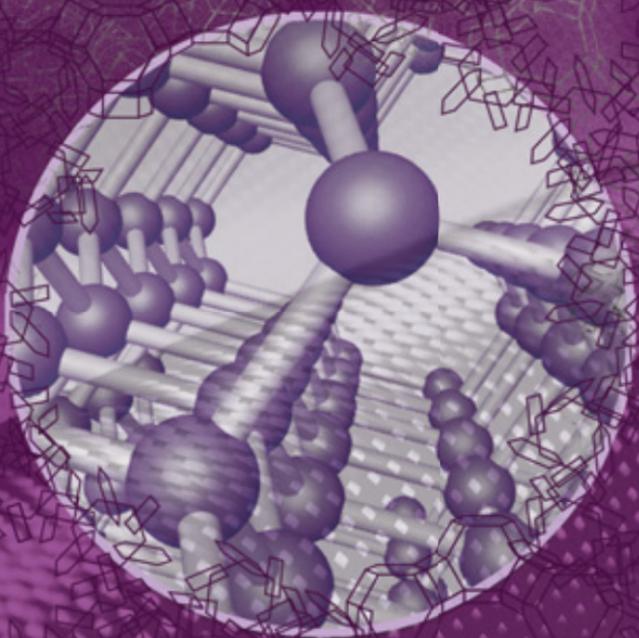


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Д. Ягодовский

АДСОРБЦИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

В. Д. Ягодовский

АДСОРБЦИЯ

Допущено

Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по направлению ВПО 020100 – химия
и специальности ВПО 020201 –
фундаментальная и прикладная химия



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний

УДК 544
ББК 24.58я73
Я30

Серия основана в 2009 г.

Ягодовский В. Д.

Я30 Адсорбция / В. Д. Ягодовский. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 216 с. : ил. — (Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-9963-1681-6

В учебном пособии, написанном профессором РУДН, излагаются теоретические основы адсорбции — сложного явления на границе раздела фаз газ—твердое тело, газ—жидкость, жидкость—твердое тело, жидкость—жидкость. Адсорбция играет важную роль в природных процессах (обмен энергией между геологическими слоями, концентрирование веществ клетками живых организмов при метаболизме и т. д.), находит широкое применение в технике, медицине, фармакологии, лабораторной практике, при очистке промышленных газов и жидкостей от вредных примесей, очистке питьевой воды, изготовлении катализаторов для нефтепереработки, а также получении других полезных веществ. В качестве адсорбентов на практике чаще используются пористые материалы на основе различных активных углей, оксида алюминия, алюмосиликатов и силикагелей.

Для студентов химических и химико-технологических вузов.

УДК 544
ББК 24.58я73

Учебное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Ягодовский Виктор Дмитриевич

АДСОРБЦИЯ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*

Художник *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*. Корректор *О. И. Белова*

Оригинал-макет подготовлен *Е. Г. Ивлевой* в пакете \LaTeX 2 ϵ

Подписано в печать 20.01.15. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 13,5. Тираж 500 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава 1. Термодинамическое описание адсорбции	11
1.1. Метод Гиббса	11
1.1.1. Изменение интегральных термодинамических функций при адсорбции	18
1.1.2. Изменения дифференциальных мольных величин ..	23
1.1.3. Вычисление термодинамических функций из экспериментальных данных	24
1.1.4. Константа адсорбционного равновесия	27
1.1.5. Термодинамические модели изотерм адсорбции ...	28
1.2. Адсорбция на поверхности твердых тел	34
1.3. Адсорбция из жидких растворов на поверхности твердых адсорбентов (по А. В. Киселеву)	40
1.4. Примеры и задачи	45
1.5. Вопросы	50
Литература	50
Глава 2. Методы определения изотерм адсорбции	51
2.1. Весовой метод	51
2.2. Объемный метод	52
2.3. Определение изотерм адсорбции из хроматографических данных	54
2.4. Изотермы адсорбции при давлениях $<10^{-4}$ мм рт. ст.	56
2.5. Изотермы адсорбции на твердом адсорбенте из жидкого раствора	58
Литература	58

