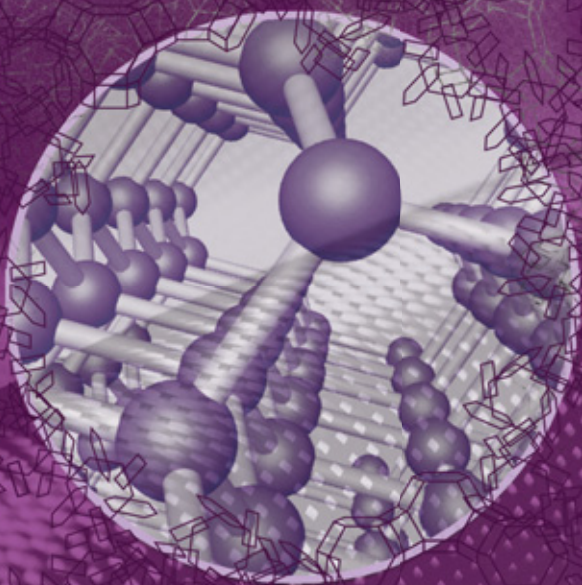


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В.Д. Ягдовский

# 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

Электронное издание

<https://vk.com/chemzone>

More chemistry books are available on <https://vk.com/chemzone>



Москва  
БИНОМ. Лаборатория знаний  
2015

УДК 544  
ББК 24.58я73  
Я30

*Серия основана в 2009 г.*

**Ягодовский В. Д.**

Я30 Адсорбция [Электронный ресурс] / В. Д. Ягодовский. — Эл. изд. — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 219 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2909-0

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

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Адсорбция / В. Д. Ягодовский. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 216 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-9963-1681-6.

**В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации**

ISBN 978-5-9963-2909-0

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015

# 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  $\tau$ , 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/см<sup>2</sup>) — количество вещества на единице площади поверхности,  $C$  (моль/см<sup>3</sup>) — 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

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

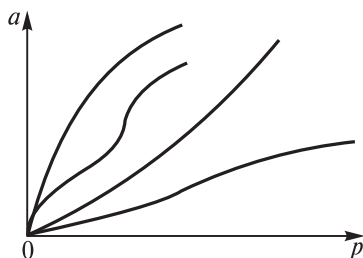
где  $K' = K/RT$  и  $p$  — равновесное давление адсорбата.

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  $\theta$ :

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



**Рис. 1.** Основные формы изотерм адсорбции

где  $a_m$  — количество адсорбированного вещества в плотном мономолекулярном слое,  $\theta$  — 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



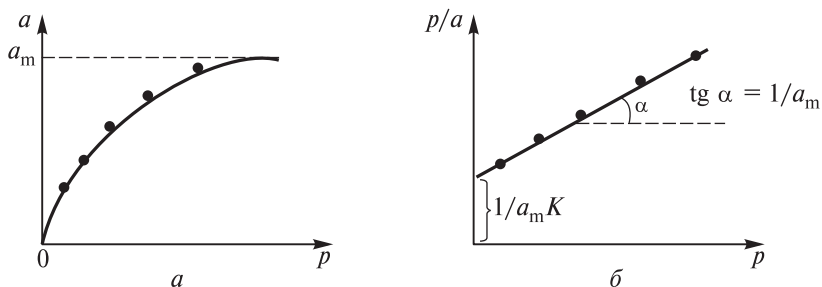
представить в другой форме:

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

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  $\alpha$  и  $\beta$ . 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  $\alpha$  и  $\beta$  вдали от границы раздела. Предполагается, что в системе сравнения II того же состава однородность фаз  $\alpha$  и  $\beta$  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  $V = V_\alpha + V_\beta$ ,  $V_\alpha$  и  $V_\beta$  — объемы фаз  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно. В системах I и II после установления равновесия одинаковы химические потенциалы всех компонентов  $\mu_i$  и одинаковы температуры  $T$  (в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  и межфазной области). При выборе такой модели можно выразить общее число молекул  $i$ -го компонента в системе сравнения II следующим образом:

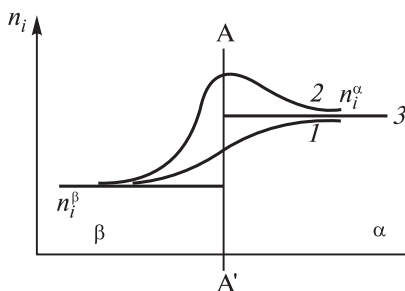
$$N_i = V_\alpha n_i^\alpha + V_\beta n_i^\beta \quad (1.1)$$

где  $n_i^\alpha$  и  $n_i^\beta$  — числа молекул в единице объема фаз  $\alpha$  и  $\beta$  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

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

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

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

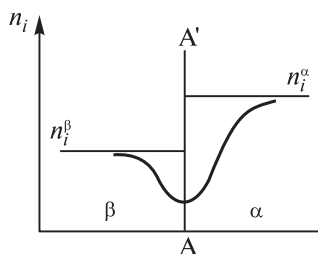
где  $U^s$ ,  $F^s$ ,  $S^s$  — соответствующие избыточные величины.

**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  $\Gamma_i$ , а не абсолютное количество адсорбированного вещества  $[8^0]^1$ .

Величина  $\Gamma_i$  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:

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

<sup>1)</sup>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  $1 \text{ см}^2$  поверхности раздела фаз, которая совершается против сил межмолекулярного взаимодействия, или как силу, приложенную к единице длины вдоль поверхности, стремящуюся уменьшить поверхность;  $\mu_i$  — 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  $\mu_i$  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  $\Gamma_i$  «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  $\Gamma_i$ :

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

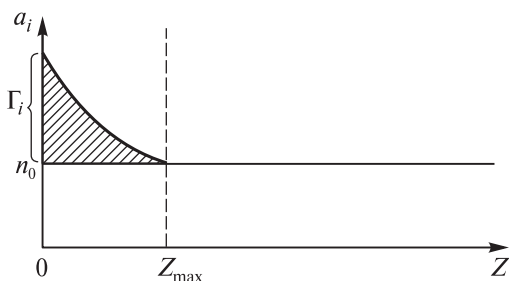
Здесь  $n_0$  — концентрация адсорбата в газовой (жидкой) фазе. Если поверхность адсорбента велика (например, в случае пористого адсорбента), адсорбция Гиббса практически совпадает с полным содержанием адсорбата. На рис. 1.4 показана связь между величинами  $a_i$  и  $\Gamma_i$ .

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.





**Рис. 1.4.** Связь между величинами  $a_i$  и  $\Gamma_i$

*Доказательство.* На схеме 1.1 показано два положения разделяющей поверхности (L и L'),  $\Delta$  — расстояние между поверхностями,  $V^\alpha$  и  $V^\beta$  — объемы фаз,  $N_i^\alpha$  — число молекул в фазе  $\alpha$  при положении поверхности L,  $N_i^\beta$  — в фазе  $\beta$  при тех же условиях. Эти величины изменяются при другом положении поверхности раздела L', объемы фаз также изменяются, плотности компонента в объемных фазах от положения разделяющей поверхности не зависят ( $n_i^\alpha$ ,  $n_i^\beta$ ), избыточные величины неодинаковы, т. е.  $N_i^s \neq N_i^{s'}$ . При положении L общее число молекул в системе равно  $N = N_i^\alpha + N_i^\beta + N^s = n_i^\alpha V^\alpha + n_i^\beta V^\beta + N^s$ , а при L':  $N = N_i^{\alpha'} + N_i^{\beta'} + N^{s'} = n_i^\alpha V^{\alpha'} + n_i^\beta V^{\beta'} + N^{s'}$ . Приравнивая правые части этих формул, получаем после деления на величину поверхности раздела  $A$ :

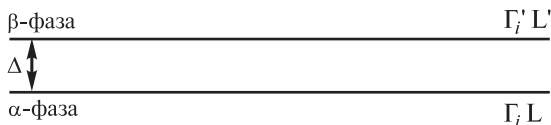
$$\Gamma_i + \frac{n_i^\alpha V^\alpha + n_i^\beta V^\beta}{A} = \Gamma_i' + \frac{n_i^\alpha V^{\alpha'} + n_i^\beta V^{\beta'}}{A} \quad (1.14)$$

Из схемы видно, что

$$\frac{V^\beta - V^{\beta'}}{A} = -\Delta \quad \text{и} \quad \frac{V^\alpha - V^{\alpha'}}{A} = \Delta \quad (1.15)$$

После подстановки соотношений (1.15) в уравнение (1.14) получаем:

$$\Gamma_i' = \Gamma_i + \Delta(n_i^\beta - n_i^\alpha) \quad (1.16)$$



**Схема 1.1**

Умножим обе части уравнения (1.16) на  $d\mu_i$  и просуммируем по числу компонентов

$$\Sigma \Gamma'_i d\mu_i = \Sigma \Gamma_i d\mu_i + \Delta \Sigma (n_i^\beta - n_i^\alpha). \quad (1.17)$$

Для объемных фаз справедливы уравнения Гиббса–Дюгема, которые при  $T = \text{const}$  имеют вид

$$-dp + \Sigma n_i^\alpha d\mu_i = 0, \quad (1.18)$$

$$-dp + \Sigma n_i^\beta d\mu_i = 0. \quad (1.19)$$

Отсюда следует, что

$$\Delta \Sigma (n_i^\beta - n_i^\alpha) d\mu_i = 0$$

и из уравнения (1.17) получаем

$$\Sigma \Gamma'_i d\mu_i = \Sigma \Gamma_i d\mu_i \quad (1.20)$$

Из уравнения (1.20) вытекает полезное следствие. Запишем уравнение изотермы адсорбции Гиббса для двухкомпонентной системы  $-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2$ , здесь 1 — адсорбент, 2 — адсорбат. Выберем положение разделяющей поверхности так, чтобы величина  $\Gamma_1$  обратилась в нуль. Тогда из уравнения (1.20) получим

$$-d\gamma = \Gamma'_2 d\mu_2 \quad (1.21)$$

Это уравнение удобно использовать для получения изотермы адсорбции на поверхности жидкости. С этой целью представим химический потенциал адсорбата в виде

$$\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln C_2 \quad (\text{или } a_2 \text{ вместо } C_2)$$

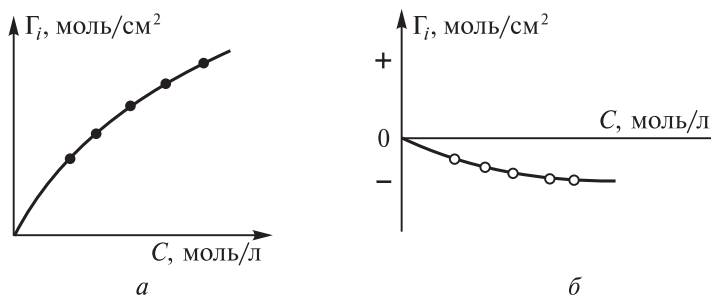
где  $C_2$  и  $a_2$  — концентрация и активность адсорбата в объеме жидкой фазы. После подстановки данной формулы в выражение (1.21) находим:

$$-d\gamma = \Gamma'_2 RT d \ln C_2 = \Gamma'_2 RT (dC_2/C_2) \quad (1.22)$$

Из выражения (1.22) находим уравнение изотермы адсорбции в виде

$$\Gamma_2 = - \frac{C_2}{RT} \frac{d\gamma}{dC_2} \quad \text{или} \quad \Gamma'_2 = - \frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad (1.23)$$

Производные поверхностного натяжения по концентрации находят из экспериментальной зависимости  $\gamma = f(C_2)$ , например, путем ее графического дифференцирования. Если поверхностное натяжение уменьшается с увеличением концентрации растворенного вещества, то, согласно соотношениям (1.23), величина  $\Gamma'_2$  растет. Это происходит потому, что часть молекул из раствора концентрируется на поверхности; такие вещества называются *поверхностно-активными* (ПАВ); к ним принадлежат органические вещества, состоящие из углеводородного «хвоста» и полярной группы (спирты  $\text{RON}$ , кислоты  $\text{RCOOH}$ , амины  $\text{RNH}_2$  и др.). Полярные группы этих молекул притягиваются к поверхности воды, а гидрофобные «хвосты» выталкиваются. На рис. 1.5 *а* показана изотерма адсорбции фенола на поверхности воды. Если  $d\gamma/dC > 0$ , адсорбция Гиббса  $\Gamma < 0$ ; такие вещества называют *поверхностно-инактивными*; к ним относятся ионы электролитов, которые притягивают молекулы воды на поверхности и увеличивают поверхностное натяжение. Этот случай показан на рис. 1.5, *б*.



**Рис. 1.5.** Изотермы гиббсовской адсорбции для фенола (ПАВ) (а) и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (б)

### 1.1.1. Изменение интегральных термодинамических функций при адсорбции

#### А. Свободная энергия Гельмгольца

На основании теоремы Эйлера избыточную свободную энергию Гельмгольца можно записать в виде

$$F^s = \gamma A + \sum N_i^s \mu_i \quad \text{или} \quad F_s = F^s/A = \gamma + \sum_i \Gamma_i \mu_i \quad (1.24)$$

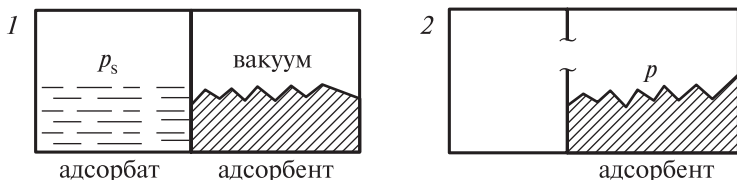
Если выбрать положение разделяющей поверхности так, чтобы второй член в уравнении (1.24) обратился в нуль, избыточная свободная энергия единицы поверхности совпадет с поверхностным натяжением

$$F_s = \gamma \quad (1.24')$$

Задача состоит в том, чтобы рассчитать изменение избыточной величины  $F_s$  при адсорбции относительно стандартного состояния, в качестве которого выбран жидкий адсорбат и твердый адсорбент в контакте с вакуумом:

$$\Delta F = F_2 - F^0 \quad (1.25)$$

На рис. 1.6 показаны стандартное состояние системы (1) и состояние адсорбционного равновесия (2) после разрыва перегородки и испарения жидкого адсорбата;  $p_s$  — давление насыщенного пара жидкого адсорбата,  $p$  — равновесное давление адсорбата после установления адсорбционного равновесия ( $T = \text{const}$ ).



**Рис. 1.6.** Стандартное состояние системы (1) и состояние системы после установления адсорбционного равновесия (2)

В стандартном состоянии свободная энергия  $F^0$  равна

$$F^0 = \gamma_1 + \Gamma_1^0 \mu_1^0 + F_{\text{адсорбат}}^0 \quad (1.26)$$

Поскольку  $F = G - pV = n_2 \mu_2 - pV$ , то  $F_{\text{адсорбат}}^0 = n_2 \mu_2^0 - p_s V_{\text{жидк}} + \mu_2^0 (pV'/RT)$ . Величинами  $p_{\text{жидк}}$  и последним слагаемым можно пренебречь, так как мольный объем жидкости  $V_{\text{жидк}}$  очень мал, а свободный объем над адсорбентом  $V'$  выбирается также достаточно малым. Поэтому в стандартном состоянии получаем

$$F^0 = \gamma_1 + \Gamma_1^0 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 \quad (1.26')$$

Здесь  $n_2$  — число молей адсорбата в жидкой фазе.

В состоянии адсорбционного равновесия свободная энергия равна

$$F = \gamma + \Gamma_1 \mu_1 + \Gamma_2 \mu_2 + n_2^{\text{газ}} \mu_2 - n_2^{\text{газ}} RT \quad (1.26'')$$

Число молей адсорбата в газовой фазе мало и поэтому два последних члена в уравнении (1.26'') можно опустить, считая, что практически при равновесии все вещество находится в адсорбированном состоянии и  $n_2 = \Gamma_2$ . Из предположения, что состояние адсорбента не изменяется при адсорбции (не происходит растворения адсорбата и набухания адсорбента), т. е.  $\Gamma_1^0 \mu_1^0 = \Gamma_1 \mu_1$ , следует, что

$$F = \gamma + \Gamma_1 \mu_1 + \Gamma_2 \mu_2 \quad (1.27)$$

После вычитания уравнения (1.26') из уравнения (1.27) находим для изменения  $\Delta F$ :

$$\Delta F = \Delta \gamma + \Gamma_2 \Delta \mu_2 \quad (1.28)$$

где  $\Delta \gamma = \gamma - \gamma_1$ ,  $\Delta \mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0$ .

Выражение (1.28) является приближенным, оно справедливо при ранее введенных допущениях: 1)  $V' \rightarrow 0$ , 2)  $n_2^{\text{газ}} \rightarrow 0$ , 3)  $\Gamma_1^0 \mu_1^0 = \Gamma_1 \mu_1$ .

Заменим в уравнении изотермы адсорбции (1.21)  $\gamma$  на  $\Delta \gamma = \gamma - \gamma_1$  и  $\mu_2$  на  $\Delta \mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0$ ; после такой подстановки получаем:

$$- \int d(\Delta \gamma) = -\Delta \gamma = \int \Gamma_2 d(\Delta \mu_2) \quad (1.29)$$

После подстановки выражения для  $-\Delta \gamma$  из (1.29) в уравнение (1.28) находим выражение для  $\Delta F$ :

$$\Delta F = - \int \Gamma_2 d(\Delta \mu_2) + \Gamma_2 \Delta \mu_2 = \int \Delta \mu_2 d\Gamma_2 \quad (1.28')$$

Изменение химического потенциала адсорбата  $\Delta \mu_2$  можно представить через соответствующие давления газа в виде

$$\Delta \mu_2 = RT \ln(p/p_s) \quad (1.30)$$

и после подстановки соотношения (1.30) в уравнение (1.28') получаем для  $\Delta F$  выражение

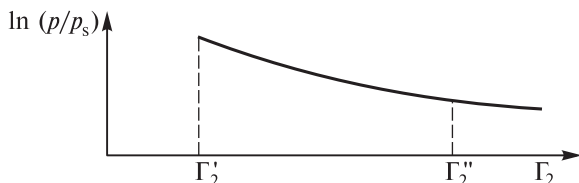
$$\Delta F = RT \int \ln(p/p_s) d\Gamma_2 \quad (1.28'')$$

Экспериментальная зависимость гиббсовской адсорбции  $\Gamma_2$  от равновесного давления  $p$  (изотерма адсорбции) дает возможность

представить обратную зависимость  $p = f(\Gamma_2)$  и рассчитать изменение свободной энергии в численном виде. Работа адсорбции  $A$ , совершаемая при переносе 1 моль адсорбата из состояния жидкости в состояние адсорбционного равновесия, равна величине  $\Delta F$  с обратным знаком

$$A = RT \int \ln(p_s/p) d\Gamma_2 \quad (1.31)$$

На рис. 1.7 показана зависимость  $\ln(p/p_s)$  от  $\Gamma$ . Площадь под кривой равна значению интеграла в уравнении (1.31), взятому в пределах от  $\Gamma'_2$  до  $\Gamma''_2$ , с использованием экспериментальных точек на изотерме адсорбции.



**Рис. 1.7.** Экспериментальная зависимость  $\ln(p/p_s)$  от  $\Gamma_2$

## Б. Энтропия. Теплоты адсорбции

Можно показать, что

$$S = -(\partial F / \partial T)_{\Gamma} \quad (1.32)$$

С учетом уравнения (1.28) изменение интегральной энтропии при адсорбции равно

$$\Delta S = - \int (\partial \Delta \mu_2 / \partial T)_{\Gamma} d\Gamma_2 \quad (1.33)$$

Изменение интегральной внутренней энергии равно

$$\Delta U = \Delta F + T \Delta S = \int \Delta \mu_2 d\Gamma_2 - T \int (\partial \Delta \mu_2 / \partial T)_{\Gamma} d\Gamma_2 \quad (1.34)$$

Все остальные термодинамические функции выводятся из уравнений (1.31–1.34).

С учетом выражения (1.30) изменения интегральных величин можно представить через давления  $p$  и  $p_s$ :

$$\Delta S = -R \int \ln(p/p_s) d\Gamma_2 - RT \int (\partial \ln p / \partial T)_{\Gamma} d\Gamma_2 + RT \Gamma_2 (d \ln p_s / dT) \quad (1.33')$$

Из уравнений (1.34) и (1.33) получаем для изменения внутренней энергии

$$\Delta U = -RT^2 \int (\partial \ln p / \partial T)_{\Gamma} d\Gamma_2 + \Gamma_2 RT^2 (d \ln p_s / dT) \quad (1.35)$$

Последнее слагаемое в правой части уравнения (1.35) содержит молярную теплоту испарения адсорбата, которую можно получить из уравнения Клапейрона–Клаузиуса:

$$Q_{\text{исп}} = RT^2 (d \ln p_s / dT) \quad (1.35')$$

Поэтому уравнение (1.35) можно представить в виде

$$\Delta U = -RT^2 \int (\partial \ln p / \partial T)_{\Gamma} d\Gamma + \Gamma Q_{\text{исп}} \quad (1.35'')$$

Подчеркнем еще раз, что все полученные интегральные изменения термодинамических функций адсорбата означают изменения при переходе из стандартного состояния (жидкости) в состояние адсорбционного равновесия.

**В. Среднемольные изменения термодинамических функций** — это интегральные величины, отнесенные к одному молю гиббсовской адсорбции:  $\Delta F = \Delta F / \Gamma$ ;  $\Delta S = \Delta S / \Gamma$ ;  $\Delta U = \Delta U / \Gamma$  и т. д.

До сих пор использовалась термодинамическая система знаков ( $\Delta X = X_2 - X_1$ ), удобнее пользоваться термохимической системой, в этом случае знаки изменяются на обратные, и из уравнения (1.35'') получаем среднемольную теплоту адсорбции:

$$-\Delta U = Q = (RT^2 / \Gamma) \int (\partial \ln p / \partial T)_{\Gamma} d\Gamma - Q_{\text{исп}} \quad (1.36)$$

Эта величина представляет собой количество теплоты, которое выделяется при переносе 1 моля жидкого адсорбата в состояние равновесия между адсорбционной фазой и газовой фазой при

фиксированном значении гиббсовской адсорбции  $\Gamma$ . Величина  $Q$  зависит от  $\Gamma$ . Среднемольная теплота адсорбции зависит от всех видов взаимодействия: между молекулами адсорбата и атомами адсорбента и молекулами адсорбата между собой. Как правило,  $Q > 0$ ; иногда, если  $Q_{\text{исп}}$  велико, среднемольная теплота может быть отрицательной.

### 1.1.2. Изменения дифференциальных мольных величин

Изменениями дифференциальных мольных величин называются частные производные от изменения интегральных величин по адсорбции Гиббса при постоянных  $A$  и  $T$ :

$$\Delta \bar{F} = (\partial \Delta F / \partial \Gamma)_{T,A}; \quad \Delta \bar{S} = (\partial \Delta S / \partial \Gamma)_{T,A}; \quad \Delta \bar{U} = (\partial \Delta U / \partial \Gamma)_{T,A}$$

Если представить интегральные величины через изменения химического потенциала и равновесные давления адсорбата, получим для свободной энергии

$$\Delta F = \partial / \partial \Gamma \left( \int \Delta \mu d\Gamma \right)_{T,A} = \Delta \mu = RT \ln(p/p_s) \quad (1.37)$$

и для энтропии

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S} &= -\partial / \partial \Gamma (\partial \Delta F / \partial T)_{T,A} = -\partial / \partial T (\partial \Delta F / \partial \Gamma)_{T,A} = -\partial / \partial T (\Delta \mu) = \\ &= -\partial / \partial T [RT \ln(p/p_s)] = -R \ln(p/p_s) - RT(\partial \ln p / \partial T)_{\Gamma} + \\ &+ RT(d \ln p_s / dT) \end{aligned}$$

Принимая во внимание уравнение (1.35'), получаем<sup>1)</sup>

$$\Delta \bar{S} = -R \ln(p/p_s) - RT(\partial \ln p / \partial T)_{\Gamma} + Q_{\text{исп}}/T \quad (1.38)$$

Из уравнения (1.35'') следует

$$-\Delta \bar{U} = Q = RT^2(\partial \ln p / \partial T)_{\Gamma} - Q_{\text{исп}} \quad (1.39)$$

Величина  $-\Delta \bar{U}$  (1.39) называется *чистой теплотой адсорбции*; как правило, она положительна, поскольку экзотермический эффект адсорбции превышает теплоту испарения  $Q_{\text{исп}}$ .

<sup>1)</sup>В уравнении (1.38)  $\Delta \bar{S} = S_{\text{агс}} - S_{\text{газ}} < 0$ , поскольку в адсорбированном состоянии подвижность молекул меньше, чем в газовой фазе.



Величина

$$q_{\text{ст}} = RT^2(\partial \ln p / \partial T)_\Gamma \quad (1.40)$$

называется *изостерической теплотой адсорбции*; эта величина всегда положительна и не зависит от выбора стандартного состояния; она представляет собой количество тепла, которое выделяется при переносе 1 моля адсорбата из равновесной газовой фазы адсорбата в адсорбированное состояние при данном  $\Gamma$ . *Дифференциальной теплотой адсорбции* называется величина

$$q_{\text{диф}} = RT^2(\partial \ln C / \partial T)_\Gamma \quad (1.41)$$

где  $C$  — равновесная концентрация адсорбата в газовой фазе ( $C = p/RT$ ). Нетрудно показать, что

$$q_{\text{диф}} = q_{\text{ст}} - RT \quad (1.42)$$

При невысоких температурах  $q_{\text{диф}} \approx q_{\text{ст}}$ , т. е. дифференциальная теплота адсорбции близка к теплоте адсорбции, которая экспериментально определяется с использованием калориметра.

В отличие от среднемольных величин изменения дифференциальных величин отражают влияние силового поля адсорбента не усредненно, а локально при определенном значении  $\Gamma$ .

Для получения численных значений термодинамических функций необходимо получить экспериментальные изотермы адсорбции при нескольких температурах, как это следует из полученных выше выражений.

### 1.1.3. Вычисление термодинамических функций из экспериментальных данных

Полученные выше выражения для термодинамических функций, характеризующих адсорбцию, могут быть определены из экспериментальных изотерм адсорбции, измеренных при нескольких температурах.

