнення мікропор від потенційної теорії адсорбції Поляні ?

4. Як розрахувати загальний об'єм пір в мікропористого адсорбенту ?