Глава 3. Адсорбционные силы при физической адсорбции . . .	59
3.1. Силы притяжения	60
3.1.1. Электронейтральная система зарядов во внешнем поле	60
3.1.2. Кулоновское притяжение между диполем и ионом и между двумя диполями	62
3.1.3. Индукционное взаимодействие	67
3.1.4. Дисперсионное взаимодействие (силы Ван дер Вальса)	69
3.2. Силы отталкивания	75
3.3. Эмпирические модельные потенциалы	76
3.4. Адсорбционный потенциал	80
3.4.1. Примеры расчетов адсорбционного потенциала	82
3.5. Задачи	85
3.6. Вопросы	86
Литература	86
Глава 4. Пористые адсорбенты	87
4.1. Краткие сведения о пористых адсорбентах	87
4.1.1. Активные угли	87
4.1.2. Наноклеродные материалы (НУМ)	89
4.1.3. Фуллерены	89
4.1.4. Силикагели	91
4.1.5. Активный оксид алюминия	91
4.1.6. Аллюмосиликаты	93
4.2. Термодинамическое описание адсорбции на пористых адсорбентах	96
4.2.1. Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ)	96
4.2.2. Деформация пор микропористых адсорбентов	106
4.3. Адсорбция на мезопористых адсорбентах	109
4.4. Задачи	118
4.5. Вопросы	120
Литература	121
Глава 5. Молекулярно-статистическое описание адсорбции	122
5.1. Идеальный адсорбционный слой	122
5.2. Реальный адсорбционный слой на однородной поверхности	132
5.2.1. Решеточные модели	133
5.2.2. Вириальное уравнение изотермы адсорбции	146
5.2.3. Адсорбция на неоднородной поверхности	151
5.3. Вопросы	157
Литература	157

Глава 6. Хемосорбция	158
6.1. Экспериментальное определение теплоты хемосорбции ..	160
6.2. Элементы теории хемосорбции	162
6.2.1. Полуэмпирические методы расчета теплоты хемосорбции	162
6.2.2. Квантово-химический анализ характеристик хемосорбции	164
6.2.3. Хемосорбция на оксидах	170
6.3. Вопросы	171
Литература	171
Глава 7. Физические методы исследования адсорбции	173
7.1. Оптическая спектроскопия	173
7.1.1. ИК-спектры адсорбционного слоя	175
7.1.2. Электронные спектры поглощения	180
7.2. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)	182
7.2.1. Примеры использования спектров ЭПР в адсорбции	185
7.3. Фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, ОЭС)	187
7.3.1. Применение метода РФЭС в адсорбции и катализе	189
7.4. Дифракция медленных электронов (ДМЭ)	191
7.4.1. Примеры использования метода ДМЭ	193
7.5. Работа выхода электрона	195
7.5.1. Термоэлектронная эмиссия	197
7.5.2. Фотоэлектрический метод (по Фаулеру)	198
7.5.3. Контактная разность потенциалов (КРП)	199
7.5.4. Автоэлектронная эмиссия	200
7.5.5. Поляризация адсорбата на островковых пленках металла	201
7.5.6. Примеры определения работы выхода при адсорбции	201
7.6. Вопросы	203
Литература	204
Приложения	207
Приложение 1. Метод возмущений	207
Приложение 2. Некоторые постоянные	212
Общая литература	213

ПРЕДИСЛОВИЕ

Адсорбция — сложное явление на границе раздела фаз. Изучение адсорбции предполагает определенный уровень знаний по общей физике и химии, а также по термодинамике и статистической физике. Поэтому в университетах и других вузах, где готовят будущих химиков, медиков, биологов, геологов, экологов, адсорбцию изучают в рамках общего курса физической химии.

В настоящем учебном пособии дано краткое теоретическое описание равновесной адсорбции (не затрагивая ее динамических аспектов) на основе термодинамики и молекулярно-статистической теории, изложены современные представления о природе адсорбционных сил, а также основы экспериментальных методов исследования адсорбции и адсорбционного слоя. Специальный раздел посвящен пористым адсорбентам, так как они имеют широкое практическое применение.

В литературе на русском языке адсорбции посвящено много книг (в том числе учебников, учебных пособий и научных монографий, а также переводных изданий), в которых изложены теоретические основы явления адсорбции и предложен глубокий анализ различных аспектов этого важного и интересного явления. Тем не менее данное пособие, несомненно, найдет своего читателя, потому что почти все ранние публикации в настоящее время практически недоступны. Кроме того, привлекательно, что изложение предмета здесь сделано в компактной и строгой форме и предлагаемый материал не должен вызывать затруднений при изучении.