Изменение дифференциальной мольной свободной энергии  $\Delta \bar{F}$  при различных значениях  $\Gamma$  рассчитываем из  $\ln(p/p_s)$ , используя значения равновесного давления (при  $T = \text{const}$ ); среднемольное изменение этой величины можно определить по площади под кривой  $\ln(p/p_s) - \Gamma$  (см. рис. 1.7) из одной изотермы адсорбции, как это

следует из формул (1.30) и (1.31). Определение изостерической теплоты адсорбции проводится следующим образом. На одном графике строят изотермы при нескольких температурах, проводят горизонтальные линии и по точкам их пересечения с изотермами находят значения  $p$  при разных температурах для  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$  и т. д. Затем строят изостеры адсорбции — зависимости  $\ln p$  от обратной температуры для каждого значения  $\Gamma$  (рис. 1.8). При постоянном значении гиббсовской адсорбции выражение (1.40) можно представить в виде производной (а не частной производной)

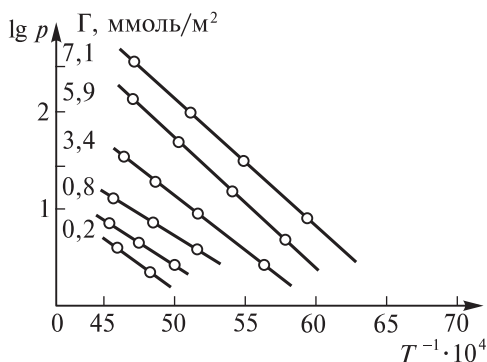
$$q_{st} = RT^2(d \ln p/dT) \quad (1.40')$$

и после разделения переменных проинтегрировать; это дает выражение для изостеры

$$\ln p = -q_{st}/RT + \text{const} \quad (1.40'')$$

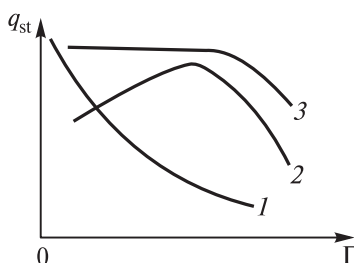
Из уравнения (1.40'') следует, что по тангенсу угла наклона изостеры можно определить изостерическую теплоту адсорбции; это определение проводят для разных значений  $\Gamma$  и находят зависимость  $q_{st} = f(\Gamma)$ . В качестве примера на рис. 1.8 показаны изостеры адсорбции этана на графитированной саже при различных значениях  $\Gamma$ :  $\Gamma_1 = 7,1$ ;  $\Gamma_2 = 5,9$ ;  $\Gamma_3 = 3,4$ ;  $\Gamma_4 = 0,8$  ммоль/м<sup>2</sup>.

Возможны следующие варианты зависимости изостерической теплоты адсорбции от количества адсорбированного вещества: резкое уменьшение, обусловленное тем, что по мере увеличения



**Рис. 1.8.** Изостеры для адсорбции этана на графитированной саже [1]

количества адсорбата на неоднородной поверхности сначала заполняются участки с более высоким адсорбционным потенциалом, а затем с постепенно убывающей энергией связи адсорбат–адсорбент. На рис. 1.9 этот случай соответствует кривой 1, кривая 2 — адсорбция на однородной поверхности: сначала  $q_{st}$  увеличивается благодаря «боковым» взаимодействиям между молекулами адсорбата при заполнении поверхности, а затем снижается вследствие образования полимолекулярного слоя (это случай адсорбции этана на графитированной саже). Зависимость 3 — идеализированный случай, когда при адсорбции на однородной поверхности практически отсутствуют боковые взаимодействия.



**Рис. 1.9.** Виды зависимости  $q_{st}$  от величины  $\Gamma$  (см. текст)

Среднемольную теплоту адсорбции можно определить путем графического интегрирования зависимости  $q_{st}$  от  $\Gamma$  (площадь под кривой  $q_{st} = f(\Gamma)$ ) и последующего деления на  $\Gamma$ . В соответствии с формулой (1.36) мы получаем значение теплоты, не зависящее от стандартного состояния, которое характеризует переход 1 моля вещества из равновесного состояния в газовой фазе в адсорбированное состояние, поскольку в этом случае теплота испарения жидкого адсорбата не учитывается.

Если не учитывать в уравнении (1.38) первый и третий члены, которые связаны с тем, что энтропия в адсорбированном состоянии сравнивается с энтропией жидкого адсорбата, изменение дифференциальной энтропии при адсорбции можно записать в виде

$$\Delta \bar{S} = \frac{q_{st}}{T} \quad (1.38')$$

Выражение (1.38) представляет изменение энтропии 1 моля вещества при сравнении равновесной газовой фазы и адсорбционной фазы:

$$\Delta \bar{S} = S_{\text{газ}} - S_{\text{адс}} \quad (1.38'')$$

Среднемольное изменение энтропии можно получить путем графического интегрирования экспериментальной зависимости  $\Delta \bar{S} = f(\Gamma)$  и последующего деления на величину  $\Gamma$ ;  $\Delta \bar{S} > 0$ , поскольку переход из газовой фазы в адсорбированное состояние сопровождается потерей степеней свободы движения молекул. Если возникнет необходимость учета стандартного состояния, это легко сделать, используя значения  $p_s$  и  $Q_{\text{исп}}$  для жидкого адсорбата и переходя к формулам (1.36) и (1.38).

Таким образом, для получения численных значений изменений дифференциальной и интегральной теплоты и энтропии адсорбции достаточно из совокупности изотерм адсорбции при нескольких температурах вычислить изостерические теплоты при различных значениях гиббсовской адсорбции.

#### 1.1.4. Константа адсорбционного равновесия

Химический потенциал адсорбата в равновесной газовой фазе вдали от поверхности равен

$$\mu_{\Gamma} = \mu^0(T) + RT \ln a \quad (1.43)$$

а в адсорбционном слое

$$\mu_a = \mu^0(T) + \mu^{0,s}(T) + RT \ln a_s \quad (1.44)$$

здесь  $a$  — активность адсорбата в газовой фазе,  $a_s$  — в адсорбционном слое,  $\mu^{0,s}(T)$  — стандартное значение химического потенциала, которое отражает действие силового поля адсорбента на молекулы адсорбата. В состоянии адсорбционного равновесия  $\mu_{\Gamma} = \mu_a$ , откуда следует выражение для константы адсорбционного равновесия:

$$K_a = \frac{a_s}{a} = \exp \left[ \frac{-\mu^{0,s}(T)}{RT} \right] \quad (1.45)$$

Если в формуле (1.45) заменить активности через  $\Gamma$  и концентрацию  $C$  (или давление), используя коэффициенты активности,

константу  $K_a$  можно представить в виде

$$K_a = \frac{\gamma^s \Gamma}{\gamma_r C} \quad (1.45')$$

Откуда следует выражение для изотермы гиббсовской адсорбции:

$$\Gamma = K_a (\gamma_r / \gamma^s) C = f(C) \quad (\text{или} \quad = f(p)) \quad (1.46)$$

Поскольку коэффициенты активности  $\gamma$  различным образом зависят от концентрации (или давления), то для конкретных систем адсорбат–адсорбент формы изотерм будут разными (см. рис. 1 во Введении).

При низких равновесных давлениях  $\gamma_r \rightarrow 1$ ,  $\gamma^s \rightarrow \text{const}$  и уравнение (1.45) приобретает вид

$$\Gamma = K_r p \quad (\Gamma = K_r C) \quad (1.46')$$

т. е. начальные участки изотерм линейны. Как уже отмечалось во введении, область низких давлений называется областью Генри, а уравнение (1.46) — уравнением Генри. Уравнение Генри может описывать адсорбцию на однородной поверхности, когда между малым количеством молекул, образующих мономолекулярный слой, отсутствует взаимодействие. Однако монослойная адсорбция может происходить и на неоднородной поверхности адсорбента; в этом случае под константой Генри  $K_r$  следует понимать величину, усредненную по различным однородным участкам поверхности.

### 1.1.5. Термодинамические модели изотерм адсорбции

Явный вид изотерм адсорбции можно получить, используя конкретные модели. Экспериментальные исследования показали, что в некоторых системах адсорбированные молекулы движутся вдоль поверхности и поэтому адсорбционный слой можно рассматривать как двумерный газ. По аналогии с обычным трехмерным газом запишем уравнение состояния двумерного газа:

$$f(\Phi, A, T) = 0 \quad (1.47)$$

где  $\Phi$  — двумерное давление,  $A$  — площадь поверхности адсорбента.

Поверхностное натяжение  $\gamma$  можно рассматривать не только как избыточную потенциальную энергию единицы поверхности,

но и как силу, приложенную к единице длины вдоль поверхности, стремящуюся уменьшить величину поверхности (в отсутствие силы тяжести на космической станции вода, выливаемая из сосуда, принимает сферическую форму, так как сфера имеет минимальную поверхность при заданном объеме).

Двумерное давление мономолекулярного слоя ПАВ на поверхности жидкости можно выразить следующим образом. На рис. 1.10 показана поверхность жидкости, разделенная поплавком длиной  $l$ , в левой части находится ПАВ, а в правой — чистая жидкость. К единице длины поплавок со стороны чистой жидкости приложена сила  $\gamma_0$ , а со стороны той части жидкости, которая содержит ПАВ, —  $\gamma$ . Поскольку  $\gamma_0 > \gamma$ , работа при смещении поплавка на интервал  $dx$  равна

$$\delta W = (\gamma_0 - \gamma)l dx = (\gamma_0 - \gamma)dA \quad (1.48)$$

Отсюда видно, что двумерное давление равно

$$\Phi = \gamma_0 - \gamma \quad (1.49)$$

Аналогичный фактор интенсивности справедлив и в случае твердой поверхности адсорбента, он будет введен позднее.

Величину  $\Phi$  в случае жидкости можно измерить с помощью весов Ленгмюра–Адама [1].

Для получения явного вида уравнения изотермы адсорбции необходимо уравнение изотермы Гиббса (1.22) представить через  $\Phi$  в виде

$$\tilde{A}^{-1} = (p/RT)(d\Phi/dp) \quad (1.50)$$

(здесь  $\tilde{A}$  — площадь поверхности, занимаемая одним молем адсорбата,  $\tilde{A} = 1/\Gamma$  и  $d\Phi = -d\gamma$ ) и использовать явное выражение уравнения состояния двумерного газа.

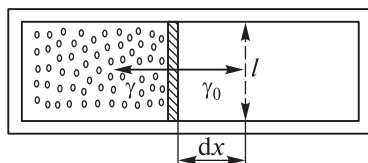


Рис. 1.10. К определению величины  $\Phi$

Рассмотрим случай, когда адсорбат в виде монослоя покрывает малую часть поверхности и поэтому силами взаимодействия между его молекулами можно пренебречь. Тогда справедливо уравнение состояния двумерного идеального газа:

$$\Phi \tilde{A} = RT \quad (1.51)$$

После дифференцирования (1.51)

$$d\Phi = - \frac{RT}{\tilde{A}^2} d\tilde{A} \quad (1.51')$$

и подстановки в уравнение (1.50) выражения (1.51') получаем

$$d \ln p = -d \ln \tilde{A} \quad (1.52)$$

После интегрирования равенства (1.52) и перехода от  $\tilde{A}$  к  $\Gamma$  получаем уравнение адсорбции Генри:

$$\Gamma = Kp \quad (1.53)$$

Если рассматривать мономолекулярный слой адсорбированных молекул на однородной поверхности и учитывать силы притяжения и отталкивания между ними, то следует в качестве модели использовать уравнение Ван дер Ваальса для двумерного газа:

$$\left( \Phi + \frac{a_2}{\tilde{A}^2} \right) (\tilde{A} - b_2) = RT \quad (1.54)$$

В этом уравнении коэффициент  $a_2$  учитывает притяжение между молекулами, а  $b_2$  — отталкивание. Как и в случае обычного газа, в этом приближении молекулы рассматриваются как твердые сферы, а коэффициент  $b_2$  представляет собой ту часть поверхности адсорбента, которая покрыта молекулами адсорбата (в расчете на один моль). Выражение (1.54) удобно представить в другой форме:

$$\left( \Phi + \frac{a'_2}{\omega^2} \right) (\omega - b'_2) = kT \quad (1.54')$$

где  $\omega = \tilde{A}/N_0$  — площадь, приходящаяся на одну молекулу,  $a'_2 = a_2/N_0$  и  $b'_2 = b_2/N_0$  также отнесены к одной молекуле. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса представим в следующем виде:

$$\frac{1}{\omega} = \frac{p}{kT} \frac{d\Phi}{dp} = \frac{p}{kT} \frac{d\Phi}{d\omega} \frac{d\omega}{dp} \quad (1.54'')$$

Выразим  $\Phi$  из уравнения (1.54'):

$$\Phi = \frac{kT}{\omega - b'_2} - \frac{a'_2}{\omega^2} \quad (1.54''')$$

и дифференцируем выражение (1.54''') по  $\omega$

$$\frac{d\Phi}{d\omega} = -\frac{kT}{(\omega - b'_2)^2} + \frac{2a'_2}{\omega^3} \quad (1.55)$$

Разделяем переменные в уравнении (1.54'') и подставляем в него соотношение (1.55), получаем

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\omega}{(\omega - b'_2)^2} d\omega + \frac{2a'_2}{kT\omega^2} d\omega \quad (1.56)$$

После интегрирования уравнения (1.56) находим

$$\ln p = -\left[\ln(\omega - b'_2) - \frac{b'_2}{\omega - b'_2} + \frac{2a'_2}{kT\omega}\right] + \ln K' \quad (1.57)$$

Вместо  $\omega$  и  $b'_2$  введем новые величины  $\sigma = 1/\omega$  — количество молекул в мономолекулярном слое на единице поверхности и  $\sigma_0 = 1/b'_2$  — количество молекул на единице поверхности в полностью заполненном мономолекулярном слое, а также  $\theta = \sigma/\sigma_0$  — степень заполнения поверхности. После подстановки этих величин в уравнение (1.57) и преобразований получаем уравнение Хилла-де Бура

$$p = \frac{\theta}{K_1(1 - \theta)} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta} - K_2\theta\right) \quad (1.58)$$

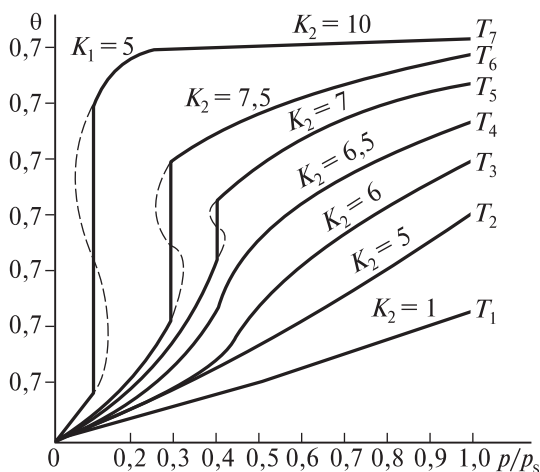
При малой степени заполнения поверхности ( $\theta \rightarrow 0$ ) уравнение (1.58) переходит в уравнение Генри (константа Генри  $K_1$  характеризует взаимодействие адсорбат-адсорбент).

Взаимодействие между адсорбированными молекулами описывает  $K_2$ :

$$K_2 = \frac{2a'_2}{b'_2 kT} \quad (1.58')$$

Форма изотермы зависит от сочетания численных значений констант. На рис. 1.11 показаны изотермы при различных температурах.





**Рис. 1.11.** Изотермы уравнения Хилла-де Бура (1.58) при температурах  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6 > T_7$ :  $K_1 = 5$ ;  $K_2 = 1; 5; 6; 6,5; 7; 7,5, 10$  [4°]

Из анализа уравнения Ван дер Ваальса можно найти выражения для критических значений объема, давления и температуры [1]. Аналогичные выражения получаются и для двумерного уравнения:

$$A_k = 3b_2; \quad T_{2k} = \frac{8}{27} \frac{a_2}{Rb_2}; \quad \Phi = \frac{8}{27} \frac{a_2}{b_2} \quad (1.59)$$

Из соотношений между  $a_2$ ,  $b_2$  и  $\sigma$ ,  $\sigma_0$ , принимая во внимание формулы (1.59), для критического значения степени заполнения получаем

$$\theta_k = \frac{1}{3} \quad (1.60)$$

Это означает, что при данном заполнении поверхности должна происходить конденсация двумерного газа с образованием двумерной жидкости. При температуре ниже критической также должна происходить конденсация в двумерную жидкость. После подстановки формулы (1.59) для  $T_{2k}$  в выражение (1.58') получаем значение  $K_2 = 6,75$ . Это означает, что если при температуре опыта  $T$  для данного вещества константа  $K_2$  окажется больше указанного значения, то будет происходить образование двумерной жидкости и на поверхности адсорбента адсорбат будет присутствовать в виде

двумерного пара, находящегося в равновесии с двумерной жидкостью. При  $K_2 < 6,75$  конденсации не происходит.

Уравнение Хилла–де Бура в некоторых случаях описывает реальные изотермы газов на поверхности твердых тел [1,4<sup>0</sup>], а на поверхности воды происходит конденсация жирных кислот, хотя характеристики этого явления не вполне совпадают с параметрами уравнения (1.58). Для проверки совпадения экспериментальных данных с расчетом по уравнению (1.58) необходимо использовать уравнение в линейной форме

$$Y = \frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln p = \ln K_1 + K_2 \theta \quad (1.58'')$$

Рассчитать  $K_2$  можно по справочным данным для  $a$  и  $b$ . Линейная зависимость между  $Y$  и  $\theta$ , а также совпадение экспериментального и рассчитанного значений  $K_2$  свидетельствуют о применимости уравнения (1.58) к данной изотерме. При малой степени заполнения ( $\theta \rightarrow 0$ ) уравнение (1.58) переходит в уравнение Генри.

Уравнение Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности нельзя получить из уравнения состояния и уравнения изотермы адсорбции Гиббса. Это означает, что уравнение (1.58) относится к неподвижному адсорбционному слою. В частном случае адсорбции жирных кислот на поверхности воды оно может быть получено при использовании эмпирического уравнения Шишковского для зависимости величины  $\Phi$  от их объемной концентрации  $C$

$$\Phi = b \ln(aC + 1) \quad (1.61)$$

и уравнения Гиббса (1.50). После дифференцирования  $\Phi$  по  $C$  и подстановки производной в уравнение (1.50) находим

$$\Gamma = \frac{ab}{RT} \frac{C}{1+aC} \quad (1.62)$$

При  $C \rightarrow \infty$ ,  $\Gamma \rightarrow \Gamma_{\max}$ ,  $b = \Gamma_{\max} RT$ , откуда следует

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} aC}{1+aC}$$

и степень заполнения поверхности

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{aC}{1+aC} \quad (1.63)$$

Уравнение Ленгмюра (1.63) в общем случае строго выведено в гл. 5.

## 1.2. АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Адсорбция на поверхности твердых тел имеет очень большое практическое значение. Однако применение к этому случаю метода Гиббса вызывает определенные затруднения, главное, что твердые адсорбенты, используемые на практике, как правило, это высокодисперсные порошки и тонкопористые адсорбенты, к которым трудно применить понятие математической поверхности раздела фаз, фигурирующее в методе Гиббса.

В связи с этим Р. Д. Тикоди, А. А. Лопаткиным, А. В. Верновым была развита термодинамическая теория адсорбции на поверхности твердых тел, в которой не используется понятие математической поверхности раздела фаз [8<sup>0</sup>]. Рассмотрим однокомпонентный адсорбат. В этой модели в качестве системы сравнения выбирается адсорбент, находящийся при той же температуре  $T$  и давлении  $p$ , создаваемым инертным газом, что и в случае адсорбционного равновесия в реальной системе. Полный объем реальной системы равен сумме объемов адсорбента и адсорбата в системе сравнения:  $V = V_A^0 + V_a^0$  ( $A$  — символ адсорбента,  $a$  — символ адсорбата). В систему сравнения входит адсорбат при тех же значениях  $p$  и  $T$  (см. рис. 1.12). Считается, что адсорбцией инертного газа можно пренебречь и адсорбционные силы в системе сравнения «отключены».

Вследствие того, что  $p$  и  $T$  в обеих системах одинаковы, химические потенциалы адсорбата  $\mu_a$  в этих системах также одинаковы. Для реальной системы фундаментальное термодинамическое уравнение имеет вид

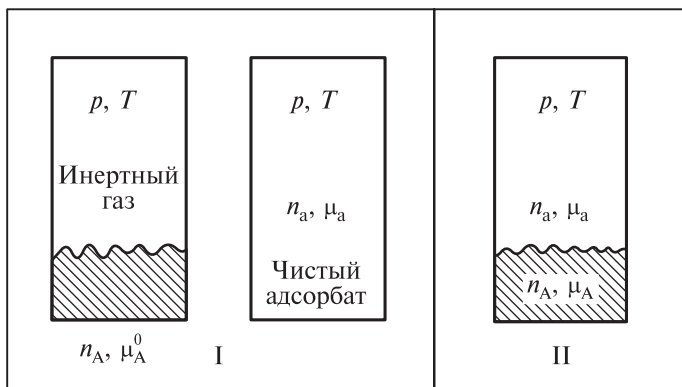
$$dU = TdS - pdV + \mu_a dn_a + \mu_A dn_A \quad (1.64)$$

где  $n_a$  — число молей адсорбата,  $n_A$  — число молей адсорбента,  $\mu_A$  — химический потенциал адсорбента.

Для системы сравнения (индекс 0) справедливы уравнения:

$$dU_a = TdS_a^0 - p dV_a^0 + \mu_a dn_a^0 \quad (1.65)$$

$$dU_A = TdS_A^0 - p dV_A^0 + \mu_A dn_A^0$$



**Рис. 1.12.** К выводу фундаментального уравнения адсорбции на твердых телах: I — система сравнения; II — реальная система

Вычитая из уравнения (1.64) формулы (1.65), получаем основное уравнение адсорбции на твердом адсорбенте (которое соответствует определению адсорбции объемным методом).

$$dU^s = TdS^s + \mu_a dn_a^s + \Delta\mu_A dn_A \quad (1.66)$$

Здесь  $n_a^s = n_a - n_a^0$  — избыточная адсорбция адсорбата;  $S^s = S - S_a^0$  — избыточная энтропия;  $\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^0$  — изменение химического потенциала адсорбента при адсорбции, которое обусловлено возмущением состояния адсорбента под влиянием адсорбированного вещества.

Если заменить число молей адсорбента на массу, последний член в уравнении (1.66) можно представить в виде

$$\Delta\mu_A dn_A = (\tilde{\mu}_A - \tilde{\mu}_A^0) dm_A = \Delta\mu_A dm_A = -\pi dm_A \quad (1.67)$$

где  $\tilde{\mu}_A, \tilde{\mu}_A^0$  — химические потенциалы, отнесенные к единице массы.

После подстановки (1.67) в (1.66) получим уравнение в общем виде

$$dU^s = TdS^s + \mu_a dn_a^s - \pi dm_A \quad (1.68)$$

где  $\pi$  — интенсивный параметр.

В частном случае, когда можно говорить о поверхности адсорбента (и измерять ее с достаточной точностью), а поверхность

в ходе адсорбции не изменяется существенным образом, поверхность мелкодисперсного адсорбента вогнать прямо пропорциональна количеству адсорбента  $A = \alpha m_A$  и  $dA = \alpha dm_A$ . Если ввести обозначение

$$\Delta\mu_A/\alpha = -\Phi$$

уравнение (1.68) примет вид

$$dU^s = TdS^s + \mu_a dn_a^s - \Phi dA \quad (1.69)$$

При  $T = \text{const}$  из (1.69) следует

$$dF^s = dU^s - TdS^s = \mu_a dn_a^s - \Phi dA \quad (1.70)$$

Величина  $\Phi$  — это разность поверхностных натяжений в системе сравнения  $\gamma_0$  и реальной системе  $\gamma$ ,  $\Phi = \gamma_0 - \gamma$  (так называемое *поверхностное давление*). Параметр  $\Phi$  связан с существованием **физической**, а не математической поверхности раздела, как в случае Гиббса.

Теперь можно получить ряд полезных следствий из уравнения (1.70), которые одновременно можно рассматривать как следствия теории, развитой Лопаткиным [8<sup>0</sup>], и теории метода Гиббса.

Поскольку избыточные величины  $U^s$ ,  $n_a^s$ ,  $S^s$  являются экстенсивными и пропорциональны  $A$ , к ним можно применить теорему Эйлера и получить формулу

$$U^s = TS^s + n_a^s \mu_a - \Phi A \quad (1.71)$$

Откуда следуют выражения для избыточных величин:

– свободной энергии Гиббса

$$G^s = n_a^s \mu_a = U^s - TS^s + \Phi A; \quad (1.72)$$

– свободной энергии Гельмгольца

$$F^s = n_a^s \mu_a - \Phi A = U^s - TS^s \quad (1.73)$$

– энтальпии

$$H^s = U^s + \Phi A = TS^s + n_a^s \mu_a \quad (1.74)$$

– энтропии

$$S^s = \frac{U^s + \Phi A - n_a^s \mu_a}{T} \quad (1.75)$$

Представляет интерес получение формул для определения изменений термодинамических функций при переходе молекул адсорбата из объемной фазы на поверхность адсорбента.

Если продифференцировать уравнение (1.73) и приравнять результат к выражению (1.70), получим

$$-Ad\Phi + S^s dT + n_a^s d\mu_a = 0$$

Откуда следует

$$d\mu_a = \frac{S^s}{n_a^s} dT + \frac{A}{n_a^s} d\Phi$$

Если ввести обозначения  $\tilde{S}^s = S^s/m_a^s$  (избыточная энтропия, отнесенная к 1 молю избытка) и  $\Gamma_a = m_a^s/A$  (избыточная адсорбция на единицу поверхности), получим

$$d\mu_a = -\tilde{S}^s dT + \frac{1}{\Gamma_a} d\Phi \quad (1.76)$$

При равновесии адсорбционной фазы с газовой фазой справедливо равенство

$$d\mu_a = d\mu_\Gamma \quad (1.77)$$

где  $\mu_\Gamma$  — химический потенциал адсорбата в газовой фазе. Для газовой фазы можно записать

$$d\mu_\Gamma = -\tilde{S}_\Gamma dT + \tilde{V}_\Gamma dp \quad (1.78)$$

где  $\tilde{S}_\Gamma$  и  $\tilde{V}_\Gamma$  — молярная энтропия и молярный объем адсорбата.