В пособии отражен многолетний опыт преподавания автором спецкурса «Адсорбция», а также его опыт научных исследований в Российском университете дружбы народов.

Пособие предназначено для студентов химической специальности университетов, но также может быть полезным для студентов химико-технологических и других вузов (биолого-медицинского, геологического и экологического направлений).

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция — это поглощение вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, молекулы которого концентрируются у поверхности раздела фаз, называется **адсорбатом**, а вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, — **адсорбентом**. Таким образом, явление адсорбции может наблюдаться в двухфазных системах газ–твердое тело, газ–жидкость, жидкость–твердое тело, жидкость–жидкость.

Рассмотрим систему газ–твердое тело. Столкновение молекулы газа с поверхностью твердого адсорбента не есть упругое взаимодействие, поскольку часть энергии молекулы в газовой фазе передается адсорбенту, и некоторое время эта молекула задерживается на поверхности адсорбента. Если сила взаимодействия с поверхностью адсорбента мала и определяется только межмолекулярными взаимодействиями, время жизни молекулы в адсорбированном состоянии составляет от 10^{-12} до 10^{-6} с. Такая адсорбция называется **физической**. Если же на поверхности адсорбента образуется химическое соединение, речь идет о **хемосорбции**; в этом случае время жизни адсорбированной частицы очень велико.

Адсорбция играет важную роль в природных процессах; она обеспечивает перенос энергии (и вещества) между различными телами, например, в биологических и геологических процессах.

Адсорбция имеет большое практическое (технологическое) значение. На этом явлении основаны очистка промышленных газов и жидкостей, продуктов пищевой промышленности, многие процессы при изготовлении лекарств; адсорбция имеет важное значение в медицине (например, работа аппарата «искусственной почки») и т. д.; адсорбенты используют при хроматографическом разделении и анализе смесей. Стадия адсорбции обязательно происходит в гетерогенном катализе (в том числе при промышленном получении серной и азотной кислот, аммиака, в процессах нефтепереработки).

Явление адсорбции можно объяснить на качественном уровне. Атомы адсорбента, находящиеся на его поверхности, создают силовое поле, которое притягивает молекулы из другой фазы, поскольку атомы на поверхности не полностью окружены соседними атомами в отличие от атомов, находящихся в объеме адсорбента.

Физическая адсорбция — обратимый процесс: количество молекул, адсорбирующихся в единицу времени на единице поверхности адсорбента, равно количеству молекул, десорбирующихся с этой поверхности за это же время. Силы, которыми молекулы адсорбата удерживаются на поверхности, имеют то же происхождение, что и силы межмолекулярного взаимодействия, но основной вклад вносит ван-дер-ваальсово взаимодействие — притяжение осциллирующих дипольных моментов, которые возникают в молекулах под влиянием возмущения их электронных орбиталей со стороны ядер другой молекулы. На малых расстояниях между сближающимися молекулами преобладают силы ядерного и электронного отталкивания, в состоянии равновесия силы притяжения и отталкивания равны. В состоянии адсорбционного равновесия молекула адсорбата находится на некотором расстоянии z от поверхности в течение времени τ , которое обычно попадает в интервал 10^{-5} – 10^{-10} с. Энергия связи этой молекулы с адсорбентом зависит от природы адсорбата и адсорбента и составляет 5–45 кДж/моль. Молекулы адсорбата в силовом поле на поверхности адсорбента незначительно изменяют структуру, поскольку действующие на них силы невелики.

Динамический характер адсорбции проявляется не только в равенстве потоков адсорбции и десорбции, но и в том, что адсорбированные молекулы могут двигаться поступательно вдоль поверхности, совершать колебания относительно поверхности и вращаться вокруг осей, проходящих через центр тяжести молекулы.

Наряду с такой *делокализованной* адсорбцией возможна также *локализованная* адсорбция, когда молекулы закреплены на определенных центрах и могут совершать только колебательные движения. Далее обсудим некоторые простые модели адсорбции.

Рассмотрим частный случай однородной поверхности раздела между газовой фазой и твердым телом. Термин *однородность* означает, что все точки поверхности взаимодействуют с адсорбированными частицами с одинаковой энергией; это идеализированная модель, к которой близка поверхность графитированной термической сажи (ГТС). Если адсорбированные молекулы занимают незначительную

часть поверхности и взаимодействием между адсорбированными молекулами можно пренебречь вследствие их удаленности друг от друга, между молекулами в газовой фазе и на поверхности адсорбента при постоянной температуре T устанавливается равновесие. Пусть a (моль/см²) — количество вещества на единице площади поверхности, C (моль/см³) — концентрация адсорбата в газовой фазе, K — константа адсорбционного равновесия:

$$a = KC \quad (1)$$

В обычных условиях равновесное давление газа мало ($p < 1$ атм), поэтому уравнение (1) можно представить в виде

$$a = K'p \quad (1')$$

где $K' = K/RT$ и p — равновесное давление адсорбата.

Уравнение (1) или (1'') называется *уравнением изотермы адсорбции Генри* ($T = \text{const}$); более строгий вывод этого уравнения дан позднее. Реальные адсорбенты обладают неоднородной поверхностью (исключение — поверхность жидкости). Главным источником информации о состоянии адсорбционного слоя служат экспериментально определяемые изотермы адсорбции $a = f(p)$, т. е. зависимости количества адсорбата от равновесного давления (концентрации) в объемной фазе при постоянной температуре. Изотермы имеют вид кривых различной формы и отражают не только неоднородность поверхности, но и взаимодействие адсорбированных молекул друг с другом. Различные формы изотерм адсорбции — выпуклые к оси ординат, вогнутые, ступенчатые, с точкой перегиба и др. — приведены на рис. 1.

В области низких давлений при $p \rightarrow 0$ на изотерме адсорбции любой формы можно выделить линейный участок. Этот диапазон низких давлений называется областью Генри; ее появление на изотерме можно объяснить тем, что при малых количествах адсорбата взаимодействие между его молекулами становится малым, а экспериментальная константа Генри $K_{\text{экс}}$, определяемая тангенсом угла наклона изотермы в указанной области, представляет собой усреднение по различным участкам поверхности (см. гл. 5).

Вместо величины a часто используют степень заполнения поверхности θ :

$$\theta = a/a_m \quad (2)$$

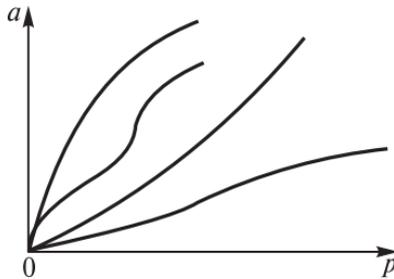


Рис. 1. Основные формы изотерм адсорбции

где a_m — количество адсорбированного вещества в плотном мономолекулярном слое, θ — доля заполненной поверхности, $1 - \theta$ — доля свободной поверхности. В этих обозначениях уравнение Генри на основании соотношений (1') и (2) можно представить в виде

$$\theta = K''p \quad (1'')$$

где $K'' = a_m K'$.

При значительных степенях заполнения поверхности используется известное уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Оно выполняется при следующих условиях: 1) поверхность адсорбента однородна, 2) адсорбированные молекулы расположены на поверхности мономолекулярным слоем (монослоем), 3) взаимодействие между адсорбированными молекулами не учитывается, 4) адсорбция имеет локализованный характер.

Приведем кинетический вывод этого уравнения. Скорость адсорбции W_a пропорциональна свободной поверхности и давлению газа p , а скорость десорбции W_d — заполненной части поверхности.

$$W_a = k_1(1 - \theta)p \quad (3)$$

$$W_d = k_2\theta \quad (4)$$

Приравняв скорости адсорбции и десорбции в состоянии равновесия, получаем

$$\theta = \frac{Kp}{(1 + Kp)} \quad (5)$$

где $K = k_1/k_2$ — константа адсорбционного равновесия, k_1 — константа скорости адсорбции, k_2 — константа скорости десорбции. Если принять во внимание выражение (2), уравнение Ленгмюра можно