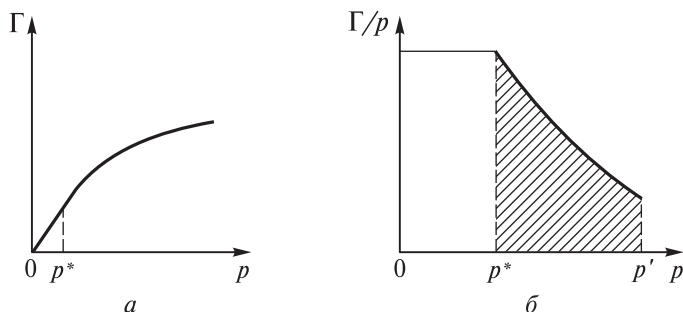
Из уравнения (1.77) следует

$$-\tilde{S}^s dT + \frac{1}{\Gamma_a} d\Phi = -\tilde{S}_\Gamma dT + \tilde{V}_\Gamma dp \quad (1.79)$$

Предполагая, что адсорбат в газовой фазе обладает (при не слишком высоком давлении) свойствами идеального газа, при  $\Phi = \text{const}$  из уравнения (1.79) получаем

$$RT \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\Phi = \tilde{S}_\Gamma - \tilde{S}^s \quad (1.80)$$

Величина  $\Delta S^s = \tilde{S}_\Gamma - \tilde{S}^s$  представляет собой изменение **средне-молярной энтропии** при адсорбции. Эта величина характеризует



**Рис. 1.13.** Экспериментальная изотерма адсорбции (а) и зависимость  $\Gamma/p$  от  $p$  (б)

изменение степени хаотичности движения молекул после перехода из газовой фазы в адсорбированное состояние. Из уравнения (1.80) видно, что величина  $\Delta S^s$  зависит от  $\Phi$ . Покажем, что величина  $\Phi$  в свою очередь зависит от адсорбированного количества  $\Gamma_a$ . Из уравнения (1.79) при  $T = \text{const}$  следует

$$d\Phi = \Gamma_a \tilde{V} dp = \Gamma_a \frac{RT}{p} dp \quad (1.81)$$

При интегрировании выражения (1.81) получаем

$$\Phi = \Phi_{p=0} + RT \int \frac{\Gamma_a}{p} dp \quad (1.82)$$

При  $p \rightarrow 0$  различие между  $\gamma$  и  $\gamma_0$  бесконечно мало и, следовательно,  $\Phi \rightarrow 0$ , поэтому

$$\Phi = RT \int_0^p \frac{\Gamma}{p} dp \quad (1.83)$$

При  $T = \text{const}$  зависимость  $\Gamma_a = f(p)$  представлена экспериментальной изотермой адсорбции, начальный участок которой до  $p = p^*$  обычно определяется уравнением Генри  $\Gamma_a = K_\Gamma p$ , где  $K_\Gamma$  — константа Генри. Тогда (1.83) можно записать в виде

$$\Phi = RT K_\Gamma p^* + RT \int_{p^*}^p \frac{\Gamma}{p} dp \quad (1.83')$$

Интеграл в уравнении (1.83') можно рассчитать численно, если известна экспериментальная изотерма адсорбции (рис. 1.13).

Если зависимость  $\Phi$  от  $p$  экспериментально определена для разных температур, это дает возможность рассчитать численные

значения частных производных в (1.80) и  $\Delta S^s$  для различных значений  $\Phi$  и, следовательно, для различных значений  $\Gamma_a$ .

При делении уравнения (1.74) на  $n_a^s$  получаем мольную энтальпию  $\tilde{H}^s$ :

$$\tilde{H}^s = T\tilde{S}^s + \mu_a \quad \text{и} \quad \mu_a = \tilde{H}^s - T\tilde{S}^s \quad (1.84)$$

Для газовой фазы химический потенциал адсорбата равен

$$\mu_\Gamma = \tilde{H}^s - T\tilde{S}^s \quad (1.85)$$

Используя условие равенства химических потенциалов,  $\mu_a = \mu_\Gamma$ , находим выражение для **среднемольной теплоты адсорбции** (или интегральной теплоты адсорбции, отнесенной к 1 молю):

$$q_{\text{инт}} = \tilde{H}_\Gamma - \tilde{H}^s = T(\tilde{S}_\Gamma - \tilde{S}^s) \quad (1.86)$$

С учетом уравнения (1.80) для среднемольной теплоты адсорбции получаем формулу

$$q_{\text{инт}} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\Phi \quad (1.87)$$

Из формулы (1.87) видно, что среднемольная теплота адсорбции зависит от  $\Phi$  и, следовательно, от адсорбции  $\Gamma_a$ . Среднемольная теплота адсорбции характеризует энергию взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента и молекул адсорбата друг с другом.

Из определений среднемольной теплоты адсорбции и изменения энтропии адсорбции следует, что эти величины не подлежат простому толкованию, поскольку в них входят избыточные величины  $\tilde{H}^s$  и  $\tilde{S}^s$ ; однако именно эти величины можно определить из адсорбционного эксперимента.

Можно доказать (доказательство мы опускаем), что, используя понятие дифференциальной энтропии адсорбции  $\bar{S}^s = (\partial S^s / \partial n_a^s)_{T, A}$ , можно получить следующее выражение для **изостерической теплоты адсорбции**:

$$q_{\text{ст}} = T(\tilde{S}_\Gamma - \bar{S}^s) = RT^2 \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\Gamma_a} \quad (1.88)$$

которая зависит от  $\Gamma_a$  и может быть определена экспериментально, если известны изотермы адсорбции при нескольких температурах.

Зависимость интегральных и дифференциальных величин ( $\Delta S^s$  и  $q_{\text{инт}}$ , а также  $\Delta \bar{S}^s = \tilde{S}_\Gamma - \bar{S}^s$  и  $q_{\text{ст}}$ ) от величины адсорбции описывает изменение силового поля, в которое попадают молекулы адсорбата. Среднемольные величины характеризуют это изменение усредненно.



Данное силовое поле определяется взаимодействиями типа адсорбент–адсорбат и адсорбат–адсорбат, а дифференциальные величины отражают характер изменения этих взаимодействий в зависимости от величины адсорбции не усредненно, а локально.

### 1.3. АДСОРБЦИЯ ИЗ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТОВ (по А. В. КИСЕЛЕВУ)

Данный вариант адсорбции имеет большое практическое значение, поэтому далее приведем его краткое теоретическое описание [7<sup>0</sup>].

На опыте в этом случае измеряется адсорбция Гиббса, которую можно представлять в различных формах: через концентрацию  $C$  [моль/л] или мольную долю  $x_i = n_i/\Sigma n_i$ :

$$\Gamma_i^{(v)} = \frac{(C_i^0 - C_i)V}{m_A S_{уд}} \quad (1.89)$$

$$\Gamma_i^{(n)} = \frac{n^0(x_i^0 - x_i)}{m_a S_{уд}} \quad (1.90)$$

Здесь  $C_i^0$  — начальная концентрация  $i$ -го компонента раствора,  $C_i$  — концентрация после установления адсорбционного равновесия,  $V$  — объем раствора, из которого происходит адсорбция,  $n^0$  — сумма молей в растворе,  $x_i^0$  — мольная доля  $i$ -го компонента в растворе до адсорбции,  $x_i$  — его мольная доля после установления адсорбционного равновесия,  $m_a$  — масса адсорбента,  $S_{уд}$  — удельная площадь поверхности адсорбента.

В адсорбционном слое реализуются следующие взаимодействия: молекул компонентов раствора с поверхностью адсорбента и молекул одинаковых и различных компонентов между собой. Для бинарного раствора это условно представлено на схеме 1.2, где белые и черные овалы — молекулы компонентов, черта между ними означает взаимодействие.

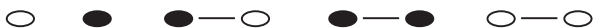


Схема 1.2

Характерной особенностью адсорбции из растворов является взаимное вытеснение компонентов с поверхности по мере изменения состава раствора. В случае бинарного раствора это можно показать, суммируя величины  $\Gamma_1^{(n)}$  и  $\Gamma_2^{(n)}$ :

$$\Gamma_1^{(n)} + \Gamma_2^{(n)} = \frac{n^0 x_1^0 + n^0 x_2^0 - n^0 x_1 - n^0 x_2}{m_A S_{уд}} = \frac{n^0 (x_1^0 + x_2^0) - n^0 (x_1 + x_2)}{m_A S_{уд}} = 0 \quad (1.91)$$

поскольку  $x_1 + x_2 = 1$  и  $x_1^0 + x_2^0 = 1$ .

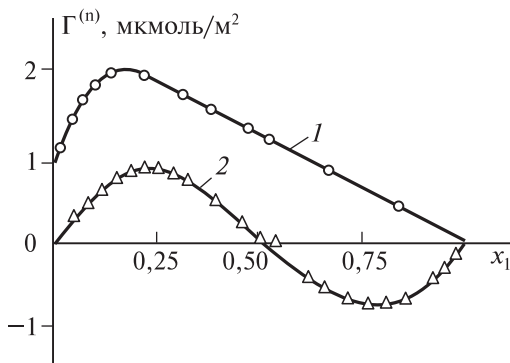
Возможны три формы изотерм гиббсовской адсорбции  $\Gamma^{(n)} = f(x)$ :

а) слабое взаимодействие между молекулами компонентов раствора и более прочная связь компонента 1 с поверхностью адсорбента;

б) сильная связь между молекулами компонентов и слабая связь их с поверхностью адсорбента;

в) слабая связь между компонентами и более прочная связь компонента 2 с поверхностью адсорбента.

На рис. 1.14 показаны соответствующие примеры изотерм адсорбции. Случай а) — толуол в гептане на гидроксिलированном силикагеле, б) — то же на графитированной термической саже (ГТС) при 295 К.



**Рис. 1.14.** Изотермы гиббсовской адсорбции смеси  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ — $\text{H}-\text{C}_7\text{H}_{16}$  при 295 К на гидроксилированном  $\text{SiO}_2$  (1) и на графитированной термической саже (2)

## Адсорбционное равновесие

В случае бинарного раствора условие равновесия при постоянных  $T$  и  $V$  определяется как равенство химических потенциалов компонентов в жидком растворе и в адсорбционном слое

$$\mu_1^a = \mu_1^v \quad \text{и} \quad \mu_2^a = \mu_2^v \quad (1.92)$$

Для компонента 1 выражения для химических потенциалов имеют вид

$$\mu_1^v = \mu_1^{v0} + RT \ln \gamma_1^v C_1 \quad (1.93)$$

$$\mu_1^a = \mu_1^{a0} + RT \ln \gamma_1^a \Gamma_1 \quad (1.93')$$

Из (1.92) и (1.93) получаем выражение для константы адсорбционного равновесия

$$K_{\Gamma,C} = \frac{\Gamma_1 \gamma_1^a}{C_1 \gamma_1^v} = \exp \left[ - \frac{(\mu_1^{a0} - \mu_1^{v0})}{RT} \right] \quad (1.94)$$

В области Генри (при  $C_1 \rightarrow 0$  и  $\Gamma_1 \rightarrow 0$ ) в пределе получаем константу Генри

$$K_{\Gamma,C_1} = \frac{\Gamma_1}{C_1} \quad (1.95)$$

Если реализуется случай а) (кривая 1 на рис. 1.14), то  $\Gamma_1 > 0$  и  $K_{\Gamma,C} > 0$ ; если межмолекулярные взаимодействия в растворе сильнее, чем взаимодействие с поверхностью адсорбента, то  $\Gamma_1 < 0$  и  $K_{\Gamma,C} < 0$  (случай б), кривая 2 на рис. 1.14).

## Модель слоя конечной толщины

В ряде случаев адсорбционный слой можно представить в виде мономолекулярного покрытия (например, молекулы ароматических углеводородов на плоской поверхности или в микропорах цеолитов) и использовать для этой бинарной системы поверхностные концентрации  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  (в мкмоль/м<sup>2</sup>). Если мольная доля компонента 1 в растворе  $x_1$  и отсутствует преимущественная адсорбция одного из компонентов, то в растворе и в адсорбционном слое  $\alpha_1 = (\alpha_1 + \alpha_2)x_1$ ; если же преимущественно адсорбируется

компонент 1, то  $\alpha_1 = (\alpha_1 + \alpha_2)x_1 + \Gamma_1$ . В адсорбционном слое мольная доля равна

$$x_1^s = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \quad (1.96)$$

Экспериментально измеряется только  $\Gamma_1$ , поэтому  $\alpha_1$  следует выразить через  $\Gamma_1$ . Пусть  $\omega_{m1}$  — площадь поверхности, занятая 1 мкмоль компонента 1 в монослое,  $\omega_{m2}$  — то же для второго компонента. Отсюда следует, что

$$\alpha_1 \omega_{m1} + \alpha_2 \omega_{m2} = 1 \text{ (м}^2\text{)} \quad (1.96')$$

Введем обозначения. Пусть  $\beta$  — отношение площадок молекул компонентов 1 и 2,  $\alpha_{m1}$  — предельное число микромолей компонента 1 в плотном монослое.

$$\beta = \frac{\omega_{m1}}{\omega_{m2}} \quad (1.97)$$

$$\alpha_{m1} = \frac{1}{\omega_{m1}} \quad (1.98)$$

Из формул (1.96)–(1.98) после преобразований находим зависимость между  $\alpha_1$  и  $\Gamma_1$ .

$$\alpha_1 = \beta \alpha_{m1} x_1 + \frac{\Gamma_1}{1 + (\beta - 1)x_1} \quad (1.99)$$

В частном случае, когда размеры площадок, занимаемых молекулами, близки, т. е.  $\beta \approx 1$ , уравнение (1.99) упрощается:

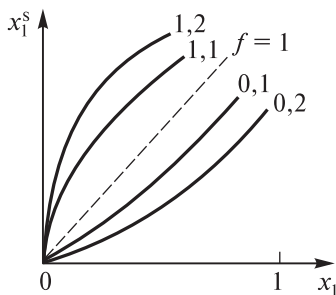
$$\Gamma_1 = \alpha_1 - \alpha_{m1} x_1 \quad (1.100)$$

Введя  $[7^0]$  коэффициент распределения компонентов между раствором и адсорбционной фазой  $f$  (зависит от констант адсорбционного равновесия)

$$f = \frac{x_1^s/x_1}{x_2^s/x_2} \quad (1.101)$$

можно выразить изотерму адсорбции компонента 1 в виде

$$x_1^s = \frac{f x_1}{1 + (f - 1)x_1} \quad (1.102)$$



**Рис. 1.15.** Зависимость мольной доли адсорбата  $x_1^s$  от мольной доли в растворе  $x_1$  при различных значениях  $f$

Коэффициент  $f$  — функция  $x_1^s$  и  $x_1$ . На рис. 1.15 показаны изменения формы изотермы в зависимости от величины  $f$ . При  $f > 1$  преимущественно адсорбируется компонент 1, а при  $f < 1$  — компонент 2; при  $f = 1$  адсорбции не происходит.

Если заменить в (1.96)  $x_1^s$  на формулу (1.102) и использовать формулу (1.99) для  $\alpha_1$ , после преобразования получим выражение для полного содержания компонента 1 в мономолекулярном слое:

$$\alpha_1 = \frac{\beta \alpha_{m1} f x_1}{1 + (\beta f - 1) x_1} \quad (1.103)$$

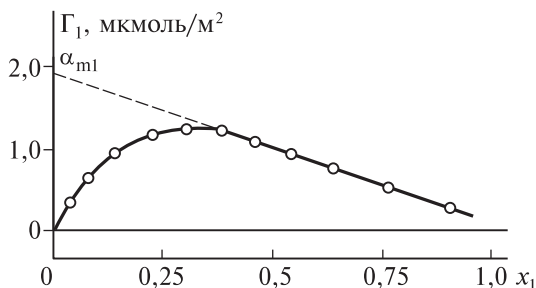
Приравнивая правые части уравнений (1.103) и (1.99), после преобразования получаем **основное уравнение изотермы адсорбции из жидкой фазы** (уравнение Киселева–Павловой):

$$\Gamma_1 = \frac{\beta \alpha_{m1} (f - 1) x_1 (1 - x_1)}{1 + (\beta f - 1) x_1}. \quad (1.104)$$

Вычисление  $\beta$  и  $\alpha_{m1}$  можно выполнить с использованием параметров уравнения Ван дер Ваальса — эффективного объема молекул для обоих компонентов, которые можно найти в справочниках. Поэтому по экспериментальным значениям  $\Gamma_1$  можно найти значения  $\alpha_1$  из уравнений (1.99) и (1.100).

Если компонент 1 адсорбируется со значительным преимуществом по сравнению с компонентом 2 ( $f \gg 1$ ), из уравнения (1.104) получаем

$$\Gamma_1 = \alpha_{m1} (1 - x_1) \quad (1.105)$$



**Рис. 1.16.** Изотерма избыточной адсорбции  $C_6H_6$  из раствора в  $n-C_6H_{14}$  на  $SiO_2$  при 295 К

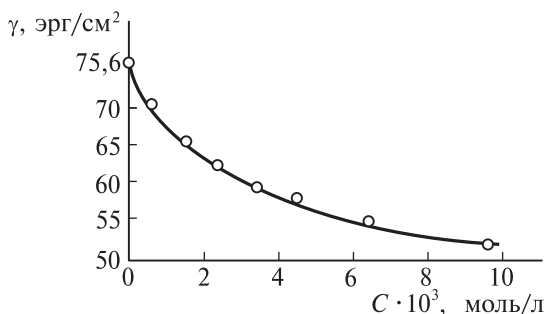
На рис. 1.16 в качестве примера показана изотерма адсорбции бензола из раствора в  $n$ -гексане на силикагеле при 295 К. Уравнение (1.105) описывает правую линейную ветвь изотермы, экстраполяция которой к нулю дает значение  $\alpha_{m1}$  — предельное количество бензола при полном покрытии поверхности.

## 1.4. ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ

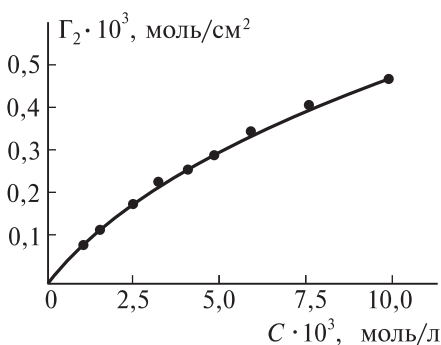
**Пример 1.** Построить изотерму адсорбции  $n$ -гексилового спирта на поверхности воды при 285 К по данным таблицы.

$C$ , моль/л	$\gamma$ , дина/см
0,0	72,64
0,0006	70,34
0,00081	70,14
0,012	68,74
0,0017	66,94
0,0025	64,74
0,0034	63,24
0,0049	59,2
0,00686	56,34
0,0098	53,29

*Решение.* Строим график зависимости поверхностного натяжения  $\gamma$  от концентрации  $C$ .



Проводим графическое дифференцирование этой зависимости. Значения производных  $d\gamma/dC$  подставляем в уравнение (1.23) ( $R = 8,317 \cdot 10^7$  эрг·моль<sup>-1</sup>·град<sup>-1</sup>) и рассчитываем значения  $\Gamma_2$ . Строим изотерму адсорбции гексилового спирта на поверхности воды.



Изотерма адсорбции  $C_6H_{13}OH$  на поверхности воды при 285 К

**Задача 1.** Построить изотерму адсорбции фенола на поверхности воды по приведенным данным (при 293 К).

$C$ , моль/л	0	0,050	0,127	0,268	0,496
$\gamma$ , эрг/см <sup>2</sup>	72,76	67,88	60,10	51,58	44,97

**Пример 2.**

По данным  $\gamma = f(T)$  для  $\text{H}_2\text{O}$  рассчитать  $U_s$  при  $27^\circ\text{C}$ .

$t, ^\circ\text{C}$	20	22	25	28	30
$\gamma$ , дина/см	72,75	72,44	71,97	71,50	71,18

*Решение.* Из адсорбционного уравнения Гиббса (1.12) при делении его на площадь поверхности  $A$  получаем  $d\gamma + S_s dT + \Sigma \Gamma_i d\mu_i = 0$  (1.12'). Для однокомпонентной системы получаем из уравнения (1.12')

$$-d\gamma = S_s dT + \Gamma d\mu$$

здесь  $S_s$  — избыточная энтропия, отнесенная к единице поверхности раздела; при выборе эквимолекулярной поверхности раздела  $\Gamma = 0$ :

$$-d\gamma = S_s^0 dT$$

$$S_s^0 = -d\gamma/dT$$

С другой стороны, из уравнения (1.24) следует, что

$$F_s = \gamma + \mu\Gamma = U_s - TS_s; \quad \gamma = U_s^0 - TS_s; \quad U_s^0 = \gamma - T(d\gamma/dT)$$

$U_s$  — избыточная внутренняя энергия, отнесенная к единице поверхности.

Зависимость поверхностного натяжения от температуры по этим данным линейна,  $d\gamma/dT = 0,21$  эрг/см<sup>2</sup>·град и  $U_s = 9,75$  эрг/см<sup>2</sup>.

**Задача 2.** Рассчитайте  $U_s$  для  $\text{CCl}_4$  при  $90^\circ\text{C}$  по зависимости  $\gamma$  от  $T$ .

$t, ^\circ\text{C}$	20	80	92	140	170	200	225	250
$\gamma$ , дина/см	26	19	16,5	12	10	7,4	4,0	2,52

**Задача 3.** Определите  $U_s$  для анилина при  $15^\circ\text{C}$  по зависимости  $\gamma$  от  $T$ .

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60
$\gamma$ , эрг/см <sup>2</sup>	45,42	44,38	43,30	42,24	41,20	40,10	39,40

**Задача 4.** Определите зависимость изостерической теплоты адсорбции метана  $q_{st}$  на графитированной саже от количества



адсорбированного вещества  $a$  по данным таблицы с использованием выражения (1.40''). Постройте графики изостер и график зависимости  $q_{st} = f(a)$ .

$a$ , моль/г	113 К $p$ , торр	123 К $p$ , торр	133 К $p$ , торр	143 К $p$ , торр
0,0075	0,28	0,90	2,18	5,15
0,015	0,53	1,59	4,08	9,35
0,030	0,87	2,68	7,20	17,35
0,080	2,13	7,90	24,30	64,30

**Задача 5.** Используя зависимость изостерической теплоты адсорбции от количества адсорбата, полученную в задаче 4, найдите зависимость среднемольной теплоты адсорбции от  $a$ . С этой целью представьте выражение (1.36) в виде  $Q = 1/\Gamma \int q_{st} d\Gamma - Q_{исп}$  (где  $Q_{исп} = 8,178$  кДж/моль) и проведите его графическое интегрирование.

**Пример 3.** Определить изменение дифференциальной мольной энтропии при адсорбции метана на ГТС при 143 К относительно жидкого стандартного состояния по данным таблицы из задачи 4.

*Решение.* С этой целью выражение (1.38) перепишем в другой форме:

$$\Delta \bar{S} = -R \ln \left( \frac{p}{p_s} \right) - \frac{q_{st}}{T} + \frac{Q_{исп}}{T}$$

$p_s = 7600$  мм рт. ст. (по данным справочника),  $q_{st} = 3800$  кал/моль,  $R = 1,98$  кал/(моль·град),  $p = 64,3$  мм рт. ст.

$$\Delta \bar{S} = -1,98 \ln(64,3/7600) - 3800/143 + 1956/143 = -3,46 \text{ кал/(моль·град)}$$

Этот результат означает, что в адсорбционном слое подвижность молекул адсорбата понижена по сравнению с поверхностью его жидкости.

**Пример 4.** Определите изменение дифференциальной мольной энтропии при переносе 1 моля адсорбата из равновесной газовой фазы в адсорбционный слой при  $a = 0,080$  моль/г при 143 К.

*Решение.* По данным таблицы из задачи 4 имеем

$$\Delta \bar{S} = -\frac{q_{st}}{T} = -\frac{3800}{143} = -26,58 \text{ кал/(моль·град)} \text{ (э.е.)}$$

**Задача 6.** Используя зависимость  $q_{st} = f(a)$ , по данным задачи 4 постройте график зависимости  $\Delta \bar{S} = -q_{st}/T$  от  $a$  и путем графического интегрирования этой зависимости по  $a$  найдите зависимость среднемольной энтропии от  $a$ .

**Задача 7.** На основании зависимости двумерного давления ксенона от его равновесного давления над поверхностью ртути убедиться, что двумерное давление прямо пропорционально давлению газа и поведение адсорбционного слоя описывается уравнением идеального двумерного газа (1.50) ( $T = 273 \text{ K}$ ).

$\Phi = \gamma_0 - \gamma$ , дина/см	0,80	1,10	1,75	2,75	3,35
$p$ , мм рт. ст.	69	93	146	227	278

**Задача 8.** Изотерма адсорбции аммиака на островковой пленке Au получена в виде зависимости степени заполнения  $\theta$  от давления:

$\theta$	0,15	0,31	0,425	0,5	0,6
$p \cdot 10^4$ , мм рт. ст.	1,03	1,64	3,16	3,71	6,49

Покажите, что данная изотерма (при 274 K) может быть описана уравнением Хилла–де-Бура (1.58), постройте ее в линейных координатах (1.58''); определите константы  $K_1$  и  $K_2$ . Сравните экспериментальное значение  $K_2$  с рассчитанным теоретически по формуле (1.58'), равным 4,39.

**Задача 9.** Используя данные изотермы адсорбции этана на ГТС при  $-85^\circ \text{C}$ , найдите зависимость параметра интенсивности  $\Phi (= \gamma_0 - \gamma)$  («двумерного давления») от равновесного давления. С этой целью используйте формулу (1.83') и графическое интегрирование.

$\theta$	0,05	0,12	0,25	0,375	0,5	0,63
$p$ , мм рт. ст.	1,0	3,0	4,4	5,7	7,2	10,0

## 1.5. ВОПРОСЫ

1. Определите понятие «адсорбция по Гиббсу».
2. Определите понятие «поверхностное натяжение» и дайте объяснение физического смысла этого понятия.
3. Почему адсорбционное уравнение Гиббса имеет универсальный характер и не зависит от индивидуальности контактирующих фаз?
4. При каких условиях можно считать, что поверхностное натяжение совпадает с избыточной свободной энергией единицы поверхности?
5. Почему формы изотерм различны для различных систем?
6. В каких случаях адсорбция по Гиббсу совпадает с полным содержанием адсорбата в адсорбционном слое?
7. В чем заключается различие среднемольных и дифференциальных мольных величин?
8. Чем отличается описание адсорбции на твердых адсорбентах по Тикоди–Лопаткину–Вернову от метода Гиббса?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Курс физической химии / под ред. Я. И. Герасимова. Том 1. — М.: Госхимиздат, 1964.
2. Ягодовский В. Д. Статистическая термодинамика в физической химии. 2-е изд. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005.
3. Ссылки 1<sup>0</sup>–8<sup>0</sup> см. в списке литературы в конце книги.