представить в другой форме:

$$a = \frac{a_m K p}{1 + K p} \quad (6)$$

При $p \rightarrow 0$ выражение (6) переходит в уравнение Генри; на рис. 2 уравнение (6) представлено в виде гиперболы, а также в линейной форме

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{P}{a_m} \quad (6')$$

Из линейного графика можно найти a_m и K , если экспериментальную изотерму адсорбции можно представить в координатах $p/a-p$ [уравнение (6')]. Иногда в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра можно описать изотермы адсорбции на таких адсорбентах, которые заведомо не соответствуют сформулированным выше условиям (например, поверхность адсорбента неоднородна). В этом случае уравнение нужно считать чисто эмпирическим и определяемые с его помощью постоянные a_m и K не имеют смысла.

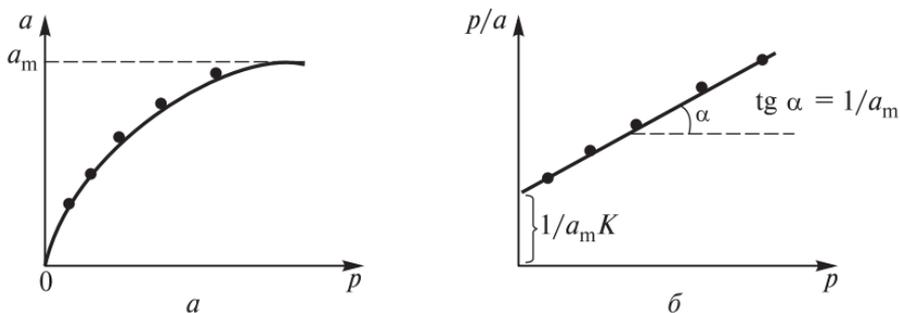


Рис. 2. Графическое представление уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра в координатах $a-p$ (а) и в линейной форме (б)

Следует заметить, что кинетический вывод уравнения Ленгмюра не является строгим; в частности, из него не видно, почему адсорбция должна быть локализованной, т. е. молекулы адсорбата не могут передвигаться вдоль поверхности адсорбента. Строгий вывод и подробное обсуждение этой модели дано позднее (см. гл. 5). Для определения площади поверхности обычно используется уравнение изотермы адсорбции Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ). При выводе этого уравнения считается, что первый монослой адсорби-

рованных молекул располагается на однородной поверхности и эти молекулы выступают в качестве центров адсорбции для следующих слоев, т. е. суммарный процесс адсорбции протекает как полимолекулярный. Предполагается также, что между адсорбированными молекулами во всех слоях отсутствует взаимодействие. Уравнение изотермы адсорбции БЭТ

$$a = \frac{a_m c (p/p_s)}{(1 - p/p_s)[1 + (c - 1)p/p_s]} \quad (7)$$

Здесь p_s — давление насыщенного пара адсорбата, c — энергетическая константа, зависящая от энергии взаимодействия первого монослоя с адсорбентом и от энергии взаимодействия между молекулами во всех остальных слоях. Величины a_m и c можно определить из экспериментальной изотермы, представленной в линейной форме

$$\frac{p/p_s}{(1 - p/p_s)a} = \frac{1}{a_m c} + \frac{(c - 1)p/p_s}{a_m c} \quad (8)$$

Используются и другие модельные изотермы адсорбции, которые учитывают взаимодействие между неподвижными адсорбированными молекулами в монослое на однородной поверхности (уравнение Фрумкина–Фаулера), а также между подвижными молекулами в монослое на однородной поверхности (уравнение Хилла–де Бура). Неоднородность поверхности при образовании монослоя также учитывается (уравнение Фрейндлиха и уравнение Тёмкина). Вывод и анализ всех этих уравнений проведен в соответствующих разделах данной книги. Обсуждавшиеся до сих пор уравнения основаны на молекулярно-кинетических моделях и поэтому наглядны, однако не все из них пригодны для описания адсорбционного равновесия в сложных случаях, например при адсорбции газов (и компонентов жидкой фазы) пористыми адсорбентами.

Термодинамическое описание адсорбционного равновесия более общее, оно не зависит от конкретных особенностей поверхности раздела фаз, основано на фундаментальном уравнении объединенного первого и второго законов термодинамики и дает возможность определить такие важные параметры, как теплота и энтропия адсорбции. При термодинамическом анализе явления адсорбции используются только экспериментально измеряемые величины: количество адсорбированного вещества, равновесное давление (или

концентрация) газа, температура, а также **поверхностное натяжение**. Поверхностное натяжение — это избыточная энергия единицы поверхности раздела фаз по сравнению с энергией такой же поверхности внутри объема фаз. Физический смысл поверхностного натяжения подробно обсуждается в гл. 1, здесь же важно подчеркнуть, что это экспериментальный параметр (может быть определен экспериментально либо непосредственно, либо рассчитан из экспериментальных значений количества адсорбата, давления и температуры).

Термодинамическое описание адсорбции впервые было выполнено Дж. У. Гиббсом и в дальнейшем развивалось в работах многих исследователей. (В нашей стране этому подходу посвящены работы М. М. Дубинина, А. В. Киселева и их сотрудников.) Отметим, что применение методов *статистической термодинамики* к адсорбции сочетает в себе достоинства модельного подхода и строго термодинамического описания (см. гл. 5). Большое практическое значение имеют пористые адсорбенты, их свойства можно описать как в термодинамических параметрах, так и в рамках молекулярно-статистической модели.

Хемосорбция. Молекулы адсорбата в данном случае образуют с атомами адсорбента химическую связь, т. е. электроны молекул адсорбата и атомов адсорбента участвуют в формировании этой связи. В качестве примера можно рассмотреть адсорбцию кислорода на вольфраме. При контакте молекулы O_2 происходит ее диссоциация на атомы (энергия связи $O-W$ 614,4 кДж/моль; это означает, что все вещество прочно удерживается на поверхности, и равновесное давление кислорода над адсорбентом практически равно нулю). Иногда образуются слабые химические связи с низкой энергией; в этом случае изотермы адсорбции можно описать так же, как и при физической адсорбции, например использовать уравнение Ленгмюра. Особенности хемосорбционной связи изложены в гл. 6.

При хемосорбции геометрия и другие характеристики молекулы могут измениться достаточно сильно. Существуют десятки различных физических методов, с помощью которых можно определить эти изменения. В гл. 7 кратко описано применение некоторых из этих методов при изучении адсорбции (оптическая спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, дифракция медленных электронов, определение работы выхода электрона).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АДСОРБЦИИ

1.1. МЕТОД ГИББСА

Рассмотрим плоскую поверхность раздела между двумя фазами α и β . На рис. 1.1 показаны реальная система I и гипотетическая система сравнения II. В реальной системе I молекулы всех компонентов на границе раздела фаз (отмеченной штриховкой) попадают в неоднородное силовое поле, отличающееся от поля, действующего на молекулы в объемах фаз α и β вдали от границы раздела. Предполагается, что в системе сравнения II того же состава однородность фаз α и β сохраняется **вплоть до математической плоской границы раздела**.

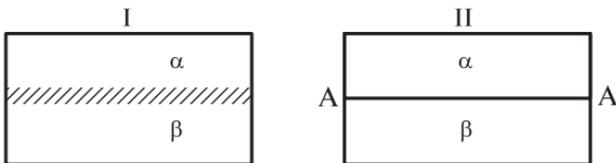


Рис. 1.1. К выводу уравнения Гиббса: I — реальная система; II — система сравнения

Общий объем обеих систем одинаков и равен $V = V_\alpha + V_\beta$, V_α и V_β — объемы фаз α и β соответственно. В системах I и II после установления равновесия одинаковы химические потенциалы всех компонентов μ_i и одинаковы температуры T (в фазах α и β и межфазной области). При выборе такой модели можно выразить общее число молекул i -го компонента в системе сравнения II следующим образом:

$$N_i = V_\alpha n_i^\alpha + V_\beta n_i^\beta \quad (1.1)$$

где n_i^α и n_i^β — числа молекул в единице объема фаз α и β соответственно.