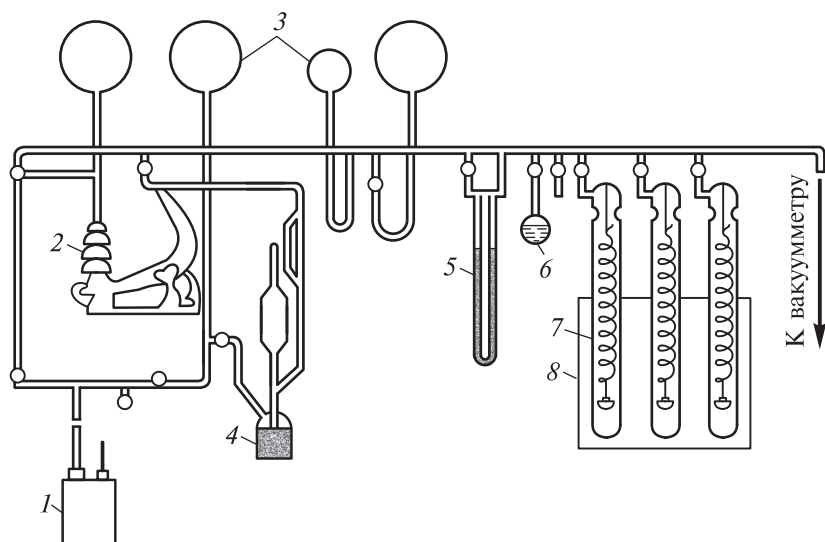
## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ

В предыдущей главе было установлено, что для получения термодинамических характеристик системы твердый адсорбент–адсорбционная фаза–газовая фаза необходимо использовать изотермы равновесной адсорбции, измеренные при нескольких температурах. В данной главе мы опишем в общих чертах основные методы этих измерений, кратко рассмотрим методы определения адсорбции из растворов на твердых адсорбентах. Подробное описание экспериментальных методов определения изотерм адсорбции приведено в монографиях [1, 6<sup>0</sup>].

### 2.1. ВЕСОВОЙ МЕТОД

Сущность метода заключается в том, что количество адсорбированного газа определяется по увеличению массы адсорбента после установления адсорбционного равновесия, которое измеряется при различных равновесных давлениях адсорбата. Схема установки для определения изотерм адсорбции показана на рис. 2.1.

Вакуумная установка содержит весы Мак-Бена — кварцевую спиральную пружину, верхний конец которой закреплен на неподвижном крючке ампулы, а на нижнем свободном конце пружины прикреплена чашечка с навеской адсорбента. После откачки и прогрева адсорбента регистрируют положение чашечки с помощью катетометра (оптического прибора), после впуска определенной порции адсорбата и установления адсорбционного равновесия одновременно регистрируют новое положение чашечки и измеряют давление адсорбата с помощью манометра Мак-Леода (4) или U-образного манометра, снабженного отсчетным микроскопом (5). Указанные измерения повторяют с новыми порциями адсорбата. Количество адсорбированного газа рассчитывают по данным предварительной калибровки весов Мак-Бена.



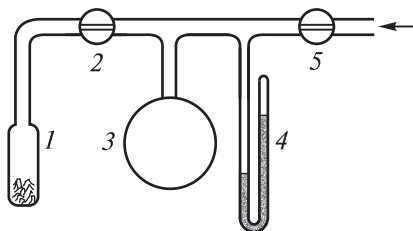
**Рис. 2.1.** Схема установки для измерения адсорбции весовым методом [6<sup>0</sup>]: 1 — форвакуумный насос, 2 — диффузионный вакуумный насос, 3 — баллоны с газообразным адсорбентом, 4 — манометр Мак-Леода, 5 — U-образный манометр, 6 — ампула с жидким адсорбентом, 7 — весы Мак-Бена (предварительная откачка до остаточного давления  $10^{-6}$  мм рт. ст.), 8 — термостат

## 2.2. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД

Принципиальная схема установки показана на рис. 2.2.

Предварительно после откачки установки определяют объемы 1 и 3 с помощью неадсорбирующегося на стенках сосуда гелия. После нагревания адсорбента и одновременной откачки всей установки закрывают кран на объем 1, а в объем 3 через кран 5 впускают адсорбат до давления  $p$ , которое измеряют манометром 4. Число молей адсорбата в объеме 3 равно  $n_0 = p_0 V_3 / RT$ . Далее открывают кран 2 между объемами  $V_1$  и  $V_3$  (при закрытом кране 5) и после установления равновесия измеряют давление  $p$ . Для этого случая число молей в газовой фазе  $n = p(V_3 + V_1) / RT$ . Число молей адсорбированного газа равно

$$n_a = n_0 - n = \frac{p_0 V_3}{RT} - \frac{p(V_3 + V_1)}{RT} \quad (2.1)$$



**Рис. 2.2.** Схема установки для исследования адсорбции объемным методом: 1 — емкость с адсорбентом, 3 — емкость с газообразным адсорбатом, 2 и 5 — краны, 4 — манометр

Весовой и объемный методы используют для определения изотерм адсорбции на тех адсорбентах, удельная поверхность которых достаточно большая (от нескольких единиц до сотен  $\text{м}^2/\text{г}$ ), в том числе и практически важных пористых адсорбентов.

В случае малой поверхности,  $\leq 1 \text{ м}^2/\text{г}$  (пленки металла, фольга), используется вариант объемного метода — *натекание через капилляр* [2, 3]. Из большого объема (5–10 л) через капилляр малого диаметра ( $\sim 0,1 \text{ мм}$ ) в ячейку с адсорбентом подается газ. В этих условиях скорость натекания вещества описывается уравнением Кнудсена

$$W = \frac{\beta(p_2 - p_1)}{2l(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (2.2)$$

где  $\beta = 16a^3/3$ ,  $a$  — радиус капилляра,  $l$  — длина капилляра,  $M$  — молекулярная масса газа,  $p_2$  и  $p_1$  — давление на концах капилляра. Если  $p_2 \gg p_1$ , скорость натекания пропорциональна давлению  $p_2$  в колбе и постоянна за время натекания. Калибровка капилляра проводится по натеканию Ar (или He), адсорбцией которого можно пренебречь. Из линейной зависимости давления аргона от времени можно определить скорость его натекания. При  $p_1 \ll p_2$  для скорости исследуемого газа  $W_x$  из формулы (2.2) следует, что

$$W_x = W_{\text{Ar}} \left( \frac{M_{\text{Ar}}}{M_x} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

где  $W_{\text{Ar}}$  — скорость натекания аргона. Условия натекания подбираются так, чтобы при выбранном значении скорости натекания успевало устанавливаться состояние равновесия (обычно  $W_x \sim 10^{16}$  молекул/мин). Количество адсорбированных молекул в момент  $t$  рассчитывают по формуле

$$N_a = W_x t - N \quad (2.4)$$

Здесь  $N$  — число молекул в газовой фазе к моменту  $t$ ;  $N$  рассчитывают по равновесному давлению, регистрируемому калиброванным манометром Пирани (трубка, в концы которой впаяна вольфрамовая нить в натянутом состоянии толщиной  $\sim 10$  мкм) или калиброванным термопарным манометром заводского производства (марка ПМТ-2 или ЛТ-2), соединенным с измерительным прибором. Число молекул  $N$  в газовой фазе находят по формуле (с учетом тепловой эффузии):

$$N = \frac{p_1 N_A (V_1/T_1 + P' V_k/T_k)}{R_{760}} \quad (2.5)$$

$p_1$  — измеряемое давление (в мм рт.ст.),  $V_1$  — объем (л) рабочей части с манометром и ее температура  $T_1$ ;  $T_k$ ,  $V_k$  — температура и объем ячейки с адсорбентом; коэффициент эффузии  $P' \approx (T_k/T_1)^{1/2}$ ;  $R$  — газовая постоянная,  $N_A$  — число Авогадро. Диапазон измеряемых давлений  $p_1 \sim 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст. Весовой и объемный методы — это статические методы определения изотерм адсорбции.

### 2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ИЗ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Это динамический метод, основанный на теории равновесной хроматографии [1]. Порцию исследуемого газа в смеси с гелием или другим неадсорбирующимся газом пропускают через колонку, заполненную адсорбентом. Через некоторое время детектор, установленный на выходе колонки, зарегистрирует увеличение, а затем уменьшение концентрации адсорбата, т.е. хроматографический пик. Рассмотрим, как связана форма пика и форма изотермы адсорбции.  $C_a = f(C)$ ; здесь  $C_a$  — концентрация вещества в адсорбционном слое,  $C$  — концентрация в газовой фазе. В соответствии с теорией, линейная скорость перемещения вещества  $C$  в газовой фазе  $V_c$  равна

$$V_c = \frac{w}{(v + v_a) dC_a/dC} \quad (2.6)$$

где  $w$  — объемная скорость газового потока,  $v$  — объем газовой фазы на единицу длины колонки,  $v_a$  — объем адсорбционного слоя на единицу длины колонки. Скорость газа зависит от формы изотермы, которая определяется производной  $dC_a/dC$  в (2.6). Поэтому, если изотермы линейны (уравнение Генри), то производные постоянны, т.е. вдоль колонки концентрация адсорбата (в общем случае

концентрации всех адсорбирующихся веществ) изменяется с постоянной скоростью  $V_c$  и детектор регистрирует симметричные пики (рис. 2.3, *а*). Если изотерма адсорбции отклоняется от закона Генри, производная  $dC_a/dC$  изменяется с изменением концентрации  $C$ . Если значение производной уменьшается с ростом концентрации  $C$ , изотерма имеет выпуклую форму относительно оси адсорбции (большие концентрации перемещаются с большей скоростью, чем малые, и поэтому передняя граница пика острая пологая) (рис. 2.3, *б*). Если же производная возрастет с увеличением концентрации, пик имеет другую форму (пологий в начале и острый в конце) — изотерма вогнута к оси адсорбции (рис. 2.3, *в*). Из уравнения (2.6) следует зависимость между изотермой адсорбции и исправленным удерживаемым объемом  $V_R$  — объемом газа-носителя, прошедшего через колонку за исправленное время удерживания  $t_R = t_c - t_0$ , которое равно разности между временами выхода адсорбата и газа-носителя:

$$V_R = V_a(dC_a/dC) \quad (2.7)$$

где  $V_a$  — объем адсорбционного слоя. После разделения переменных и интегрирования уравнения (2.7) можно выразить  $C_a$  и рассчитать количество адсорбированного вещества  $a$  [мкмоль/г] на единицу массы адсорбента  $g$

$$a = \frac{1}{g} \int V_R dC \quad (2.8)$$

Для построения изотермы надо определить концентрацию  $C$  (или равновесное давление  $p = CRT$ ), которая пропорциональна отклонению пера самописца  $h$  (высота пика)

$$C = Kh \quad (2.9)$$

Можно показать, что

$$K = \frac{mq}{S_{\text{пика}} w} \quad (2.10)$$

Здесь  $m$  — масса введенной пробы адсорбата в калибровочном опыте,  $q$  — скорость движения диаграммной ленты,  $S_{\text{пика}}$  — площадь пика адсорбата в этом опыте. При калибровке вводят разные количества проб, измеряют площади пиков и находят усредненное значение  $K$ . Для определения величины адсорбции  $a$  в уравнение (2.8) вводят  $dC = Kdh$  и  $V_R = w(t_c - t_0) = w(l_h - l_0)/q$ , где  $(l_h - l_0)$  — расстояние на диаграммной ленте самописца от момента выхода газа-носителя

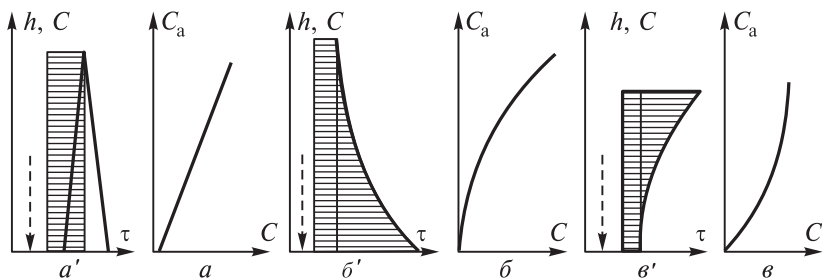


до момента выхода газа с концентрацией адсорбата  $C$ , которой соответствует отклонение пера самописца. В результате получаем выражения для  $a$  и  $p$ :

$$a = \frac{K_w}{gq} \int_0^h (l_h - l_0) dh \quad (2.11)$$

$$p = \frac{mqh}{S_{\text{пика}} w} RT \quad (2.11')$$

Площади заштрихованных областей на рис. 2.3 дают значения интеграла в уравнении (2.11), а величины  $h_1$ ,  $h_2$  и т. д. пропорциональны концентрациям  $C$ , откуда и рассчитывается изотерма адсорбции.



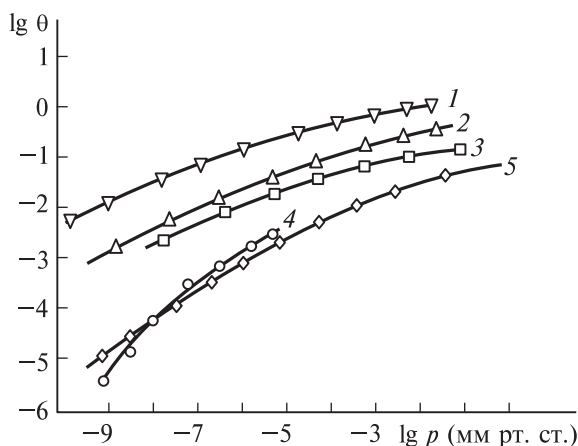
**Рис. 2.3.** Расчет изотерм адсорбции по хроматографическим пикам:  $a'$ ,  $b'$ ,  $v'$  — хроматографические пики и их графическое интегрирование;  $a$ ,  $b$ ,  $v$  — изотермы адсорбции (штриховой стрелкой отмечен момент впуска пробы)

Современные хроматографы снабжены компьютерами, которые производят вычисления площадей пиков; их значения и соответствующие концентрации выводятся на печать.

## 2.4. ИЗОТЕРМЫ АДсорбции ПРИ ДАВЛЕНИЯХ $< 10^{-4}$ мм рт. ст.

Описанные выше методы развивались с 30-х г. XX в. С середины 1950-х гг. были разработаны экспериментальные методы получения сверхвысокого вакуума с остаточным давлением  $10^{-10}$ – $10^{-15}$  мм рт. ст. В таких условиях оказалось возможным

получить атомарно чистую поверхность адсорбента, практически не содержащую примесей посторонних веществ [4, 5]. В качестве адсорбентов использовали тугоплавкие материалы (W, Zr, активированный уголь, пористое стекло), которые подвергались предварительной термообработке в сверхвысоком вакууме. В качестве адсорбатов — тщательно очищенные благородные (инертные) газы (Ar, Kr, Xe, Ne), а также  $N_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $H_2$ . Интересно отметить, что изотермы физической адсорбции часто не соответствовали изотерме Генри, как это видно из рис. 2.4, на котором приведены изотермы обратимой адсорбции аргона, ксенона и криптона на цирконии, а также азота и аргона на стекле пирекс [6–8].



**Рис. 2.4.** Изотермы адсорбции аргона, криптона, ксенона и азота на цирконии и стекле пирекс при 77,4 К. 1 — Xe/Zr [6], 2 — Kr/Zr [6], 3 —  $N_2$ /пирекс [8], 4 — Ar/пирекс [7], 5 — Ar/Zr [6]

Результаты, представленные на рис. 2.4, впервые были получены более 50 лет тому назад, в настоящее время предварительная обработка адсорбентов в сверхвысоком вакууме — обычная процедура. В современных исследованиях, как правило, изотермы адсорбции не определяют, а состояние адсорбционных слоев изучают физическими методами, например методом ИК-спектроскопии (в качестве примера можно привести описание адсорбции изопропилового спирта на грани (111) монокристалла никеля [9]).

Сложная техника получения сверхвысокого вакуума и измерения соответствующего остаточного давления описана в специальной литературе [10].

## 2.5. ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ НА ТВЕРДОМ АДсорБЕНТЕ ИЗ ЖИДКОГО РАСТВОРА

Предварительно готовят серию бинарных растворов, один из компонентов этих растворов — адсорбат; изучаемый ряд соответствует широкому диапазону концентраций адсорбата  $C_{0i}$ . Одинаковые навески адсорбента после предварительной подготовки (например, сушки) помещают в колбы малого объема, снабженные притертыми пробками; в колбы добавляют одинаковые объемы каждого из растворов (например, 25 мл). Помещают все колбы в термостатированную емкость и выдерживают при заданной температуре, после установления адсорбционного равновесия (обычно через 2–3 сут) отбирают из каждой колбы пробу для определения равновесной концентрации адсорбата  $C_i$ . Рассчитывают гиббсовскую адсорбцию  $\Gamma^{(v)}$  по формуле (1.89). Концентрации  $C_{0i}$  и  $C_i$  определяют любым удобным методом: по оптической плотности раствора на заданной длине волны после предварительной калибровки спектрофотометра по изучаемому адсорбату, интерферометрическим методом или обычным химическим анализом (объемным или весовым), если он дает достаточно точные результаты. График зависимости  $\Gamma^{(v)}$  от  $C_i$  (1.89) — это изотерма адсорбции, которую можно представить в других координатах. Подробное описание методики изучения адсорбции из жидкости можно найти в монографии [1].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии / под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга. — М.: Изд-во МГУ, 1972.
2. Кавтарадзе Н. Н. Адсорбция водорода на конденсированных слоях металла. Дисс. канд. хим. наук. — ИФХ АН СССР, 1956.
3. Ягдовский В. Д. // Докл. АН СССР, 1958, т. 122, № 3, с. 437.
4. Alpert D. // Handbuch der Physik. 1958, Bd. 12, S. 609.
5. Redhead P. A., Hobson J. P., Kornelsen E. V. // Advan. Electron. Electron Phys. 1962, V. 17, p. 323.
6. Hobson J. P., Armstrong R. A. // J. Phys. Chem., 1963, V. 67, p. 2000.
7. Hansen N. // Vakuum-Tech., 1969, V. 3, p. 70.
8. Ricca F., Medana R. // Ric. Sci., 1964, V. 4, p. 617.
9. Shorthaus L. J., Roberts A. J., Raval R. // Surf. Sci., 2001, V. 480, p. 37.
10. Тренделенбург Э. Сверхвысокий вакуум. — М.: Мир, 1966.

## АДСОРБЦИОННЫЕ СИЛЫ ПРИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

При физической адсорбции силы взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом имеют ту же природу, что и силы межмолекулярного взаимодействия в газах и жидкостях; они имеют электростатическое происхождение. Энергию взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбентом (адсорбционный потенциал) можно представить в виде суммы потенциалов парного взаимодействия  $\varphi(r_i)$  со всеми атомами адсорбента

$$\Phi = \sum \varphi(r_i) \quad (3.1)$$

Для расчета энергии адсорбции необходимо определить потенциал парного взаимодействия в явном виде.

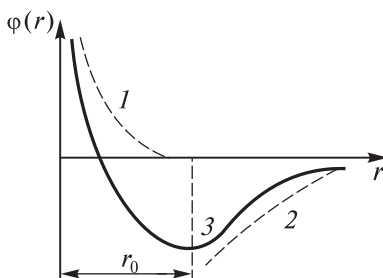
Из экспериментальных данных следует, что энергия взаимодействия между двумя молекулами зависит от расстояния  $r$ . При больших расстояниях она изменяется по закону  $\sim 1/r^6$  и описывает силу притяжения, а на малых расстояниях преобладают силы отталкивания — энергия изменяется по закону  $\sim 1/r^n$ , где  $n = 9 - 15$ . На рис. 3.1 левая ветвь (1) — потенциал сил отталкивания, а правая (2) — потенциал сил притяжения. Кривая (3) — результирующая потенциальная кривая, минимум которой при  $r = r_0$  соответствует состоянию равновесия сил притяжения и отталкивания.

Взаимодействия  $\varphi(r)$  можно классифицировать следующим образом.

1. Кулоновское электростатическое притяжение между диполями, квадрупольными и ионами, а также между двумя диполями.

2. Взаимодействие за счет электростатической поляризации молекул ионами или диполями.

3. Дисперсионные силы притяжения (силы Ван дер Ваальса), которые вносят основной вклад (до  $\sim 70\%$ ) в общую энергию притяжения.



**Рис. 3.1.** Зависимость потенциала парного взаимодействия от расстояния между молекулами

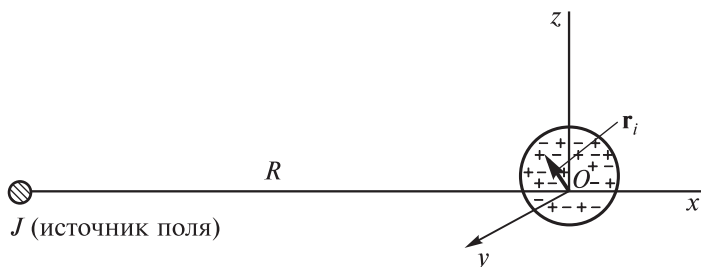
4. Силы отталкивания, которые преобладают на малых расстояниях между частицами.

### 3.1. СИЛЫ ПРИТЯЖЕНИЯ

#### 3.1.1. Электронейтральная система зарядов во внешнем поле

Рассмотрим электронейтральную систему зарядов во внешнем электрическом поле  $E$  (рис. 3.2). Если расстояния между зарядами малы по сравнению с расстоянием  $R$  до источника поля, потенциал поля в пределах системы изменяется мало и его можно разложить в ряд Тейлора в некоторой произвольной точке  $O$  внутри системы, с которой совмещено начало координат.

Пусть в этой точке напряженность поля  $E_0$ , положение каждого заряда  $e_i$  определяется координатами  $x_i, y_i, z_i$ . Тогда в точке  $i$ -го



**Рис. 3.2.** Электронейтральная система зарядов во внешнем поле

заряда потенциал равен

$$\Phi(r_i) = \Phi(0) + x_i(\partial\Phi/\partial x)_0 + y_i(\partial\Phi/\partial y)_0 + z_i(\partial\Phi/\partial z)_0 + 1/2x_i^2(\partial^2\Phi/\partial x^2)_0 + \dots + y_iz_i(\partial^2\Phi/\partial y\partial z)_0 + \dots \quad (3.2)$$

(Напомним, что смешанные производные не зависят от порядка дифференцирования.) В соответствии с законами электростатики,  $\Phi$  и  $E$  связаны следующим образом:

$$E = -\text{grad}\Phi = -[(\partial\Phi/\partial x)_0\mathbf{i} + (\partial\Phi/\partial y)_0\mathbf{j} + (\partial\Phi/\partial z)_0\mathbf{k}] \quad (3.3)$$

где  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  — единичные векторы, а частные производные (в скобках) — компоненты вектора напряженности. Отсюда следует, что в выражение (3.2) входит скалярное произведение

$$-(\mathbf{E}_0, \mathbf{r}_i) = -(x_iE_{0x} + y_iE_{0y} + z_iE_{0z}) = [(\partial\Phi/\partial x)_0x_i + (\partial\Phi/\partial y)_0y_i + (\partial\Phi/\partial z)_0z_i]$$

Энергия  $i$ -го заряда в точке с потенциалом  $\Phi(r_i)$  равна  $e_i\Phi(r_i)$ , а полную энергию системы можно представить в виде

$$\bar{\varphi} = \sum e_i\Phi(r_i) = \Phi_0\sum e_i - (E_0\sum e_iri) + 1/2(\partial^2\Phi/\partial x^2)_0\sum e_ix_i^2 + \dots + (\partial^2\Phi/\partial y\partial z)_0\sum e_iy_iz_i + \dots \quad (3.4)$$

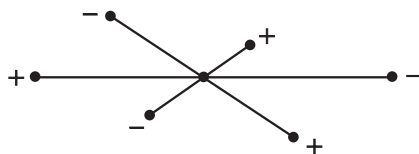
Система электронейтральна,  $\sum e_i = 0$ . Величина  $\boldsymbol{\mu} = \sum e_i\mathbf{r}_i$  называется **обобщенным дипольным моментом**.

Совокупность коэффициентов при вторых производных образует квадратную матрицу 3-го порядка (тензор), которую можно записать в виде

$$\begin{vmatrix} \sum e_ix_i^2 & \sum e_iy_ix_i & \sum e_iz_ix_i \\ \sum e_iy_ix_i & \sum e_iy_i^2 & \sum e_iz_iy_i \\ \sum e_ix_iz_i & \sum e_iy_iz_i & \sum e_iz_i^2 \end{vmatrix}$$

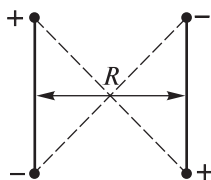
Элементы матрицы выше и ниже главной диагонали одинаковые, только шесть элементов различны. Набор этих шести величин называется **квадрупольным моментом**. Квадрупольный момент характеризует пространственное распределение электрического заряда в системе. Путем выбора системы координат недиагональные элементы матрицы можно обратить в нуль.

Диполь, а также система, обладающая центральной симметрией (рис. 3.3), не имеют квадрупольного момента, поскольку координатам  $x_i, y_i, z_i$  одного заряда соответствуют координаты  $-x_i, -y_i, -z_i$  заряда противоположного знака.



**Рис. 3.3.** Центально симметричное распределение зарядов

Система из четырех зарядов (схема 3.1) обладает квадрупольным моментом, а ее дипольный момент равен нулю.

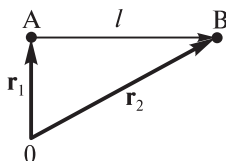


**Схема 3.1**

Квадрупольным моментом обладают молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ .

### 3.1.2. Кулоновское притяжение между диполем и ионом и между двумя диполями

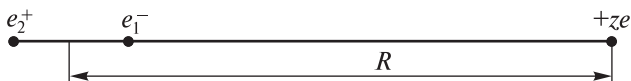
Дипольный момент системы из двух одинаковых по величине, но различных по знаку зарядов можно записать в виде  $\mu = -e\mathbf{r}_1 + e\mathbf{r}_2$ . Диполь АВ представлен на схеме 3.2.



**Схема 3.2**

Если начало координат в точке А, то  $r_1 = 0$  и  $r_2 = l$ . Тогда абсолютное значение дипольного момента равно произведению  $el$ .

Рассмотрим случай, когда диполь и положительный ион с зарядом  $+ze$  лежат на одной прямой (схема 3.3).



**Схема 3.3**

Из закона Кулона следует, что для данной системы зарядов потенциальная энергия равна

$$\varphi = -\frac{e_1ze}{R - (l/2)} + \frac{e_2ze}{R + (l/2)} \quad (3.5)$$

Если ограничиться случаем, когда расстояние  $R$  от центра диполя до иона существенно больше, чем длина диполя ( $R \gg l$ ), точное выражение (3.5) можно разложить в ряд и ограничиться двумя первыми членами разложения. Представим  $\varphi$  в виде

$$\varphi = -\frac{eze}{R} \left[ -\frac{1}{1 - l/(2R)} + \frac{1}{1 + l/(2R)} \right] \quad (3.6)$$

Поскольку  $\alpha = l/(2R) \ll 1$ , слагаемые в скобках представим в виде рядов

$$1/(1 - \alpha) = 1 + \alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots \quad (\text{сумма членов геометрической прогрессии})$$

$$1/(1 + \alpha) = 1 - \alpha + \alpha^2 - \alpha^3 + \dots$$

После подстановки этих рядов в соотношение (3.6) получаем

$$\varphi = -\frac{elZe}{R^2} - \frac{elZe}{R^4}$$

Эта формула тем точнее, чем больше  $R$ , и не применима при малых  $R$ . В случае достаточно малых  $1/R$  можно ограничиться первым членом и выразить потенциальную энергию притяжения  $\varphi$  через дипольный момент:

$$\varphi = -\frac{\mu Ze}{R^2} \quad (3.7)$$

Рассмотрим случай произвольной ориентации диполя относительно оси, проходящей через заряд и центр диполя, как показано на схеме 3.4.



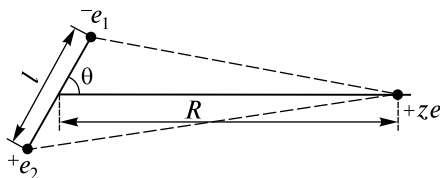


Схема 3.4

Из схемы 3.4 видно, что кулоновская энергия притяжения между зарядами  $e_1$  и  $ze$  равна  $-e_1ze\{[R - (1/2)l \cos \theta]^2 + (1/2)^2[l \sin \theta]^2\}^{-1/2}$ , а кулоновская энергия отталкивания  $e_2ze\{[(R + (1/2)l \cos \theta)^2 + (1/2)^2[l \sin \theta]^2\}^{-1/2}$ . Отсюда следует выражение для полной энергии притяжения

$$\varphi = -e_1ze\{[(R - (1/2)l \cos \theta)^2 + (1/2)^2[l \sin \theta]^2\}^{-1/2} + e_2ze\{[(R + (1/2)l \cos \theta)^2 + (1/2)^2[l \sin \theta]^2\}^{-1/2} \quad (3.8)$$

Выражение (3.8) можно упростить, если принять во внимание, что  $(1/2)^2 l^2 \cos^2 \theta \ll R$ ; при  $e_1 = e_2 = e$  получим

$$\varphi = \frac{eze}{R} \left[ -\frac{1}{(1 - (l/R) \cos \theta)^{1/2}} + \frac{1}{(1 + (l/R) \cos \theta)^{1/2}} \right] \quad (3.8')$$

Если обозначить  $\alpha = 1/2 (l/R) \cos \theta$  и представить дроби в (3.8') в виде разложения в ряды

$$\frac{1}{(1 + \alpha)^{1/2}} = 1 - \frac{1}{2} \alpha + \frac{3}{8} \alpha^2 - \frac{5}{16} \alpha^3$$

$$\frac{1}{(1 - \alpha)^{1/2}} = 1 + \frac{1}{2} \alpha + \frac{3}{8} \alpha^2 + \frac{5}{16} \alpha^3$$

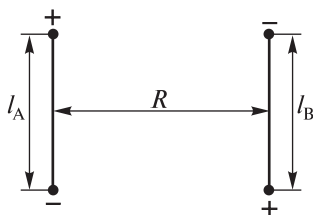
после подстановки этих разложений в уравнение (3.8) получаем для  $\varphi$ :

$$\varphi = -eze \left[ \frac{l}{R^2} \cos \theta + \frac{5}{8} \frac{l^3}{R^4} \cos^3 \theta \right]$$

Для больших расстояний между зарядом и диполем вторым слагаемым в скобках можно пренебречь. Тогда получаем выражение энергии притяжения через дипольный момент

$$\varphi = -\frac{ez\mu}{R^2} \cdot \cos \theta \quad (3.8'')$$

Рассмотрим взаимодействие двух одинаковых параллельных диполей ( $l_A = l_B = l$ ) (схема 3.5).



**Схема 3.5**

Для этого случая энергия кулоновского взаимодействия равна

$$\varphi = -\frac{2e^2}{R} + \frac{2e^2}{(R^2 + l^2)^{1/2}} = 2e^2 \left[ -\frac{1}{R} + \frac{1}{R\{1 + (l^2/R^2)\}^{1/2}} \right] \quad (3.9)$$

После разложения дроби в (3.9) по аналогии с дробями в (3.8') находим, что

$$\varphi = -\frac{e^2 l^2}{R^3} + \frac{3}{4} \frac{e^2 l^4}{R^5} \quad (3.9')$$

При больших расстояниях  $R$  между диполями можно ограничиться первым членом, тогда для энергии притяжения получаем

$$\varphi = -\frac{e^2 l^2}{R^3} = -\frac{\mu^2}{R^3} \quad (3.10)$$

Если взаимодействующие диполи неодинаковы, можно показать, что

$$\varphi = -\frac{\mu_A \mu_B}{R^3} \quad (3.11)$$

Теперь рассмотрим случай, когда одинаковые диполи лежат на одной прямой (схема 3.6). Энергия взаимодействия равна

$$\varphi = \frac{2e^2}{R} - \frac{e^2}{R+l} - \frac{e^2}{R-l} \quad (3.12)$$

Здесь первый член учитывает отталкивание зарядов, а второй и третий — притяжение.

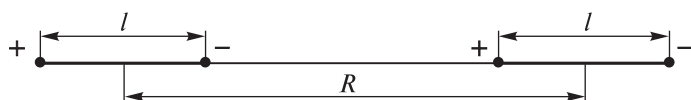


Схема 3.6

Представим дроби в выражении (3.12) в виде рядов, получим

$$\begin{aligned}
 \varphi &= + \frac{e^2}{R} \left[ 2 - \frac{1}{1+l/R} - \frac{1}{1-l/R} \right] = \\
 &= \frac{e^2}{R} \left[ 2 - \left( 1 - \frac{l}{R} + \frac{l^2}{R^2} - \frac{l^3}{R^3} + \frac{l^4}{R^4} - \dots \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \left( 1 + \frac{l}{R} + \frac{l^2}{R^2} + \frac{l^3}{R^3} + \frac{l^4}{R^4} + \dots \right) \right] = \\
 &= - \frac{2e^2 l^2}{R^3} - \frac{2e^2 l^4}{R^5}
 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Для большого расстояния между диполями

$$\varphi = - \frac{2e^2 l^2}{R^3} = - \frac{2\mu^2}{R^3} \quad (3.14)$$

а для неодинаковых диполей

$$\varphi = - \frac{2\mu_A \mu_B}{R^3} \quad (3.15)$$

В более общем случае произвольно ориентированных диполей А и В, когда диполи неподвижны, потенциал парного взаимодействия зависит от углов, характеризующих их взаимную ориентацию. На рис. 3.4 центры диполей  $O$  и  $O'$  помещены на ось  $z$  на расстоянии  $R$  друг от друга, направления векторов диполей от отрицательного

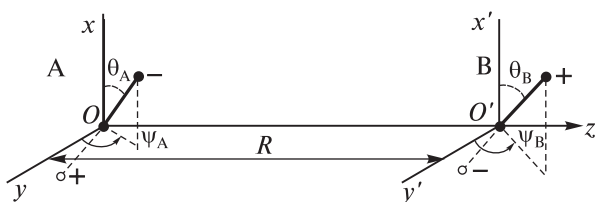


Рис. 3.4. Взаимодействие произвольно ориентированных диполей

к положительному полюсу. Результирующий потенциал парного взаимодействия равен сумме проекций потенциалов на оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$ :

$$\varphi = \varphi_x + \varphi_y + \varphi_z \quad (3.16)$$

Принимая во внимание выражение (3.15), для составляющих в уравнении (3.16) получаем

$$\varphi_x = -\frac{2(\mu_{xA}\mu_{xB})}{R^3}; \quad \varphi_y = -\frac{2(\mu_{yA}\mu_{yB})}{R^3}; \quad \varphi_z = -\frac{2(\mu_{zA}\mu_{zB})}{R^3} \quad (3.16')$$

Перейдя к сферическим координатам, из уравнений (3.16) и (3.16') можно выразить потенциал парного взаимодействия следующим образом:

$$\varphi = \frac{\mu_A \mu_B}{R^3} [2 \cos \theta_A \cos \theta_B - \sin \theta_A \sin \theta_B \cos(\psi_A - \psi_B)] \quad (3.17)$$

Как влияет температура на величину потенциала парного взаимодействия диполя и иона? С учетом изменения ориентации диполей получаем

$$\varphi = -\frac{1}{3} \frac{e^2 \mu^2}{R^4 kT} \quad (3.18)$$

Видно, что с повышением температуры из-за хаотичного движения все ориентации становятся равновероятными и потенциал стремится к нулю. Влияние температуры на энергию взаимодействия между двумя диполями можно выразить следующей формулой:

$$\varphi = -\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{kTR^6} \quad (3.19)$$

В данном случае потенциал парного взаимодействия также стремится к нулю с повышением температуры [1].

### 3.1.3. Индукционное взаимодействие

Внешнее электрическое поле (например, создаваемое ионом) при действии на молекулу, которая может не обладать дипольным моментом, вызывает перераспределение заряда в молекуле и наводит дипольный момент. В общем случае поле анизотропно, и направление индуцированного дипольного момента не совпадает с направлением напряженности поля, как это видно из схемы 3.7.

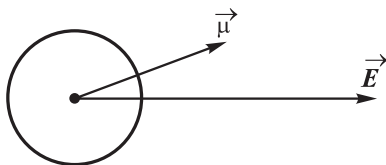


Схема 3.7

Дипольный момент равен произведению тензора поляризуемости молекулы  $\alpha$  на вектор напряженности поля с составляющими  $E_{11}$ ,  $E_{21}$  и  $E_{31}$ .

$$\mu = \alpha E = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_{11} \\ E_{21} \\ E_{31} \end{vmatrix} \quad (3.20)$$

При постоянной поляризуемости  $\alpha$  вектор наведенного дипольного момента можно представить в виде функции от напряженности поля  $E$

$$\bar{\mu} = \alpha \bar{E} \quad (3.21)$$

Под действием поля происходит смещение электронной плотности молекулы относительно положительно заряженных ядер и возникает разделение заряда на расстояние  $x$  (схема 3.8).



Схема 3.8

При этом абсолютное значение дипольного момента  $\mu = ex$  пропорционально напряженности поля  $\mu = ex = \alpha E$ , откуда следует

$$x = \frac{\alpha E}{e} \quad (3.22)$$

На заряды действует квазиупругая сила  $f = -kx$ , которая стремится совместить заряды  $+e$  и  $-e$ , и противоположно направленная численно равная ей растягивающая сила  $f = eE$ . Увеличение поля на  $dE$  вызывает увеличение смещения на величину

$$dx = \frac{\alpha dE}{e} \quad (3.23)$$

Растягивающая сила совершает элементарную работу

$$dA = kx dx = \frac{eE\alpha}{e} dE = \alpha E dE \quad (3.24)$$

а потенциальная энергия молекулы в поле уменьшается на величину

$$d\varphi = -dA = -\alpha E dE \quad (3.25)$$

Если переносить молекулу из бесконечности, где  $E = 0$ , в данную точку с напряженностью поля  $E$ , энергию индуцированного диполя в этой точке получим путем интегрирования выражения (3.25):

$$\varphi = - \int_0^E \alpha E dE = - \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (3.26)$$

Если поле создается точечным зарядом, напряженность поля равна

$$E = \frac{e}{R^2} \quad (3.26')$$

После подстановки формулы (3.26') в уравнение (3.26) получаем формулу для энергии индукционного взаимодействия между точечным зарядом и молекулой

$$\varphi = - \frac{1}{2} \frac{\alpha e^2}{R^4} \quad (3.27)$$

Роль индукционного взаимодействия незначительна, оно составляет 5–7% полной энергии межмолекулярного взаимодействия.

#### **3.1.4. Дисперсионное взаимодействие (силы Ван дер Ваальса)**

Между молекулами или атомами, не обладающими дипольными моментами, возникают силы притяжения вследствие появления осциллирующих диполей. Эти мгновенные диполи обусловлены взаимным возмущающим действием электронной оболочки и ядер одной молекулы на электронные оболочки и ядра другой. Силы дисперсионного взаимодействия очень малы по сравнению с силами связи между атомами в молекулах, и поэтому состояние молекул при таких взаимодействиях мало отличается от состояния исходных молекул. Для описания таких взаимодействий применяется квантовая

теория возмущений. Вывод соответствующих формул приведен в приложении 1.

Рассмотрим простейшую систему: взаимодействие двух нейтральных атомов водорода в состоянии электрона  $1s$ . На схеме 3.9 показаны две взаимосвязанные системы координат с общей осью  $z$ , начала которых совмещены с ядром атома А и ядром атома В соответственно (1 и 2 — электроны);  $x_1, y_1, z_1$  — координаты электрона 1 относительно ядра А;  $x_2, y_2, z_2$  — координаты электрона 2 относительно ядра В.

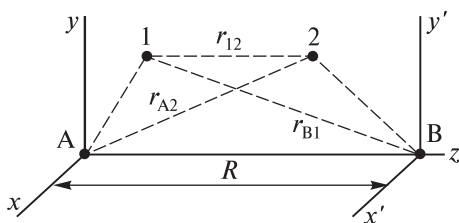


Схема 3.9

Если расстояние между ядрами достаточно велико ( $R > 7\text{\AA}$ ), можно пренебречь обменным взаимодействием между электронами и считать, что электрон 1 принадлежит ядру А, а электрон 2 — ядру В. Волновая функция такой системы равна

$$\psi = \psi_A(1)\psi_B(2) \quad (3.28)$$

Здесь  $\psi_A(1)$  — волновая функция электрона 1 в поле ядра А,  $\psi_B(2)$  — волновая функция электрона 2 в поле ядра В. Оператор Гамильтона имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_A(x_1, y_1, z_1) + \hat{H}_B(x_2, y_2, z_2) + \hat{H}^{(1)}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad (3.29)$$

где  $\hat{H}^{(1)}$  — оператор возмущения, т. е. оператор взаимодействия между атомами. Энергия возмущения первого порядка (см. уравнение П.15 в приложении 1) равна

$$E^{(1)} = \int \psi_A(1)^* \psi_B(2)^* \hat{H}^{(1)} \psi_A(1) \psi_B(2) dq_1, dq_2 \quad (3.30)$$

Поскольку взаимодействие между атомами водорода имеет кулоновский характер, можно записать оператор  $\hat{H}^{(1)}$  в виде

$$\hat{H}^{(1)} = e^2 \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) \quad (3.31)$$

Здесь  $e^2/R$  — энергия отталкивания ядер,  $e^2/r_{12}$  — энергия отталкивания электронов,  $-e^2/r_{A2}$  — энергия притяжения электрона 2 к ядру А,  $-e^2/r_{B1}$  — энергия притяжения электрона 1 к ядру В. Из схемы 3.9, пользуясь формулами аналитической геометрии, запишем:

$$\begin{aligned} r_{12} &= [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2 - R)^2]^{1/2} \\ r_{A2} &= [x_2^2 + y_2^2 + (R + z)^2]^{1/2} \\ r_{B1} &= [x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - R)^2]^{1/2} \end{aligned}$$

Поскольку  $R > x_1, x_2$  и т. д., для обратных значений расстояний можно применить ряд

$$\frac{1}{(1 + \varepsilon)^{1/2}} = 1 - \frac{\varepsilon}{2} + \frac{3}{8} \varepsilon^2 - \dots \quad (3.32)$$

и ограничиться двумя его членами, что позволит получить выражения для величин, обратных  $r$ , входящих в уравнение (3.31):

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \frac{1}{R} \left[ 1 - \frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 - 2(z_1 - z_2)^2 - 2R(z_1 - z_2)}{2R^2} \right] \\ \frac{1}{r_{A2}} &= \frac{1}{R} \left[ 1 - \frac{x_2^2 + y_2^2 - 2z_2^2 - 2Rz_2}{2R^2} \right] \\ \frac{1}{r_{B1}} &= \frac{1}{R} \left[ 1 - \frac{x_1^2 + y_1^2 - 2z_1^2 - 2Rz_1}{2R^2} \right] \end{aligned} \quad (3.33)$$

После подстановки выражений (3.33) в формулу (3.31) для оператора  $\hat{H}^{(1)}$  получаем

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{e^2}{R^3} [x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2] \quad (3.34)$$

Волновые функции  $\psi_A(1)$  и  $\psi_B(2)$  описывают собственные  $1s$ -состояния атома водорода, они являются четными функциями  $r$ , так как  $\psi_{1s} \sim \exp(-r/a_0)$ . Из выражения (3.34) видно, что  $\hat{H}^{(1)}$  — нечетная функция. Следовательно, под знаком интеграла в уравнении (3.30)



стоит нечетная функция, и энергия возмущения  $E^{(1)}$  в первом приближении равна нулю. Поэтому возникает необходимость рассчитывать энергию возмущения во втором приближении.

Согласно формуле (П.21) (приложение 1), энергия во втором приближении равна

$$E_0^{(2)} = \sum_{k \neq 0} \frac{H_{0k}^{(1)} H_{k0}^{(1)}}{E_0 - E_k} \quad (3.35)$$

где  $H_{0k}^{(1)}$  и  $H_{k0}^{(1)}$  — матричные элементы оператора  $\hat{H}^{(1)}$ , здесь суммирование проводится по индексам « $k$ », кроме основного состояния  $k = 0$ . Энергия атома водорода

$$E = -\frac{e^2}{2a_0} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad \text{где } a_0 \text{ — боровский радиус}$$

Отсюда, принимая во внимание, что  $n$  — главное квантовое число для состояния  $k$ , для двух атомов водорода получаем

$$E_0 - E_k = -\frac{e^2}{a_0} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \quad (3.36)$$

Из этого выражения видно, что разность  $(E_0 - E_k)$  изменяется от  $-e^2/a_0$  ( $n = \infty$ ) до  $-3/4(e^2/a_0)$  ( $n = 2$ ). Тогда можно считать, что для всех членов суммы (3.35) знаменатель имеет постоянное значение и равен  $-e^2/a_0$ . Поэтому для энергии возмущения во втором приближении получаем (снято ограничение  $k \neq 0$ ).

$$E_0^{(2)} = -\frac{1}{e^2/a_0} \sum_{k \neq 0} H_{k0}^{(1)} H_{0k}^{(1)} = -\frac{1}{e^2/a_0} \sum_k \left[ (H_{0k}^{(1)} H_{k0}^{(1)}) - (H_{00}^{(1)} H_{00}^{(1)}) \right] \quad (3.37)$$

Выше было показано, что  $E^{(1)} = H_{00}^{(1)} = 0$ , следовательно,

$$E_0^{(1)} = -\frac{1}{e^2/a_0} \sum_k (H_{0k}^{(1)} H_{k0}^{(1)}) \quad (3.38)$$

В выражении (3.38) сумма по  $k$  представляет собой, согласно правилу умножения матриц, матричный элемент произведения операторов, что в данном случае означает квадрат матричного

элемента  $H^{(1)}$  в основном состоянии ( $m = 0, n = 0$ ). Следовательно, вместо выражения (3.38) следует записать

$$E_0^{(2)} = -\frac{1}{e^2/a_0} (H_{00}^{(1)})^2 \quad (3.39)$$

После возведения  $H_{00}^{(1)}$  в квадрат перекрестные члены обращаются в нуль, так как они являются нечетными функциями координат; отсюда следует, что

$$\begin{aligned} (H_{00}^{(1)})^2 &= \int \psi_0^{0*} (H^{(1)})^2 \psi_0^0 dq = \\ &= \frac{e^4}{R^6} \int \psi_A^*(1) \psi_B^*(2) [x_1^2 x_2^2 + y_1^2 y_2^2 + 4z_1^2 z_2^2] \psi_A(1) \psi_B(2) dq_1 dq_2 = \\ &= \frac{e^4}{R^6} [\bar{x}_1^2 \bar{x}_2^2 + \bar{y}_1^2 \bar{y}_2^2 + 4\bar{z}_1^2 \bar{z}_2^2] \end{aligned} \quad (3.40)$$

Орбиталь  $1s$  обладает сферической симметрией, поэтому из уравнения сферы следует

$$x_1^2 = y_1^2 = z_1^2 = \frac{1}{3} r_1^2$$

Такое же выражение справедливо и для второго электрона, поэтому из уравнения (3.40) получаем

$$(H_{00}^{(1)})^2 = \frac{2}{3} \frac{e^4 r_1^2 r_2^2}{R^6} \quad (3.41)$$

Среднее значение квадрата расстояния электрона от ядра для  $1s$ -состояния ( $n = 1, l = 0$ ) равно:

$$r^2 = \int \psi^* r^2 \psi dq = \int [R_{nl}(r)]^2 r^4 dr \quad (3.42)$$

Здесь  $dq = r^2 dr$  (сферическая система координат), а  $\psi^* = \psi = R_{nl}(r) = (2/a_0)^{3/2} \cdot [\exp(-r/a_0)]$  — радиальная часть волновой функции атома водорода (в состоянии  $1s$  волновая функция не зависит от углов). При подстановке выражения для волновой функции в уравнение (3.42) получаем:

$$r^2 = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty \left[ \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \right] r^4 dr = \frac{4}{a_0^3} \left[ 4! \left(\frac{a_0}{2}\right)^5 \right] = 3a_0^2 \quad (3.43)$$

Из выражений (3.41) и (3.42) следует

$$E_0^{(2)} = -\frac{1}{e^2/a_0} (H_{00}^{(1)})^2 = -\frac{6e^2 a_0^5}{R^6} \quad (3.44)$$

Более строгий расчет суммы (3.39), когда не делается предположение о постоянстве разности  $(E_0 - E_k)$ , дает

$$E_0^{(2)} = -\frac{6.499e^2 a_0^5}{R^6} \quad (3.45)$$

Если учесть при разложении (3.31) в ряд более высокие члены разложения (3.32), то энергия притяжения Ван дер Ваальса будет включать более высокие степени  $R$ :

$$E_0^{(2)} = -\frac{6e^2 a_0^5}{R^6} - \frac{135e^2 a_0^7}{R^8} - \frac{1416e^2 a_0^9}{R^{10}} \quad (3.46)$$

Второй и третий члены в этой формуле существенно меньше первого, второй член описывает взаимодействие диполь–квадруполь, а третий — квадруполь–квадруполь. Для обобщения формулы (3.44), выведенной для атомов водорода, на общий случай, когда взаимодействуют две одинаковые молекулы, для ионизационного потенциала необходимо использовать выражение

$$\frac{e^2}{2a_0} = J \quad (3.47)$$

Решение квантово-механической задачи для поляризуемости дает следующий результат:

$$\alpha = \frac{2}{3} \frac{e^2 \bar{r}^2}{J} \quad (3.48)$$

Для атома водорода это выражение можно представить в виде

$$\alpha = \frac{2}{3} \frac{e^2}{J} 3a_0^2 \quad (3.48')$$

Используя формулы (3.47) и (3.48'), числитель в уравнении (3.44) можно выразить через  $\alpha$  и  $J$ :

$$6e^2 a_0^5 = \frac{3}{4} J \alpha^2$$

Отсюда следует, что

$$\varphi = E_0^{(2)} = -\frac{3}{4} \frac{J\alpha^2}{R^6} \quad (3.49)$$

Ионизационный потенциал  $J$  и поляризуемость  $\alpha$  различных молекул можно определить экспериментально, поэтому формула (3.49) применима для расчета энергии притяжения для любых одинаковых молекул.

В случае притяжения двух различных молекул А и В из обобщения (3.49), согласно Лондону, следует

$$\varphi = -\frac{3}{2} \frac{J_A J_B \alpha_A \alpha_B}{(J_A + J_B) R^6} \quad (3.50)$$

Значения поляризуемостей и ионизационных потенциалов для атомов и молекул содержатся в справочниках. Числитель в уравнении (3.44) может быть также представлен формулой Кирквуда–Мюллера

$$C = \frac{6m_e c^2 \alpha_A \alpha_B}{(\alpha_A/\chi_A) + (\alpha_B/\chi_B)} \quad (3.51)$$

где  $m_e$  — масса электрона,  $c$  — скорость света,  $\chi$  — диамагнитная восприимчивость; для различных веществ значения  $\chi$  представлены в таблицах. Следовательно, в определенном приближении энергия притяжения молекул дисперсионного типа может быть найдена в численном виде.