В реальной системе I общее число молекул $N_i^I \neq N_i^{II}$. Это объясняется существованием переходной области в системе I, нарушающим свойство аддитивности (1.1). Из рис. 1.2 видно, что при переходе через поверхность раздела фаз AA' в системе II плотность n_i изменяется скачкообразно (линия 3), а в однокомпонентной системе I — плавно. Кривая 1 показывает, как изменяется плотность на границе раздела фаз в однокомпонентной системе (например, на границе жидкость–пар), а кривая 2 описывает изменение плотности адсорбата в случае двухкомпонентной (или многокомпонентной) системы. Поэтому для реальной системы общее число молекул i -го компонента равно

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^s \quad (1.2)$$

Здесь N_i^s — избыток числа молекул компонента i в реальной системе по сравнению с системой сравнения, который связан с существованием переходной зоны между фазами.

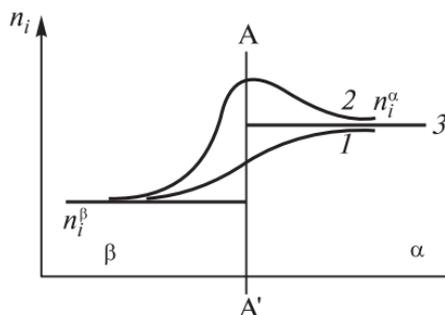


Рис. 1.2. Изменение плотности компонента при переходе через поверхность раздела фаз: 1 — реальная однокомпонентная система; 2 — реальная многокомпонентная система; 3 — система сравнения

Избыточное количество адсорбата соответствует площади под кривой 2 (рис. 1.2). В гетерогенной системе введение избытка числа молекул позволяет сохранить свойство аддитивности экстенсивных параметров. Термодинамические функции U , F и S — экстенсивные параметры, поэтому для реальной системы по аналогии с соотно-

шением (1.2) можно записать

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^s \quad (1.3)$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^s$$

$$F = F^\alpha + F^\beta + F^s$$

где U^s , F^s , S^s — соответствующие избыточные величины.

Адсорбцией по Гиббсу называется число молекул в реальной системе, избыточное относительно системы сравнения, на единицу площади поверхности раздела (A — площадь поверхности раздела):

$$\Gamma_i = \frac{N_i^s}{A} = \frac{N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta}{A} \quad (1.4)$$

Можно доказать, что в любом адсорбционном эксперименте всегда измеряется именно величина Γ_i , а не абсолютное количество адсорбированного вещества [δ^0]¹⁾.

Величина Γ_i может быть отрицательной, т. е. поверхностный слой может быть обеднен i -м компонентом. Изменение плотности компонента в этом случае показано на рис. 1.3.

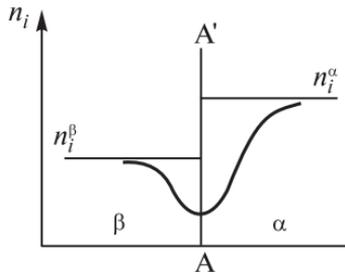


Рис. 1.3. Отрицательная избыточная адсорбция

Из объединенного первого и второго законов термодинамики для двухфазной системы можно получить выражение для дифференциала свободной энергии Гельмгольца:

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dN_i + (\partial F / \partial A)_{T,V,N} dA \quad (1.5)$$

¹⁾Здесь и далее верхним индексом «0» отмечена литература из общего списка, приведенного в конце книги.

Последний член описывает изменение свободной энергии при изменении площади поверхности раздела между фазами. Величина

$$\gamma = (\partial F / \partial A)_{T, V, N_i} \quad (1.6)$$

называется **поверхностным натяжением**. Его можно интерпретировать как работу, необходимую для образования 1 см^2 поверхности раздела фаз, которая совершается против сил межмолекулярного взаимодействия, или как силу, приложенную к единице длины вдоль поверхности, стремящуюся уменьшить поверхность; μ_i — химический потенциал i -го компонента, отнесенный к одной молекуле.

Для объемных фаз в системе сравнения справедливы выражения

$$\begin{aligned} dF^\alpha &= -S^\alpha dT - p dV^\alpha + \sum \mu_i dN_i^\alpha \\ dF^\beta &= -S^\beta dT - p dV^\beta + \sum \mu_i dN_i^\beta \end{aligned} \quad (1.7)$$

Из общих условий равновесия для плоской поверхности раздела в гетерогенной системе следует, что в обеих фазах температура, химические потенциалы μ_i и давление p равны [1]. Согласно соотношению (1.3) $dF^s = dF - dF^\alpha - dF^\beta$; поэтому, вычитая из уравнения (1.5) уравнения (1.7) и учитывая выражение (1.6), получаем:

$$dF^s = -S^s dT + \sum \mu_i dN_i^s + \gamma dA \quad (1.8)$$

При выводе уравнения (1.8) было принято во внимание, что $V = V_\alpha + V_\beta$. Здесь $S^s = S - S^\alpha - S^\beta$, $N_i^s = N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta$.