## 3.2. СИЛЫ ОТТАЛКИВАНИЯ

При сближении молекул на малых расстояниях преобладают силы отталкивания. В теоретическом расчете, учитывающем обменные взаимодействия, волновая функция двух атомов водорода выбирается в такой форме, которая позволяет учесть отталкивание между электронами. Энергия рассчитывается в первом приближении теории возмущений; подобный расчет теоретически недостаточно обоснован, поэтому переход от атома водорода к молекулам практически невозможен. В результате мы получаем выражение для энергии отталкивания, имеющее полуэмпирический характер:

$$\varphi_{\text{отт}}(R) = b \exp(-aR) \quad (3.52)$$

Более удобная формула для энергии отталкивания имеет вид

$$\varphi_{\text{отт}} = \frac{B}{R^s}, \quad \text{здесь } s = 9 - 15, \quad \text{обычно } s = 12$$

В отличие от формулы дисперсионного притяжения параметры  $a$  и  $B$  не могут быть выражены через физические параметры невозмущенных атомов (или молекул), и поэтому полное выражение для потенциала парного взаимодействия, в котором учтено дисперсионное притяжение и отталкивание, имеет полуэмпирический характер.

$$\varphi = -\frac{C}{R^6} + \frac{B}{R^{12}} \quad (3.53)$$

Здесь параметр  $C$  определяется по Лондону или по Кирквуду–Мюллеру.

### 3.3. ЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В практических расчетах во многих случаях пользуются не теоретическими формулами потенциалов, которые были приведены выше, а приближенными модельными потенциалами. Параметры, входящие в выражения для этих потенциалов, могут быть рассчитаны из экспериментальных данных, связанных со свойствами газов, жидкостей и ионных кристаллов.

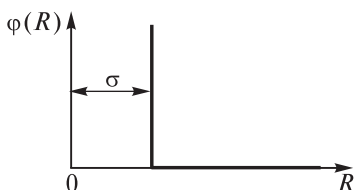
Общая форма потенциала имеет вид суммы:

$$\varphi = \varphi_{\text{прит}} + \varphi_{\text{отт}}$$

**Твердые непроницаемые сферы.** В этом случае учитывается только отталкивание. На рис. 3.5 показана зависимость потенциала от расстояния между молекулами ( $\sigma$  — диаметр молекулы).

$$\begin{aligned} \varphi(R) &= \infty & \text{при } R \leq \sigma \\ \varphi(R) &= 0 & \text{при } R > \sigma \end{aligned}$$

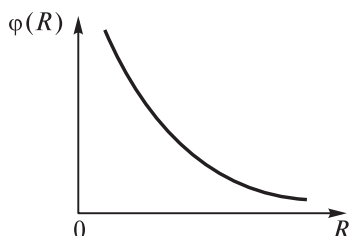
Молекулы, представленные в виде жестких сфер, отталкиваются при соударении. Учет отталкивания приближенно соответствует введению константы  $b$  в уравнении Ван дер Ваальса.



**Рис. 3.5.** Потенциал взаимодействия твердых непроницаемых сфер

**Точечный центр отталкивания.** Потенциал уменьшается с расстоянием по степенному закону, где  $n$  лежит в пределах от 9 до 15 (рис. 3.6).

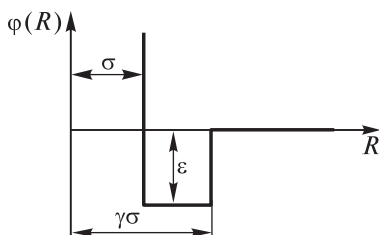
$$\varphi(R) = \frac{B}{R^n} \quad (3.54)$$



**Рис. 3.6.** Потенциал в случае точечного центра отталкивания

**Потенциал прямоугольной ямы** (рис. 3.7) задается следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi(R) &= \infty && \text{при } R < \sigma \\ \varphi(R) &= -\varepsilon && \text{при } \sigma < R < \gamma\sigma \\ \varphi(R) &= 0 && \text{при } R > \gamma\sigma \quad (\gamma > 1) \end{aligned} \quad (3.55)$$

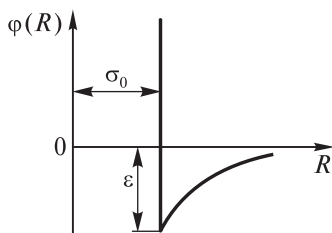


**Рис. 3.7.** Потенциал прямоугольной ямы

**Потенциал Сюзерленда–Кирквуда** (рис. 3.8) можно определить условиями

$$\varphi(R) = \infty \quad \text{при} \quad R < \sigma$$

$$\varphi(R) = -\varepsilon \left( \frac{\sigma}{R} \right)^m \quad \text{при} \quad \sigma < R < \infty, \quad \text{обычно} \quad m = 6 \quad (3.56)$$



**Рис. 3.8.** Потенциал Сюзерленда–Кирквуда

**Потенциал Леннарда-Джонса (потенциал 6–12)** (рис. 3.9) гораздо точнее аппроксимирует реальный ход энергии взаимодействия двух молекул и поэтому наиболее часто используется в расчетах. Этот потенциал задается формулой:

$$\varphi(R) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (3.57)$$

или в другой форме:

$$\varphi(R) = -\frac{c}{R^6} + \frac{b}{R^{12}} \quad (3.57')$$

где  $c = 4\varepsilon\sigma^6$ ,  $b = 4\varepsilon\sigma^{12}$ .

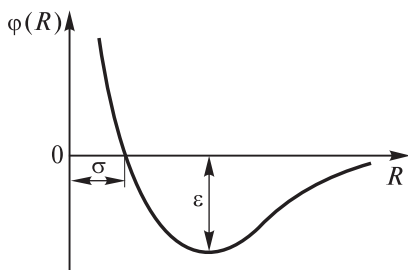
Первый член в уравнении (3.57) описывает притяжение, а второй — отталкивание. Параметры  $c$  и  $b$  связаны между собой: в точке минимума, означающей равновесие сил притяжения и отталкивания, имеем

$$\frac{d\varphi(R)}{dR} = -\frac{12b}{R^{13}} + \frac{6c}{R^7} = 0$$

Откуда

$$b = \frac{1}{2} \frac{c}{R_m^6} \quad (3.57'')$$

Параметр  $c$  можно представить, по Лондону, из формулы (3.50), а равновесное расстояние между молекулами приблизительно равно сумме ван-дер-ваальсовых радиусов  $R_m = R_1 + R_2$ . Для многих атомов и молекул указанные параметры приведены в виде таблиц в различных справочниках.

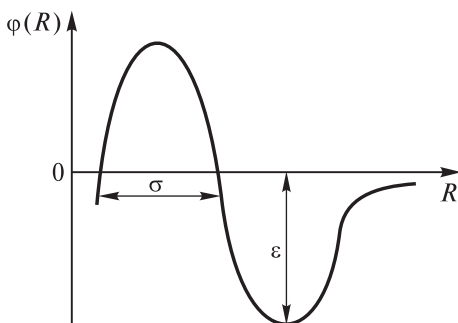


**Рис. 3.9.** Потенциал Леннарда-Джонса

**Потенциал Букингема** (рис. 3.10) выражается формулой

$$\varphi(R) = be^{-aR} - \frac{C}{R^6} - \frac{C'}{R^8} \quad (3.58)$$

Здесь первый член описывает отталкивание, второй — диполь-дипольное взаимодействие, а третий — диполь-квадрупольное дисперсионное взаимодействие. Область левее максимума на рис. 3.10 не имеет физического смысла.



**Рис. 3.10.** Потенциал Букингема



Потенциалы парного взаимодействия различных моделей используются для расчета энергии взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента.

### 3.4. АДСОРБЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Адсорбционным потенциалом называется суммарная потенциальная энергия взаимодействия молекулы с атомами адсорбента. Эту энергию можно представить в виде суммы потенциалов парных взаимодействий молекулы с атомами адсорбента

$$\Phi = \sum \varphi(R_i) \quad (3.59)$$

В случае твердого адсорбента с регулярным расположением атомов (соли, металлы и др.) такое взаимодействие представлено схемой 3.10.

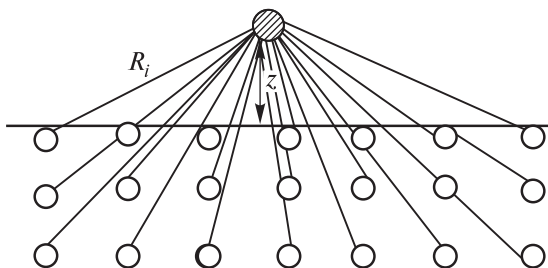
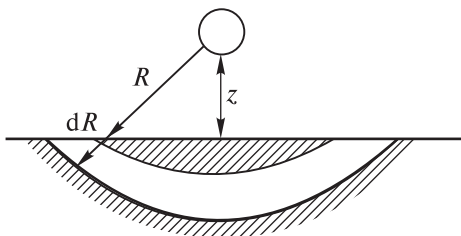


Схема 3.10

Величина  $\Phi$  представляет собой интегральную теплоту адсорбции при  $T = 0$  (поскольку положения атомов адсорбента фиксированы), отнесенную к одной молекуле адсорбата, при условии, что степень покрытия поверхности стремится к нулю. Потенциал парного взаимодействия  $\varphi(r)$  можно выразить в различных приближениях, которые были описаны в предыдущих разделах; при расчете  $\Phi$  часто используют эмпирический потенциал Леннарда-Джонса (3.57'). С этой целью в сумму (3.59) подставляют выражение (3.57') и получают

$$\Phi = -c \sum_i \frac{1}{R_i^6} + b \sum_i \frac{1}{R_i^{12}} \quad (3.60)$$



**Рис. 3.11.** К расчету адсорбционного потенциала по Лондону

Суммы в уравнении (3.60) называются решеточными суммами, и при регулярном расположении атомов адсорбента (графит, кристаллические соли, цеолиты) выражаются с помощью функций Римана [3]. Если адсорбент — реальное тело, а не идеальный кристалл, расчет решеточных сумм затруднен; в этом случае используют приближенное решение задачи, предложенное Лондоном. В указанном приближении адсорбент рассматривают как непрерывную среду с равномерно распределенной плотностью, и суммирование заменяют интегрированием (рис. 3.11). Если обозначить среднюю плотность через  $\rho$  и расстояние от молекулы адсорбата до поверхности адсорбента через  $z$ , то величину  $\Phi$  можно выразить интегралом

$$\Phi = \int_z^\infty \left( -\frac{c}{R^6} + \frac{b}{R^{12}} \right) \rho dV \quad (3.61)$$

Здесь  $\rho dV$  — среднее число атомов в элементе объема  $dV$ ; суммирование в уравнении (3.60) заменяется интегрированием. Площадь внешней поверхности шарового сегмента равна  $S = 2\pi R(R - z)$ , объем шарового слоя толщиной  $dR$

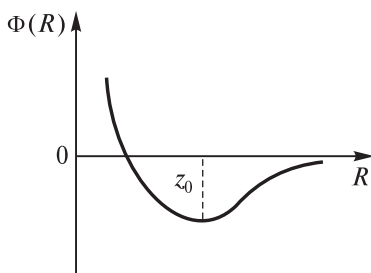
$$dV = S dR = 2\pi R(R - z) dR \quad (3.62)$$

После подстановки (3.62) в (3.61) получаем

$$\Phi = -2\pi\rho c \int_z^\infty \frac{R - z}{R^5} dR + 2\pi\rho b \int_z^\infty \frac{R - z}{R^{11}} dR \quad (3.61')$$

Интегрирование (3.61) дает выражение для адсорбционного потенциала

$$\Phi = -\frac{\pi\rho c}{6z^3} + \frac{\pi\rho b}{45z^9} \quad (3.63)$$



**Рис. 3.12.** Адсорбционный потенциал по Лондону

На рис. 3.12 представлена потенциальная кривая, соответствующая формуле (3.63). Точка минимума на кривой отвечает равновесному расстоянию  $z_0$  молекулы адсорбата от поверхности адсорбента. Эта величина может быть найдена с помощью равновесного расстояния  $R_{\min}$  между молекулой адсорбата и атомом адсорбента.  $R_{\min}$  можно считать суммой ван-дер-ваальсовых радиусов названных частиц, которые могут быть взяты из справочника. С этой целью представим  $b$  в (3.61) через  $R_{\min}$ , используя (3.57'). Связь между  $z_0$  и  $R_{\min}$  следует из (3.61'). После его дифференцирования по  $z$  и приравнивания производной к нулю получаем

$$(\Phi)'_z = 1 - \frac{R_{\min}^6}{5z_0^6} = 0$$

Отсюда следует  $R_{\min}^6 = 5z_0^6$  или  $z = 0,765R_{\min}$ .

Равновесное расстояние  $z_0$  меньше, чем  $R_{\min}$ , так как на адсорбированную молекулу действуют силы притяжения не одного, а многих атомов адсорбента.

### 3.4.1. Примеры расчетов адсорбционного потенциала

Адсорбционный потенциал (энергия адсорбционного взаимодействия) не совпадает с теплотой адсорбции, поскольку теплота адсорбции определяется при  $T > 0$  и включает энергию взаимодействия между адсорбированными молекулами. Однако практически теплота адсорбции очень слабо зависит от температуры и в начальной области заполнения монослоя рассчитанный адсорбционный потенциал сопоставим с теплотой адсорбции. Достаточно точные расчеты возможны только в случае кристаллических адсорбентов, так как для них можно рассчитывать решеточные суммы в уравнении (3.60).

Большое число расчетов было выполнено для адсорбции на графите, кристаллических солях (NaCl, KCl), цеолитах и некоторых оксидах (например, в работах сотрудников химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, выполненных под руководством А. В. Киселева и А. А. Лопаткина [ $1^0$ ,  $8^0$ ]). В качестве примера в табл. 3.1 приведены результаты расчетов адсорбции благородных газов на базисной грани графита [ $1^0$ ].

Таблица 3.1

**Значения  $\Phi_0$  и  $z_0$  для адсорбции благородных газов на базисной грани графита**

Атом	Ne	Ar	Kr	Xe
$\Phi_0$ , кДж/моль	3,10	8,88	11,5	15,4
$z_0$ , нм	0,308	0,340	0,346	0,364

Величина  $z_0$  — равновесное расстояние межмолекулярного взаимодействия атома адсорбата с базисной гранью решетки графита — рассчитывалась по формуле

$$z_0 = \frac{d}{2} + r$$

где  $d/2 = 0,168$  нм — половина межплоскостного расстояния решетки графита,  $r$  оценивалась как половина равновесного расстояния межмолекулярного взаимодействия двух атомов инертного газа. При расчете адсорбционного потенциала в константу  $c$  из уравнения (3.57'), определяемую в виде выражения (3.51), вносили поправку с использованием экспериментальных значений соответствующих констант Генри. Поэтому данный расчет имеет полуэмпирический характер. Результаты расчета хорошо совпадали с данными эксперимента (для теплот и энтропии адсорбции).

В качестве другого примера расчета адсорбционного потенциала можно указать на расчеты, выполненные для адсорбции инертных газов цеолитом NaA. Как адсорбент данный цеолит представляет собой совокупность одинаковых полостей, внутри которых происходит адсорбция газа; отношение Si : Al = 1 : 1. При малых заполнениях взаимодействие между молекулами адсорбата отсутствует (область Генри), атом M (Ar) взаимодействует с отрицательно заряженными атомами кислорода и ионами  $\text{Na}^+$ ,

которые компенсируют отрицательный заряд. Предполагалось, что отрицательный заряд равномерно распределяется по всем атомам кислорода внутри полости. В расчетах использовали константу  $C$  Кирквуда–Мюллера (3.51), учитывалась зависимость поляризуемости атома О от величины заряда (от 0 до  $-2$ ); было принято, что заряд на атоме кислорода равен  $-0,25$ . Расстояние от атома М до ионов кислорода и натрия определялось с учетом значений ван-дер-ваальсового радиуса атома газа и радиусов ионов. Расчет  $\Phi$  проводили с помощью решеточных сумм в приближении диполь-дипольных и диполь-квадрольных взаимодействий по следующей формуле:

$$\begin{aligned} \Phi = & -C_{\text{М-О}}^{(6)} \sum_{\text{О}} \frac{1}{R^6} - C_{\text{М-Na}^+}^{(6)} \sum_{\text{Na}^+} \frac{1}{R^6} - C_{\text{М-О}}^{(8)} \sum_{\text{О}} \frac{1}{R^8} - \\ & - C_{\text{М-Na}^+}^{(8)} \sum_{\text{Na}^+} \frac{1}{R^8} + B_{\text{М-О}} \sum \frac{1}{R^{12}} + B_{\text{М-Na}^+} \sum \frac{1}{R^{12}} + \Phi_{\text{инд}} \end{aligned} \quad (3.64)$$

Первые четыре члена описывают дисперсионное притяжение, следующие два — отталкивание от атомов О и ионов  $\text{Na}^+$ , последний член — индукционное притяжение. Константы отталкивания  $B$  определяли через величины  $C$  из условия минимума полной энергии взаимодействия

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial R} \right)_{R_0} = 0$$

Результаты расчета хорошо согласовывались с данными эксперимента; например, для Ar при 150 К рассчитанное значение логарифма константы Генри  $\ln K_p = -5,25$ , а экспериментальное  $-5,20$ .

При расчете адсорбции полярной молекулы на неполярном адсорбенте (например,  $\text{H}_2\text{O}$  на графитированной саже, ГТС) возникает дипольный момент за счет зеркального изображения, как видно из схемы 3.11. В этом случае следует учитывать индукционное взаимодействие.

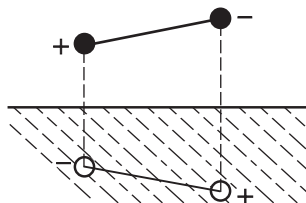


Схема 3.11

### 3.5. ЗАДАЧИ

**Задача 1.** Используя данные таблицы для параметров межмолекулярного взаимодействия, полученные из результатов измерения вязкости, рассчитать потенциалы Сюзерленда–Кирквуда и Леннарда–Джонса в зависимости от межмолекулярного расстояния. Межмолекулярные расстояния выбрать в диапазоне от 1 до 10 Å. Построить графики для веществ, приведенных в таблице.

Газ	$\varepsilon/k_B$ , К	$\sigma$ , Å
Ar	124,0	3,418
Kr	190,0	3,61
N <sub>2</sub>	91,5	3,689
O <sub>2</sub>	113,0	3,433
CO	110,0	3,590
CH <sub>4</sub>	137,0	3,822
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	205,0	4,232

**Задача 2.** Рассчитать адсорбционный потенциал  $\Phi$  по формуле Лондона для следующих систем:

- а) He—NaCl;    б) He—KCl;    в) Ar—NaCl;  
 г) Ar—KCl;    д) Ne—NaCl;    е) Ne—KCl;  
 ж) Kr—NaCl;    з) Kr—KCl;    и) Xe—NaCl;  
 к) Xe—KCl;    л) Rn—NaCl;    м) Rn—KCl

*Указания.*

1. Задать величины  $z = (0,5; 1,0; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5) \cdot 10^{-8}$  см или с другим шагом.
2. Плотность  $\rho$  адсорбента представить по размерности в виде  $[\text{см}^{-3}]$ .
3. При расчете параметра  $c$  в формуле Лондона значения  $\alpha$  и  $J$  для адсорбента брать в виде усредненных значений для обоих ионов.
4. Величину  $c$  вычислять с использованием формулы (3.51).
5. Для расчета  $b$  в формуле (3.53) использовать выражение

$$r_{\min} = \frac{1}{2} \left( r_{\min}^{\text{газ}} + \frac{1}{2} \left[ r_{\min}^{\text{Na}^+} + r_{\min}^{\text{Cl}^-} \right] \right)$$

6. Размерность  $\Phi$  должна быть в эрг.
7. Все необходимые данные взять из справочника.

### 3.6. ВОПРОСЫ

1. Какой закон лежит в основе всех видов потенциала парного взаимодействия?
2. В чем отличие метода МО ЛКАО от метода возмущений?
3. В каком приближении метода возмущений рассчитывается энергия притяжения, а в каком энергия отталкивания?
4. Какой вид потенциала притяжения дает наибольший вклад в полную энергию притяжения?
5. Какие молекулярные параметры необходимо использовать для вычисления параметров потенциала парного взаимодействия?
6. Какое вычисление адсорбционного потенциала более точное: по формуле (3.60) или по формуле Лондона (3.61)?

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лопаткин А. А. Теория межмолекулярных взаимодействий и ее применение в адсорбции. — М.: Изд-во МГУ, 1972.
2. Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбалл Д. Квантовая химия. — М.: ИЛ, 1948.
3. Фихтенгольц Г. М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 2. — М.—Л.: ОГИЗ, Гостехиздат, 1948.

## ПОРИСТЫЕ АДсорбЕНТЫ

### 4.1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОРИСТЫХ АДсорбЕНТАХ

К пористым адсорбентам, применяемым в различных отраслях промышленности, лабораторной практике и медицине, относятся активные угли, силикагели, оксиды алюминия, цеолиты и глинистые породы. Указанные материалы пронизаны по всему объему тонкими каналами. По величине диаметра пор различают адсорбенты: 1) ультрамикропористые ( $< 0,5$  нм); 2) микропористые (0,5–1,0 нм); 3) субмикропористые (1,0–5 нм); 4) мезопористые (5–40 нм); 5) широкопористые ( $> 200$  нм). Удельная поверхность микропор 200–2000 м<sup>2</sup>/г, мезопор 100–200 м<sup>2</sup>/г, макропор 0,5–2 м<sup>2</sup>/г.

#### 4.1.1. Активные угли [6<sup>0</sup>, 1]

Эти сорбенты получают из различного органического сырья: дерева, торфа, бурого и каменного углей, антрацита, скорлупы кокосовых орехов и др. Существуют сотни марок углей, различающихся по размерам пор, содержанию микропор в единице объема или массы гранул. Активные угли состоят в основном из углерода, на поверхности углей присутствуют кислородсодержащие группы.

При получении активного угля исходный материал, например дерево, подвергают термообработке без доступа воздуха и получают уголь-сырец (древесный уголь). Для создания микропористой структуры уголь-сырец обрабатывают водяным паром или диоксидом углерода при 850–900 °С, при этом происходит выгорание некоторого количества угля по реакции



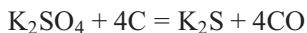
В основном удаляется аморфный углерод и частично отдельные кристаллиты. Эти процессы приводят к образованию микропор, а также мезо- и макропор.

Второй способ активации угля-сырца — химическое активирование солями при высокой температуре (200–650 °С). В ходе процесса выделяются CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Применяют также кислоты-окислители



( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.). С помощью данного метода можно получить угли, обладающие микропорами примерно одинаковых размеров.

Активные угли для медицинских целей часто получают пропиткой угля-сырца растворами сульфата и сульфида калия. При 900–1000 °С протекает реакция



Продукт активации обрабатывают раствором  $\text{K}_2\text{S}$ , промывают соляной и плавиковой кислотами, сернистые соединения удаляют в токе  $\text{CO}_2$  при 600 °С и промывают водой.

В активных углях присутствуют два типа микропор: щелевидные в кристаллитах углерода и межкристаллитные приблизительно цилиндрической формы.

Во многих странах (в том числе и в России) существуют промышленные производства по изготовлению активных углей различных марок.

В табл. 4.1 приведены характеристики активных углей некоторых марок. Угли для адсорбции газов и паров применяются для очистки

Таблица 4.1

### Характеристики некоторых марок активных углей [1]

Марка	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Объем, см <sup>3</sup> /г			Диаметр микропор, нм
		микропор	мезопор	макропор	
1. Угли для адсорбции газов и паров					
СКТ	0,83–0,95	0,40–0,48	0,18–0,19	0,26–0,28	0,54–0,57
СКТ-10	0,81–0,90	0,40–0,42	0,20–0,21	0,21–0,27	—
АРТ-1	0,70–0,90	0,43–0,45	0,15–0,20	0,12–0,30	0,6–0,67
АР-Б	0,60–0,65	0,28–0,30	0,05–0,06	0,27–0,29	—
ДАУ	0,60–0,68	0,28–0,32	0,04–0,06	0,28–0,30	—
СИТ-1	0,75–1,0	0,50–0,65	0,15–0,20	0,10–0,25	0,72–0,80
2. Угли для адсорбции из жидких сред					
СКТ-0	0,83–0,95	0,40–0,48	0,18–0,19	0,26–0,28	0,50-0,54
БАУ-А	0,81–0,90	0,40–0,42	0,20–0,21	0,21–0,27	0,56-0,60
АГ-90	0,70–0,90	0,43–0,45	0,15–0,20	0,12–0,30	0,65-0,68
АД-4	0,60–0,65	0,28–0,30	0,05–0,06	0,27–0,29	0,51-0,54
3. Угли медицинского назначения					
ФАС-Э <sub>(энтеро)</sub>	0,85–1,22	0,45–0,61	0,39–0,59	0,01–0,02	0,45–0,49
АДБ <sub>(гемо)</sub>	0,92–1,30	0,22–0,30	0,60–0,70	0,10–0,30	0,43–0,46

газов, поглощения паров органических веществ, для создания глубокого вакуума и т. д. Угли для адсорбции из жидких сред используют для очистки и обесцвечивания растворов в пищевой, фармацевтической и химической промышленности, для очистки питьевой воды и др. В медицинских целях угли служат энтеросорбентами (для удаления вредных веществ из желудочно-кишечного тракта) и гемосорбентами (для очистки крови, плазмы и лимфы).

#### 4.1.2. Нанотрубоподобные материалы (НУМ)

В конце XX в. началось развитие технологии наноматериалов — объектов, состоящих из частиц малых размеров ( $10^{-7}$ – $10^{-4}$  см, т. е. 1–1000 нм), которые находят широкое применение на практике. Среди подобных материалов особое место занимают НУМ. Они используются при разделении и очистке газов, в нанoeлектронике, нанoфотонике, медицине.

Довольно подробно изучены однослойные и многослойные (сросшиеся между собой) углеродные *нанотрубки*. Их адсорбционные свойства достаточно подробно изучены. В зависимости от способа получения они могут быть мезопористыми, субмикропористыми и микропористыми. Удельная поверхность составляет от нескольких десятков до нескольких сотен  $\text{м}^2/\text{г}$  [2]. На рис. 4.1 показаны модели нанотрубок.

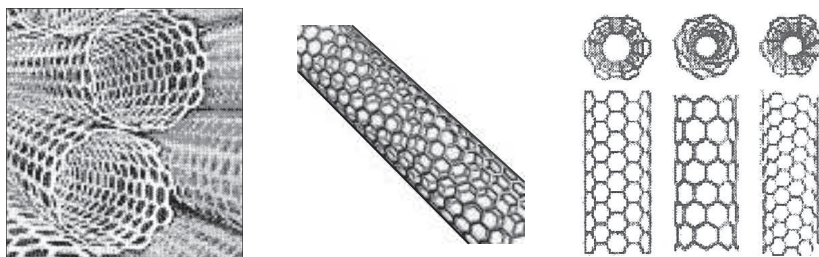
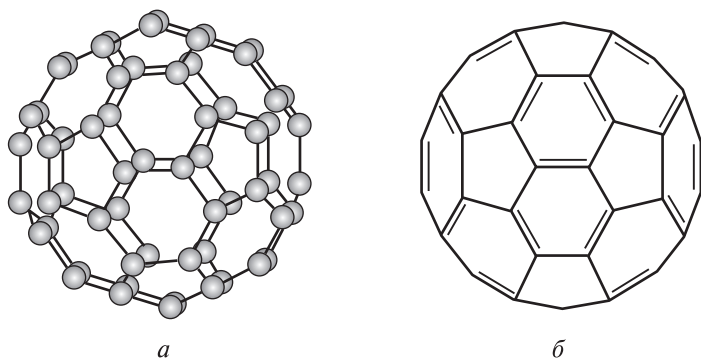


Рис. 4.1. Модели углеродных нанотрубок

#### 4.1.3. Фуллерены

Это новая аллотропная форма углерода, открытая в 1985 г. Р. Кёрлом, Р. Смолли и Г. Кротко (Нобелевская премия по химии 1996 г.) [3]. Молекула фуллерена образована пятиугольниками и шестиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода. Число атомов

углерода у разных видов этих молекул различно. Самый маленький фуллерен содержит 60 атомов углерода. Эта молекула напоминает футбольный мяч диаметром  $\sim 1$  нм, она образована 12 правильными пятиугольниками и 20 правильными шестиугольниками (рис. 4.2, *а*). Сферическая поверхность может быть покрыта  $n$  шестиугольниками ( $n \neq 1$ ) и 12 пятиугольниками (следствие теоремы Эйлера). Поэтому кроме фуллерена  $C_{60}$  существуют молекулы другого состава:  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ , ...  $C_{90}$ .



**Рис. 4.2.** Модель молекулы фуллерена  $C_{60}$  (*а*) и ее проекционная схема (*б*)

Из проекционной схемы (рис. 4.2, *б*) видно, что в шестичленных кольцах чередуются двойные связи, как в молекуле бензола. В полярных растворителях фуллерены практически нерастворимы, а в неполярных (бензол, толуол), с молекулами которых образуют сольваты, хорошо растворяются.

Молекулы фуллеренов имеют электрофильную природу и вступают в многочисленные реакции с донорами электронов, образуют комплексы с переходными металлами. На основе фуллеренов синтезировано более 10 000 новых соединений.

Адсорбционные свойства фуллеренов изучены недостаточно. Адсорбционная способность этих веществ в отношении полярных веществ невелика, для неполярных веществ — весьма значительна. Было показано [4], что при комнатной температуре адсорбция бензола и толуола из водного раствора обусловлена силами дисперсионного взаимодействия и происходит на микрокристаллах фуллеритах с удельной поверхностью  $\sim 1$  м<sup>2</sup>/г. В расчете на единицу

массы на фуллере  $C_{60}$  адсорбируется больше вещества, чем на активном угле.

#### 4.1.4. Силикагели [6<sup>0</sup>]

Силикагель представляет собой аморфный кремнезем, образовавшийся в результате поликонденсации кремниевых кислот. Он состоит из коллоидных частиц приблизительно сферической формы, размеры которых лежат в пределах от 2 до 20 нм. При высушивании гидрогеля кремниевой кислоты между частицами возникают связи и формируется прочный каркас. Зазоры между частицами образуют поры. Характеристики пор определяются размерами частиц и плотностью их упаковки. На поверхности скелета остаются силанольные группы  $\equiv Si-OH$ , оказывающие существенное влияние на адсорбционные и химические свойства силикагеля. В табл. 4.2 приведены характеристики силикагелей некоторых марок.

Таблица 4.2

#### Характеристики некоторых марок силикагеля

Тип силикагеля	Номер (марка)	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний радиус пор, нм
Крупно-пористый	1	0,42	1,10	300	8,0–10
	2	0,38–0,45	1,05–1,25	300–350	6,0–7,5
	2,5	0,44–0,49	0,90–1,10	350–450	4,5–5,8
Средне-пористый	3	0,50–0,55	0,76–0,85	500–600	2,6–3,5
	4	0,56–0,65	0,61–0,75	550–650	1,8–2,5
Микро-пористый	5	0,65–0,75	0,46–0,60	580–680	1,5–2,0
	6п	0,8	0,25–0,38	400–550	1,0–1,4
	6с	0,8	—	600–750	0,8–1,2

Силикагели применяются для осушки газов и органических жидкостей в промышленных условиях и лабораторной практике, а также как носители для металлических и оксидных катализаторов.

#### 4.1.5. Активный оксид алюминия [6<sup>0</sup>]

Активный оксид алюминия получают путем прокаливания гидроксидов алюминия: тригидратов (гипбсита, байерита, нордстрандита)

и моногидратов (диаспора, окристаллизованного бёмита, гелеобразного бёмита — псевдобёмита). В зависимости от условий термообработки и присутствия щелочных и щелочноземельных металлов, остаточного содержания воды получают различные модификации  $Al_2O_3$ .

1. Низкотемпературные кристаллические модификации  $\gamma$ ,  $\rho$ ,  $\chi$ ,  $\eta$  (температура получения  $<600^\circ C$ ).

2. Высокотемпературные модификации  $\delta$ ,  $\chi$ ,  $\theta$  ( $900\text{--}1000^\circ C$ ).

3. При температурах  $>1000^\circ C$  получают  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  (корунд).

При кристаллизации алюмогеля первичные кристаллические частицы размером 3–8 нм упакованы так, что поры между ними имеют щелевидную или бутылкообразную форму.  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  получают из гиббсита и бёмита (псевдобёмита),  $\eta\text{-}Al_2O_3$  — из байерита. В табл. 4.3 приведены характеристики некоторых марок оксида алюминия.

Таблица 4.3

**Характеристики активного оксида алюминия с гранулами цилиндрической формы [6<sup>0</sup>]**

Марка	Размер гранул, мм	Насыпная плотность, г/л	Удельная поверхность, $m^2/g$	Суммарный объем пор, $cm^3/g$	Преобладающий радиус пор, нм
A-1	4–6 5–25	400–550	180–220	0,8–1,0	7,0 и 300
A-2 A-15	5–25 2,6–3,0 3–7	550–750 600 $\pm$ 50	200	0,7	6,0–10,0
A-64	1,5–2,0 3–7	600 + 50	200	0,7	6,0–10,0
A и B AC-64	3,5–4,5 2,8–3,5 4–5 4–7	610–630 610–630 600–700	200–170 200–170 200	0,6	—

Активный оксид алюминия имеет следующие области применения:

1) осушка газов (например, в процессе полимеризации непредельных углеводородов);

2) очистка масел от продуктов их окисления;

3) очистка потоков жидкостей и газов от соединений, содержащих фторид-ионы;

4) катализаторы и носители для металлсодержащих и оксидных катализаторов в различных процессах (в том числе при нефтепереработке — риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг).

#### 4.1.6. Алумосиликаты

К этим адсорбентам относятся глинистые породы и цеолиты.

Глинистые природные минералы можно разделить на слоистые минералы с расширяющейся решеткой и с жесткой решеткой [6<sup>0</sup>]. К первым относятся микропористые адсорбенты монтмориллонит и вермикулит; удельная поверхность (в случае первичных пор) 420–470 м<sup>2</sup>/г. На них адсорбируются преимущественно полярные вещества.

К слоистым материалам с жесткой решеткой относятся тальк, пиррофиллит, гидрослюда, каолинит. Пористость таких материалов обусловлена зазорами между контактирующими частицами; удельная поверхность  $\leq 150$  м<sup>2</sup>/г.

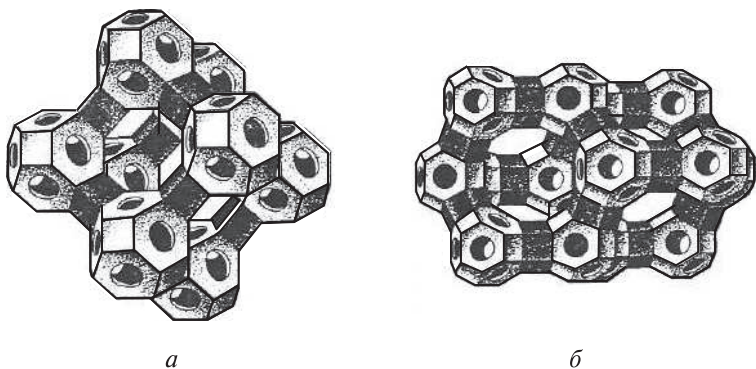
Слоисто-ленточные минералы палыгорскит и сепиолит образуют каналы 0,37×0,64 и 0,56×1,1 нм, которые способны активно поглощать молекулы воды, метанола и аммиака. Вторичные поры в этих минералах могут поглощать также высокомолекулярные вещества и углеводороды.

**Цеолиты [6<sup>0</sup>, 5].** Природные и искусственные цеолиты представляют собой пористые кристаллы со строго регулярным расположением пор. В обычных условиях на воздухе их поры заполнены молекулами воды. Общая формула цеолитов  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  ( $M$  — щелочной или щелочноземельный катион,  $n$  — его валентность). Преобладающие катионы в природных цеолитах —  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ . Первичная кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами  $SiO_4$  и  $AlO_4$ , отрицательный заряд на этих тетраэдрах компенсируется катионами. Из 24 кремний- и алюминийкислородных тетраэдров образуется более крупная структурная единица — кубоктаэдр. При соединении кубоктаэдров образуются решетки различных типов. Молекулы адсорбата в основном поглощаются в полостях цеолитов; полости соединены друг с другом через «окна» строго определенного размера; пройти через «окно» могут только те молекулы, критический диаметр которых не превышает разме-

ры «окна». На этой особенности основано молекулярно-ситовое действие цеолитов — разделение молекул по форме и размеру.

*Природные цеолиты* содержат значительную долю аморфной фазы; они нашли применение в различных технологических процессах. К природным цеолитам относятся морденит, шабазит, фожазит, клиноптилолит.

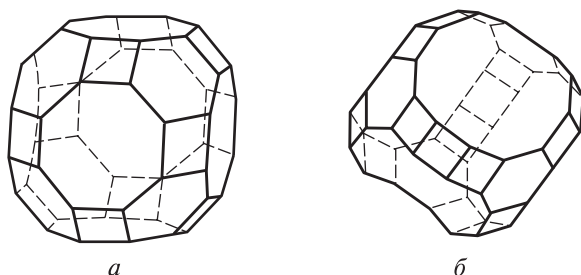
*Искусственные цеолиты* имеют значение в основном в технике и лабораторной практике. В зависимости от способа соединения кубооктаэдров (рис. 4.3) образуются цеолиты типа А (кубическая решетка) или типов X и Y (решетка типа алмаза).



**Рис. 4.3.** Структура синтетических цеолитов типа А (а) и X (б) [6<sup>0</sup>]

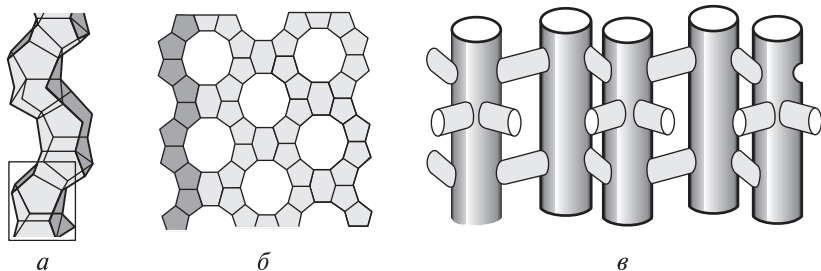
Итак, в цеолитах кубооктаэдры объединены так, что пустоты (большие полости) в решетке соединены друг с другом посредством «окон». Полости и «окна» образуют каналы, которые пронизывают решетку цеолита. На рис. 4.4 показаны адсорбционные полости цеолитов типа А (а) и X (б)

В случае цеолитов типа А «окна» по форме напоминают восьмичленные кольца, а у цеолитов типа X — 12-членные кольца; в цеолитах типа А диаметр «окна» — 0,8 нм, в цеолитах X (фожазите) ~ 1,24 нм. Свойства цеолитов во многом зависят от соотношения между числом кремний- и алюминийкислородных тетраэдров. Модуль  $\text{Si} : \text{Al}$  цеолитов типа А всегда 1. Для цеолита типа X —  $\text{Si} : \text{Al} \geq 1,1$ , для цеолита Y —  $\text{Si} : \text{Al} > 3$ , хотя решетка сохраняется такой же, как у цеолита X. Получены цеолиты, содержащие больше



**Рис. 4.4.** Адсорбционные полости цеолитов типа А (а) и Х (б) [6<sup>0</sup>]

кремния, чем алюминия; они носят название «пентасилы», общая формула  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ , где  $n$  может быть от 5 до 1000. На рис. 4.5 схематически показаны структура (а) и каналы (б, в) пентасила ZSM-5.



**Рис. 4.5.** Схемы структуры цеолита типа пентасил ZSM-5 (а) и каналов в нем (б — вид сверху; в — вид сбоку) [5]

Цеолиты, как правило, это микропористые адсорбенты; синтезированы и мезопористые адсорбенты — VPI-5 с диаметром «окон» 1,2 нм и MCM-41 с диаметром «окон» 1,2–1,5 нм.

Цеолиты применяются как осушители, адсорбенты и катализаторы, например, в реакциях изомеризации, гидрокрекинга и алкилирования углеводородов.



## 4.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АДсорбЦИИ НА ПОРИСТЫХ АДсорбЕНТАХ

В связи с тем, что пористые адсорбенты имеют большое практическое значение, необходимо описать их свойства в рамках равновесной термодинамики.

Сначала рассмотрим микропористые адсорбенты; к ним относятся некоторые типы активных углей, силикагелей и цеолиты.

### 4.2.1. Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ)

В технике в качестве адсорбентов находят применение, как правило, микропористые материалы. В реальных микропористых адсорбентах имеется небольшое количество пор переходных размеров и макропор; можно оценить количество адсорбата, приходящееся на такие поры. Если  $\gamma$  — удельная адсорбция в ммоль/м<sup>2</sup>,  $s_{\Pi}$  — удельная поверхность этих пор, то общее количество адсорбата в порах переходного размера и в макропорах при постоянных  $p$  и  $T$  равно

$$a_{\Pi} = \gamma s_{\Pi} \quad (4.1)$$

и адсорбция  $a$  в микропорах определяется как

$$a = a_{\text{эксп}} - \gamma s_{\Pi} \quad (4.2)$$

где  $a_{\text{эксп}}$  — экспериментальное количество адсорбата, задержанное при заданных условиях. Обычно поправку на адсорбцию в порах переходного размера вносят, когда  $s_{\Pi} > 25$  м<sup>2</sup>/г. Теория объемного заполнения пор была создана М. М. Дубининым, А. В. Астаховым и Л. В. Радущкевичем [5<sup>0</sup>, 6] и в дальнейшем развивалась многими исследователями [7–19]. Эта теория описывает физическую адсорбцию, обусловленную дисперсионными и другими силами электростатического происхождения (см. главу 3). Наряду с величиной  $a$  в теории используется степень заполнения микропор

$$\theta = a/a_0 \quad (4.3)$$

где  $a_0$  — предельное заполнение микропор, зависящее от температуры:

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)] \quad (4.4)$$

Здесь  $\alpha$  — термический коэффициент предельной адсорбции, зависящий от плотности жидкого адсорбата  $\rho_{\text{кип}}$  при температуре кипения и от плотности  $\rho_{\text{кр}}$  при критической температуре:

$$\alpha = \frac{\ln(\rho_{\text{кип}}/\rho_{\text{кр}})}{(T_{\text{кр}} - T_{\text{кип}})} \quad (4.5)$$

где  $T_{\text{кр}}$  и  $T_{\text{кип}}$  — критическая температура и температура кипения соответственно. Значения плотностей можно взять из справочников. Расчет  $a_0$  по формуле (4.4) достаточно надежен.

Вывод формул данной теории основан на методе Гиббса, поскольку при выводе используется дифференциальная молярная работа адсорбции (см. гл. 1, формулы (1.31) и (1.37)):

$$A = RT \ln \left( \frac{p_s}{p} \right) \quad (4.6)$$

или в более общей форме при высоком давлении

$$A = RT \ln \left( \frac{f_s}{f} \right) \quad (4.7)$$

где  $f_s$  и  $f$  — летучести. Представим работу адсорбции в виде безразмерной величины  $A/E$ , где  $E$  — **характеристическая свободная энергия адсорбции**. В таком представлении можно записать термическое уравнение адсорбции в общей форме:

$$\theta = f(A/E, n) \quad (4.8)$$

Можно считать, что (4.8) — функция распределения микропор по значениям дифференциальной молярной работы адсорбции,  $E$  и  $n$  — параметры этой функции. Из (4.8) следует

$$A = E\varphi(\theta, n) \quad (4.9)$$

Эта функция описывает **характеристическую кривую**. Если для различных адсорбатов  $\varphi$  и  $n$  одинаковы, то

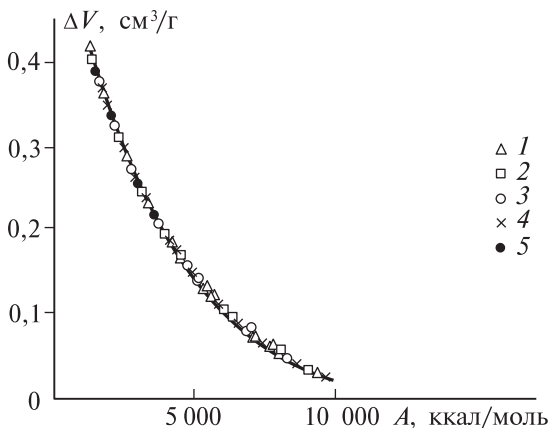
$$\frac{A}{A_0} = \frac{E}{E_0} = \beta \quad (4.10)$$

т. е. в координатах  $A - \theta$  характеристические кривые аффинны (при одинаковых значениях  $\theta$  отношения ординат постоянны и равны  $\beta$ ).

Верхний индекс 0 относится к величинам для стандартного пара. Сказанное справедливо до тех пор, пока сохраняется условие постоянства  $\varphi$  и  $n$ . При некотором значении  $\theta^0$   $E = A$  и

$$\varphi(\theta^0, n) = 1 \quad (4.11)$$

Это означает, что заполнение  $\theta^0$  для разных веществ одинаково. По одной точке на изотерме адсорбции, которая соответствует заполнению  $\theta^0$ , можно определить характеристическую свободную энергию адсорбции. Из представления о том, что функция (4.8) — это функция распределения при  $n = \text{const}$ , следует ее температурная инвариантность для определенной адсорбционной системы и независимость параметров  $E$  и  $n$  от температуры. В качестве примера на рис. 4.6 показано совпадение характеристических кривых в случае адсорбции бензола на активном угле СК при различных температурах ( $\Delta V$  — объем адсорбата на 1 г адсорбента).



**Рис. 4.6.** Характеристическая кривая адсорбции бензола на активном угле СК при различных температурах: 20°C (1), 50°C (2), 80°C (3), 110°C (4), 140°C (5) [5]

Аналогичные совпадения характеристических кривых при различных температурах наблюдались для многих других систем: бензол на других марках углей,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на цеолитах LiX и NaX.

С помощью выражений (4.6) и (4.10) при наличии одной экспериментальной изотермы адсорбции пара I при  $T_1$  можно рассчитать величину адсорбции пара II ( $a_2$ ) при равновесном давлении пара  $p_2$  и температуре  $T_2$ , если известен коэффициент аффинности  $\beta_{21}$  к аналогичной кривой пара II. С этой целью определим равновесное давление пара I ( $p_1$ ), соответствующее давлению пара II ( $p_2$ ) при условии  $\theta_1 = \theta_2$ . Из (4.10)  $A_2/A_1 = \beta_{21}$  и из формулы (4.6) получаем

$$\frac{T_2}{T_1} \frac{\ln(p_s^{\text{II}}/p_2)}{\ln(p_s^{\text{I}}/p_1)} = \beta_{21} \quad (4.12)$$

Отсюда

$$\ln p_2 - \ln p_s^{\text{II}} = \beta_{21} \frac{T_1}{T_2} \ln \left( \frac{p_s^{\text{I}}}{p_1} \right) \quad (4.13)$$

Представим  $a_0$  через плотность адсорбата  $\rho$ . Если  $W_0$  — полный объем всего пространства пор, то

$$a_0 = W_0 \rho \quad (4.14)$$

С учетом равенства  $\theta_1 = \theta_2$  и формулы (4.14) можно записать

$$\frac{a_2}{a_{02}} = \frac{a_1}{a_{01}} \quad \text{и} \quad a_2 = a_1 \frac{a_{02}}{a_{01}} = a_1 \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (4.15)$$

Формулы (4.13) и (4.15) дают возможность рассчитать искомую величину  $a_2$  и соответствующее ей равновесное давление  $p_2$  для пара II, относящееся к изотерме при температуре  $T_2$ . Если  $T_1$  и  $T_2$  лежат ниже температур кипения адсорбатов, то  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотности нормальных жидкостей. Если  $T_1$  и  $T_2$  выше температуры кипения жидкостей, то в (4.15) отношение  $a_{02}/a_{01}$  следует рассчитывать по формуле (4.4). Обычно исходная изотерма I (в том числе и для стандартного пара) определяется ниже  $T_{\text{кип}}$  и поэтому  $\rho_1$  представляет собой плотность нормальной жидкости, и, если выбраны условия  $T_2 > T_{\text{кип}}$ , плотность  $\rho_2$  находят из выражения

$$\ln \rho_2 = \ln \rho_0 - \alpha(T_2 - T_1) \quad (4.16)$$

Здесь  $\rho_0$  — плотность нормальной жидкости при температуре кипения.

Из вышеизложенного следует вывод, что по точкам изотермы пара I можно построить изотерму пара II при другой температуре, не прибегая к экспериментальному определению изотермы пара II.

### Математическая форма теории

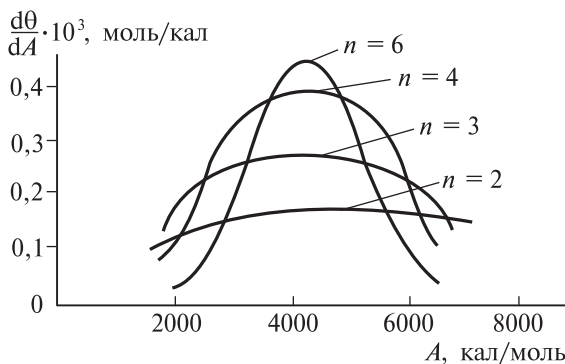
При условии температурной инвариантности характеристических кривых (см. рис. 4.6) основное уравнение (4.8) можно представить в явной форме, если использовать функцию интегрального распределения Вейбулла, которая в нормированной форме имеет вид

$$F(A) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (4.17)$$

где  $E$  и  $n$  не зависят от температуры. После дифференцирования по  $A$  получаем дифференциальную функцию распределения по  $A$  (плотность вероятности):

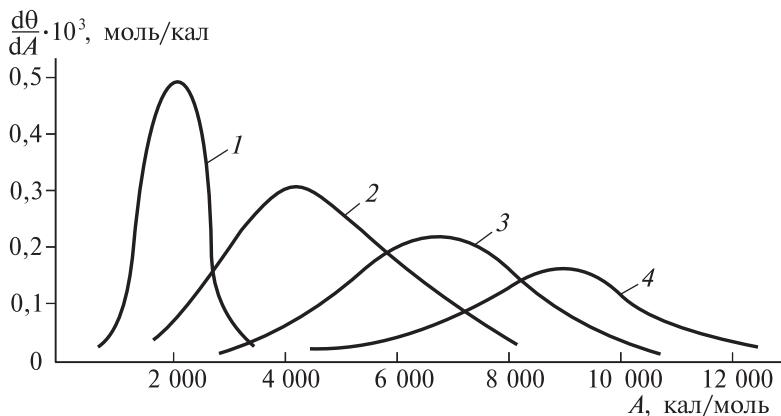
$$\frac{dF}{dA} = \frac{nA^{n-1}}{E^n} \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (4.18)$$

На рис. 4.7 и 4.8 показаны графики функции (4.18) при различных значениях  $n$  и  $E$ .



**Рис. 4.7.** Функция распределения (4.18) при  $n = 2, 3, 4$  и  $6$  и при  $E = 5000$  кал/моль  $[5^0]$

Из выражения для работы адсорбции (4.6) в случае предельного заполнения  $p/p_s = 1$ ,  $A = 0$  и  $F(A) = 0$ ; напротив, в области очень малого заполнения  $p/p_s \rightarrow 0$  и  $F(A) = 1$ , поэтому  $F(A)$



**Рис. 4.8.** Функция распределения (4.18) при  $n = 3$  для  $E = 2500$  (1), 5000 (2), 7500 (3) и 10 000 кал/моль (4) [5<sup>0</sup>]

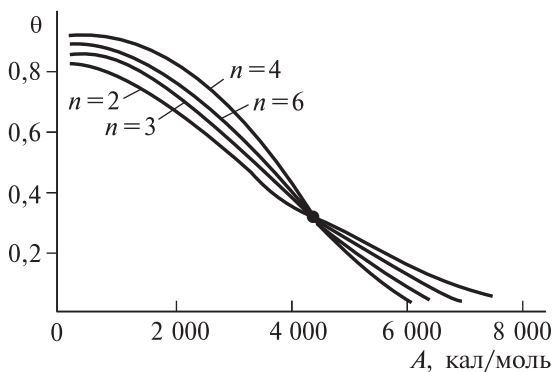
можно отождествить с долей незаполненного объема адсорбционного пространства микропор. Тогда из (4.17) получаем

$$F(A) = 1 - \theta \quad \text{и} \quad \theta = \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (4.19)$$

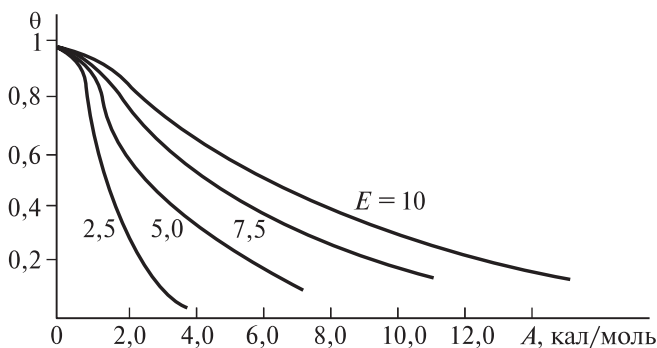
В логарифмической форме экспоненциальная функция (4.19) совпадает с характеристической кривой (4.9), поскольку при  $n = \text{const}$  и при одинаковом заполнении микропор  $\theta$

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{E_2}{E_1} = \beta \quad (4.10')$$

Если выбрать заполнение  $\theta_0 = 0,368 = 1/e$  ( $e$  — основание натурального логарифма), то  $E = A_0$ . Это означает, что по физическому смыслу **характеристическая энергия адсорбции  $E$  равна дифференциальной мольной работе адсорбции при заполнении  $\theta = 0,368$** . Опыт показывает, что  $n$  — небольшие целые числа. На рис. 4.9 показаны зависимости  $\theta$  от  $A$  при  $E = \text{const}$  и различных  $n$ , а на рис. 4.10 при  $n = 3$  и разных значениях  $E$ .