Функция F^s является однородной функцией первой степени от экстенсивных параметров N_i^s и A ; поэтому, согласно теореме Эйлера [1],

$$F^s(A, N_i^s) = (\partial F^s / \partial A)_{N_i^s, T} A + \sum (\partial F^s / \partial N_i^s)_{A, T} N_i^s \quad (1.9)$$

или с учетом уравнений (1.6) и (1.8)

$$F^s = \gamma A + \sum \mu_i N_i^s \quad (1.10)$$

После дифференцирования уравнения (1.10) получаем:

$$dF^s = \gamma dA + A d\gamma + \sum \mu_i dN_i^s + \sum N_i^s d\mu_i \quad (1.11)$$

Приравнивая правые части формул (1.8) и (1.11), получаем **адсорбционное уравнение Гиббса**

$$A d\gamma + S^s dT + \sum N_i^s d\mu_i = 0 \quad (1.12)$$

При постоянной температуре от уравнения (1.12) путем деления на A приходим к уравнению **изотермы адсорбции Гиббса**

$$d\gamma + \sum \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (1.13)$$

Из уравнения (1.13) видно, что в термодинамической теории Гиббса не учитывается толщина адсорбционного слоя, и избыточная величина Γ_i «размазана» между фазами.

При выводе уравнения адсорбции Гиббса не конкретизировались особенности фаз системы, и теоретически это уравнение имеет общий характер. Однако его применение к анализу данных эксперимента целесообразно в том случае, когда рассматриваются поверхности раздела газ–жидкость и жидкость–жидкость, так как в этих случаях возможно экспериментальное определение поверхностного натяжения. При использовании этого уравнения в каких-либо теоретических расчетах оно пригодно для любого сочетания фаз.

Введем понятие толщины слоя Z_{\max} как расстояния от поверхности, на котором практически заканчивается ее действие на адсорбат. Тогда полное содержание адсорбата a_i можно связать с адсорбцией Гиббса Γ_i :

$$a_i = \Gamma_i + n_0 Z_{\max} \quad (1.13')$$

Здесь n_0 — концентрация адсорбата в газовой (жидкой) фазе. Если поверхность адсорбента велика (например, в случае пористого адсорбента), адсорбция Гиббса практически совпадает с полным содержанием адсорбата. На рис. 1.4 показана связь между величинами a_i и Γ_i .

Представим уравнение изотермы адсорбции в виде

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1.13'')$$

Теорема. *Правая часть уравнения (1.13'') не зависит от положения разделяющей поверхности между фазами.*

[. . .]



Виктор Дмитриевич Ягодовский, доктор химических наук, заслуженный профессор Российского университета дружбы народов, профессор кафедры физической и коллоидной химии того же университета. Имеет 50-летний опыт преподавания физико-химических дисциплин, в том числе спецкурсов (по адсорбции, статистической термодинамике, кинетике элементарных химических реакций и др.).

Научные интересы: адсорбция и катализ. Соавтор открытия в области катализа на металлах. Автор учебного пособия «Статистическая термодинамика в физической химии» (М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009).

Адсорбцию можно определить как поглощение вещества на границе раздела фаз. Адсорбция обеспечивает перенос энергии и вещества в природе, например в биологических системах и геологических процессах, используется в производственной и лабораторной практике (очистка промышленных газов и жидкостей, разделение и анализ смесей), в фармации (при изготовлении лекарств), в медицине (искусственная почка, таблетки активированного угля). Адсорбция – важная стадия гетерогенного катализа, в том числе при нефтепереработке и в химической промышленности.

В учебном пособии изложены основы термодинамики и молекулярно-статистической теории адсорбции, описана природа адсорбционных сил и современные методы исследования адсорбции. Специальная глава посвящена пористым адсорбентам, имеющим широкое применение на практике.

Для студентов и аспирантов химических и технических вузов.