**Рис. 4.9.** Зависимость  $\theta$  от  $A$  при  $E = 5000$  кал/моль и  $n = 2, 3, 4, 6$  [5<sup>0</sup>]



**Рис. 4.10.** Зависимость  $\theta$  от  $A$  при различных значениях  $E$  (в ккал/моль) и  $n = 3$  [5<sup>0</sup>]

Из (4.6) и (4.10') следует, что

$$E = RT \ln \left( \frac{p_s}{p_{\text{хар}}} \right) \quad (4.20)$$

где  $p_{\text{хар}}$  — равновесное давление адсорбата при  $\theta = 0,368$ .

Из (4.19) следует термическое уравнение адсорбции:

$$a = a_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (4.21)$$

Линейная форма этого уравнения имеет вид

$$\ln a = \ln a_0 - \frac{A^n}{E^n} \quad (4.22)$$

При заданном  $n$  из (4.22) можно определить предельное заполнение  $a_0$  и величину  $E$  по данным для одной экспериментальной изотермы адсорбции. Дифференциальную мольную работу адсорбции  $A$  можно рассчитать по формуле (4.6) для каждой точки на изотерме ( $a$ ,  $p$ ).

Оценку параметра  $n$  можно выполнить следующим образом. Сначала приближенно определяют величину  $a_0$  путем экстраполяции  $a$  в область высоких давлений ( $p/p_s > 0,3$ ), когда она очень медленно растет. Затем находят  $a$  для характеристической точки:

$$a_{\text{хар}} = 0,368 a_0 \quad (4.23)$$

С помощью (4.20) находят  $E$

$$E = RT \ln \left( \frac{p_s}{p_{\text{хар}}} \right)$$

После подстановки (4.20) в (4.22) и двойного логарифмирования получаем

$$n = \frac{\ln[\ln(a_0/a)]}{\ln(A/E)} \quad (4.24)$$

Отсюда следует, что по одной точке изотермы можно рассчитать  $n$ ; более точное значение  $n$  можно найти по одной точке изотермы, превышающей критическую точку  $\theta_0$  приблизительно в 2 раза. Рассчитанную по формуле (4.24) величину округляют до целого числа. Величину  $a_0$  можно представить в виде

$$a_0 = W_0 \rho^*, \quad W_0 = a_0 v^* \quad (4.25)$$

Здесь  $W_0$  — предельный объем микропор,  $\rho^*$  — плотность жидкого адсорбата с учетом поправки на температуру,  $v^*$  — мольный объем жидкого адсорбата.

Теория была проверена на активных углях. В этом случае, как показал опыт,  $n = 2$  и используется формула:

$$a = \frac{W_0}{v^*} \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^2 \right] \quad (4.26)$$



или в более общем случае для паров различных веществ

$$a = \frac{W_0}{v^*} \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (4.27)$$

Величины  $W_0$  и  $E_0$  определяют по изотерме стандартного пара (обычно по бензолу), для которого  $\beta = 1$ . Коэффициенты аффинности находят с помощью парахоров, которые рассчитывают по формуле:

$$P = \frac{M\gamma^{0,25}}{\rho_L - \rho_v} \quad (4.28)$$

где  $M$  — молекулярная масса адсорбата,  $\rho_L$  и  $\rho_v$  — плотности жидкого адсорбата и его пара соответственно,  $\gamma$  — поверхностное натяжение.  $\beta = P/P_0$ , где  $P_0$  относится к стандартному веществу. Ниже приведены коэффициенты  $\beta$  для некоторых адсорбатов.

	$C_6H_6$	$N_2$	Kr	$C_2H_5Cl$	$n-C_4H_{10}$	$n-C_6H_{14}$
$\beta$	1	0,33	0,37	0,71	0,87	1,29

Если в (4.27) подставить выражение для работы адсорбции (4.6), получим уравнение Дубинина–Радushкевича

$$a = \frac{W_0}{v^*} \exp \left[ - \frac{BT^2}{\beta^2} \left( \lg \frac{p_s}{p} \right)^2 \right] \quad (4.29)$$

которое содержит параметры  $W_0$  и  $B$ . Параметр  $B$  связан с  $E$ :

$$E = \left( \frac{1}{B} \right)^{1/2} \quad (4.30)$$

Линейная форма уравнения (4.29) имеет вид

$$\ln a = c - D \left( \ln \frac{p_s}{p} \right)^2 \quad (4.31)$$

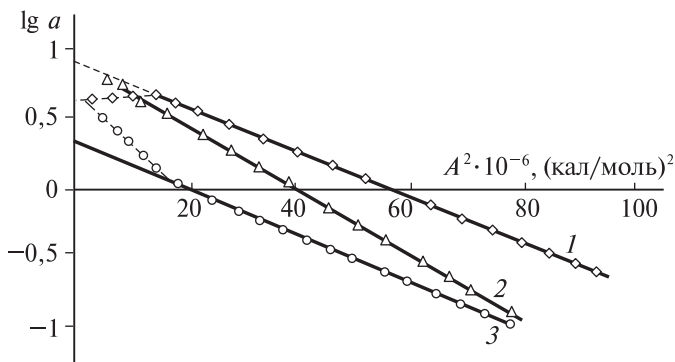
где

$$c = \ln \frac{W_0}{v^*}, \quad (4.31')$$

$$D = \frac{BT^2}{\beta^2} \quad (4.31'')$$

Из линейной зависимости  $\ln a - [\ln(p_s/p)]^2$  можно оценить  $c$  и  $D$ , а, зная  $c$  и  $D$ , найти  $W_0$  и  $B$  при известном  $\beta$ .

На рис. 4.11 показаны экспериментальные изотермы в случае адсорбции бензола на трех образцах активных углей (СА, СК, АГ), которые были получены из различных исходных веществ и активированы разными способами.



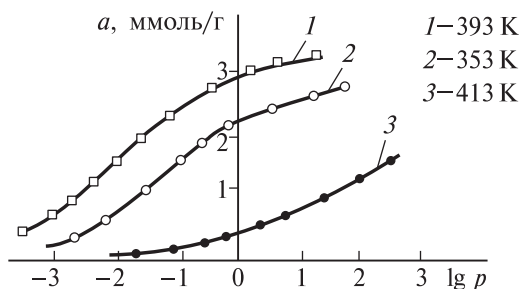
**Рис. 4.11.** Изотермы адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  при 293 К на различных углях в координатах линейной формы уравнения (4.27): 1 — СА, 2 — СК, 3 — АГ [5<sup>0</sup>]

Таким образом, рассмотренная здесь теория имеет универсальный характер и позволяет из анализа экспериментальных данных получить характеристики микропористых адсорбентов.

Отклонение от прямой в случае активного угля СА объясняется очень малым диаметром микропор у этого адсорбента, сопоставимым с размером молекулы бензола. Линейная зависимость в широком диапазоне значений  $A$  реализуется при выборе  $n = 3$ ; по-видимому, этот случай связан с наложением двух микропористых структур с различными значениями параметров  $A$  и  $E$ .

На рис. 4.12 приведены изотермы адсорбции циклогексана на активном угле СА, рассчитанные при  $n = 3$ ; точки — экспериментальные данные.

Теорию объемного заполнения микропор (ТОЗМ) можно применить и к другим адсорбентам. В зависимости от типа цеолита используют  $n = 3$  и другие значения. С учетом суперпозиции различных типов микропор теория в принципе может описать



**Рис. 4.12.** Изотермы адсорбции  $C_6H_{12}$  на активном угле СА при разных температурах [ $5^\circ$ ]

также адсорбцию на аморфных адсорбентах, таких как силикагели, алюмосиликаты, пористые стекла.

#### 4.2.2. Деформация пор микропористых адсорбентов

В случае непористых, широкопористых и мезопористых адсорбентов влиянием молекул адсорбата на состояние адсорбента можно пренебречь и считать адсорбент практически инертным [ $1^0$ ]. Напротив, характерная особенность микропористых адсорбентов (диаметр пор 0,5–1 нм) состоит в том, что число атомов адсорбента на поверхности пор, непосредственно контактирующих с молекулами адсорбата, соизмеримо с числом атомов в объеме адсорбента, и поэтому частицы адсорбата и адсорбента выступают почти как равноправные участники адсорбционного процесса. Это обстоятельство должно отражаться в значениях термодинамических характеристик адсорбции. В 30–70-х гг. XX в. зарубежные и отечественные исследователи обнаружили неинертность микропористых адсорбентов [2–5]. В. А. Бакаевым [15, 16] предложено выражение для изостерической теплоты адсорбции  $q_{st}$ , в котором учтена механическая деформация адсорбента, влияние температуры на объем адсорбента, изменение градиента напряженности сорбционного поля в микропорах локального типа, обусловленного специфическими высокоэнергетическими взаимодействиями:

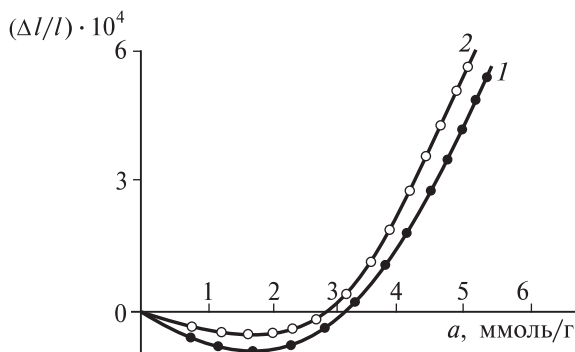
$$q_{st} = -RZ \left( \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_a \left[ 1 - \left( \frac{\partial v(a)}{\partial a} \right)_T \frac{1}{v_g} \right] - \left( \frac{\partial p}{\partial a} \right)_T \left[ v(a) - T \left( \frac{\partial v(a)}{\partial T} \right)_a \right] \quad (4.32)$$

где  $Z = pv_g/RT$  — коэффициент сжимаемости газовой фазы при давлении  $p$ , удельном объеме  $v_g$  и температуре  $T$ ;  $v(a) = V_1/m_0$  — приведенный удельный объем адсорбционной системы адсорбент–адсорбат;  $V_1$  — объем этой системы,  $m_0$  — масса обезгаженного адсорбента;  $a$  — адсорбция как полное содержание. В (4.32) члены  $(\partial v(a)/\partial a)_T$  и  $v(a)$  отражают изменение объема адсорбента при адсорбции; влияние температуры на объем адсорбента в изостерических условиях передается членом  $(\partial v(a)/\partial T)_a$ ; изменения градиентов напряженности сорбционного поля в микропорах, которые обусловлены локальными изменениями сорбционного поля под действием специфических взаимодействий с высокой энергией, связаны с членами  $(\partial \ln p/\partial(1/T))_a$  и  $(\partial p/\partial a)_T$ .

В систематических экспериментальных исследованиях, выполненных под руководством А. А. Фомкина [17–20], была изучена стимулированная адсорбцией деформация микропористых адсорбентов в широком интервале давлений (от 0,1 Па до 20 МПа) и при разных температурах (77, 120 и 600 К). В качестве адсорбентов использовались микропористые углеродные адсорбенты: активный уголь ACS из карбида кремния, СКТ-2Б и СКТ-7Б из торфа, активные угли ФАС, АУК, РАИ-10 и др., а также цеолиты типа А и X; адсорбаты — неполярные газы Хе, Kr, Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и полярные газы CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>; размеры пор адсорбентов, использованных в этих экспериментах, соизмеримы с размерами молекул адсорбата.

Был сконструирован дилатометр — специальное прецизионное устройство для измерения относительного изменения длины  $\Delta l/l$  (и, следовательно, объема) образца адсорбента при адсорбции в зависимости от равновесного давления и количества адсорбированного вещества [19]. Для цеолита NaX зависимость  $\Delta l/l$  от количества адсорбированного ксенона приведена на рис. 4.13. Наблюдаемое небольшое сжатие образца цеолита NaX при малом количестве адсорбата (3–4 ммоль/г) обусловлено преобладанием сил притяжения между адсорбированными атомами ксенона на противоположных стенках поры; с увеличением количества адсорбата преобладают силы отталкивания, вызывающие расширение пор (максимальное относительное увеличение объема 0,06%) [20].

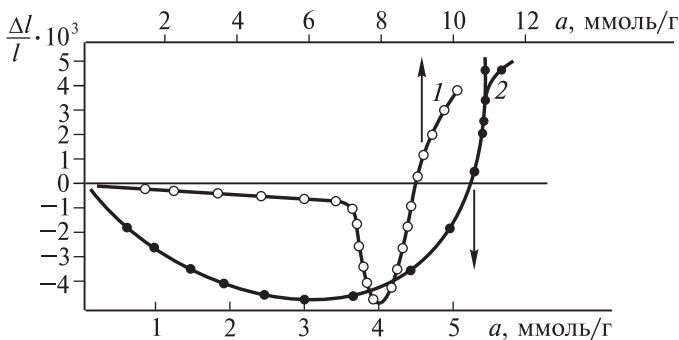
Анализ зависимости (4.32) в случае системы Хе — цеолит NaX с учетом деформации адсорбента показал, что в области низких давлений ( $p < 100$  кПа) изостерическая теплота адсорбции не зависит



**Рис. 4.13.** Относительная деформация кристалла цеолита NaX при адсорбции Xe: 1 — 273 К, 2 — 333 К

от деформации, а при высоких давлениях ( $\sim 12$  МПа) изменяется на 10–15%. Было обнаружено, что величина адсорбционной деформации, наблюдаемая и во многих других системах, зависит от природы адсорбента и адсорбата, а также от температуры. Зависимость относительной деформации микропористых углеродных адсорбентов от адсорбции бензола показана на рис. 4.14.

Видно, что в данном случае оба эффекта — сжатие и расширение — выражены сильнее, чем для системы цеолит NaX–Xe. На примере адсорбции бензола адсорбентом ФАС была найдена



**Рис. 4.14.** Зависимость относительной деформации адсорбентов AC (1) и ACS (2) от количества адсорбированного  $C_6H_6$  при  $T = 293$  К

зависимость максимального расширения от характеристической энергии  $E_0$

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\max} = kE_0^7 \quad (4.33)$$

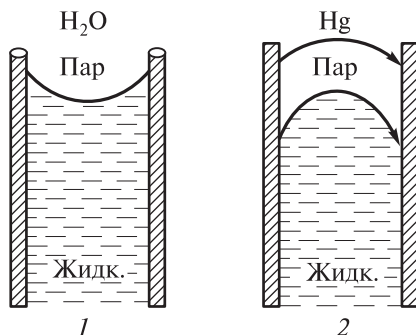
где  $k$  — константа, зависящая от модуля всестороннего сжатия. Формула (4.33) хорошо описывает адсорбцию  $C_6H_6$  угольными адсорбентами СКТ-7Б, СКТ-2Б, АС.

Относительная деформация адсорбентов оказалась более значительной, если молекулы адсорбата имели более высокую поляризуемость  $\alpha$ . Например, для системы  $CO_2$ –цеолит NaX  $\Delta l/l = 8 \cdot 10^{-3}$  (273 К), для системы Ar–цеолит NaX  $\Delta l/l = 6 \cdot 10^{-3}$  (273 К); для  $CO_2$   $\alpha = 2,554 \text{ \AA}^3$ , для Ar  $\alpha = 1,642 \text{ \AA}^3$ . Эта зависимость деформации адсорбентов от поляризуемости связана с тем, что поляризуемость входит в выражение для потенциала дисперсионного взаимодействия (3.49), которое преобладает во взаимодействии молекул адсорбата со стенками пористых каналов адсорбентов.

Таким образом, учет неинертности микропористых адсорбентов вносит существенные коррективы в значения изостерической теплоты адсорбции и в другие термодинамические параметры системы адсорбент–адсорбат при высоких равновесных давлениях.

### 4.3. АДсорбция на мезопористых адсорбентах

Поры диаметром от 10 до 50 нм заполняются жидким адсорбатом при  $p < p_s$ , т. е. при пониженном равновесном давлении наблюдается конденсация адсорбата. На опыте это проявляется в виде адсорбционно-десорбционного гистерезиса, т. е. происходит расхождение равновесных изотерм адсорбции и десорбции. Это явление используется для расчета распределения пор по размерам (по диаметрам), что весьма полезно для практических целей. Для получения теоретических формул, описывающих капиллярную конденсацию, необходимо воспользоваться методом Гиббса для криволинейной поверхности раздела. В тонких капиллярах, заполненных жидкостью, возможно два типа искривления поверхности — вогнутый (1) и выпуклый (2) мениски (рис. 4.15). Случай вогнутого мениска (1) реализуется, если притяжение молекул жидкости к стенке капилляра больше, чем межмолекулярное взаимодействие внутри жидкости (вода, органические вещества),



**Рис. 4.15.** Вогнутый (1) и выпуклый (2) мениски в капилляре

выпуклый мениск (2) — если это притяжение меньше (ртуть). Для адсорбции интерес представляет только вогнутый мениск (1).

Согласно методу Гиббса, изложенному в главе 1, фундаментальное уравнение для границы раздела фаз имеет вид

$$dU^s = TdS^s + \sum \mu_i dn_i^s + \gamma dA \quad (4.34)$$

а для объемных фаз ( ' — пар, '' — жидкость)

$$dU' = TdS' - p'dV' + \sum \mu_i' dn_i' \quad (4.35)$$

$$dU'' = TdS'' - p''dV'' + \sum \mu_i'' dn_i'' \quad (4.36)$$

В условиях равновесия ( $T = \text{const}$ ) во всех фазах, химические потенциалы компонентов во всех фазах равны  $\mu_i = \mu_i' = \mu_i''$ . Суммарные экстенсивные параметры всей системы постоянны

$$S = S' + S'' + S^s = \text{const}$$

$$V = V' + V'' = \text{const}$$

$$n_i = n_i' + n_i'' + n_i^s = \text{const}$$

При постоянных  $S$  и  $V$  внутренняя энергия  $U$  (термодинамический потенциал) в состоянии равновесия минимальна

$$dU_{S,V} = 0 \quad (4.37)$$

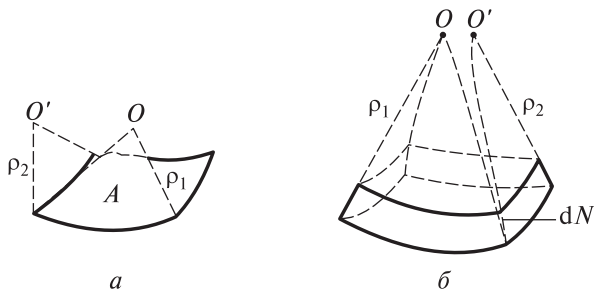
Поэтому при суммировании выражений (4.34), (4.35) и (4.36) получаем

$$dU_{S,V} = dU^s + dU' + dU'' = 0$$

Откуда, учитывая указанное выше постоянство интенсивных и экстенсивных параметров, а также  $dV'' = -dV'$ , находим связь между давлениями в равновесных фазах пар-жидкость:

$$(p'_{\text{пар}} - p''_{\text{жидк}})dV' = \gamma dA \quad (4.38)$$

Фаза пара имеет положительную кривизну поверхности; для пояснения этого рассмотрим чертеж на рис. 4.16.



**Рис. 4.16.** Элемент криволинейной поверхности  $A$  и его смещение по нормали  $N$ ;  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — углы при  $O$  и  $O'$

На рис. 4.16,  $a$   $O$  и  $O'$  — центры кривизны,  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — радиусы кривизны,  $A$  — площадь малого фрагмента криволинейной поверхности. Вследствие малой площади  $A$  и малых  $\theta_1$  и  $\theta_2$   $\sin \theta \approx \theta$ . Отсюда следует, что

$$A = \rho_1 \theta_1 \rho_2 \theta_2 \quad (4.39)$$

На рис. 4.16,  $b$  показано приращение обоих радиусов на малую величину  $dN$ , это изменяет площадь поверхности фрагмента

$$A + dA = (\rho_1 + dN)\theta_1(\rho_2 + dN)\theta_2 \quad (4.40)$$

После вычитания из (4.40) выражения (4.39) и преобразования получаем

$$dA = \theta_1 \theta_2 \{ [\rho_1 \rho_2 + (\rho_1 + \rho_2)dN + (dN)^2] - \rho_1 \rho_2 \} \quad (4.41)$$

Поскольку  $(dN)^2$  — бесконечно малая второго порядка, ею можно пренебречь, поэтому

$$dA = \theta_1 \theta_2 (\rho_1 + \rho_2) dN \quad (4.42)$$



Из формулы (4.39) следует, что  $\theta_1 \theta_2 = A/\rho_1 \rho_2$ ; подстановка этого выражения в (4.42) дает

$$dA = \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) AdN \quad (4.42')$$

Величина  $AdN = dV'$  — это прирост объема фазы пара, и поэтому

$$dA = \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) dV' \quad (4.43)$$

После умножения (4.43) на поверхностное натяжение  $\gamma$  и приравнивания  $\gamma dA$  к левой части формулы (4.38) получаем

$$p'_{\text{пар}} - p''_{\text{жидк}} = \gamma \left( \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (4.44)$$

Величина  $c = 1/\rho$  называется *кривизной*; при подстановке  $c_1 = 1/\rho_1$  и  $c_2 = 1/\rho_2$  в (4.44) получаем уравнение Лапласа, которое связывает давление в равновесных фазах с кривизной поверхности раздела фаз:

$$p'_{\text{пар}} - p''_{\text{жидк}} = \gamma(c_1 + c_2) \quad (4.45)$$

Рассмотрим частные случаи.

1. Если мениск представляет собой фрагмент сферы, то точки  $O$  и  $O'$  совмещены, общий радиус кривизны выражен через  $c_1 = c_2 = 1/r$ , и из уравнения (4.45), следует, что

$$p'_{\text{пар}} - p''_{\text{жидк}} = \frac{2\gamma}{r} \quad (4.46)$$

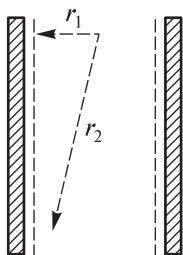
2. Цилиндрический мениск. В этом случае жидкая пленка адсорбата покрывает стенки цилиндрического капилляра, как показано на рис. 4.17.

Видно, что первый радиус кривизны  $r_1$  близок к радиусу цилиндра, а второй  $r_2$  стремится к бесконечности ( $r_2 \rightarrow \infty$ ). Отсюда следует, что

$$c_1 = 1/r_1, \quad \text{а} \quad \lim c_2 = 1/r_2 = 0$$

Поэтому

$$p'_{\text{пар}} - p''_{\text{жидк}} = \frac{\gamma}{r_1} \quad (4.47)$$



**Рис. 4.17.** Цилиндрический мениск

3. Предельный случай плоской поверхности раздела (рассмотрен ранее в главе 1):  $r_1 \rightarrow \infty$ ,  $r_2 \rightarrow \infty$ , т. е.  $c_1 + c_2 = 0$

$$p'_{\text{пар}} = p''_{\text{жидк}} = p_s$$

Для определения равновесного давления пара  $p'$ , при котором происходит конденсация жидкости в капилляре, необходимо найти связь между  $p'$  и давлением насыщенного пара  $p_s$  над плоской поверхностью жидкости. В реальных мезопористых адсорбентах диаметр пор составляет  $\sim 10^{-6}$  см. Поскольку для любых случаев  $\gamma > 0$ , т. е.  $p'_{\text{пар}} - p''_{\text{жидк}} > 0$ , давление в объеме жидкости  $p''_{\text{жидк}}$  — отрицательная величина, по абсолютной величине очень большая (для воды при комнатной температуре расчет по приведенным выше формулам дает значение  $-289$  атм). Это объясняется сильным «растяжением» жидкости под действием сил сцепления молекул жидкости со стенками капилляра.

На рис. 4.18 изображены капилляр, заполненный жидким адсорбатом, который образует вогнутый мениск, и широкий сосуд с плоской поверхностью жидкости. Обе системы находятся при одинаковой постоянной температуре  $T$ .

При переносе 1 моля жидкости из широкого сосуда в капилляр изменение химического потенциала жидкости равно

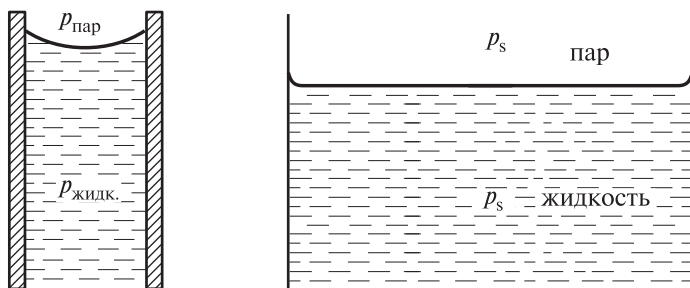
$$\Delta\mu = V_m \Delta p = (p_{\text{жидк}} - p_s) V_m$$

Поскольку выше было показано, что  $|p_{\text{жидк}}| \gg p_s$ , можно записать

$$\Delta\mu = V_m p_{\text{жидк}} \quad (4.48)$$

Из формулы (4.44) с учетом приведенного неравенства следует

$$p_{\text{жидк}} = -\gamma(c_1 + c_2) \quad (4.49)$$



**Рис. 4.18.** Схема, поясняющая вывод уравнения Томсона–Кельвина

При равновесии химические потенциалы жидкости и пара равны, поэтому при переносе 1 моля жидкости из равновесного пара

$$\Delta\mu_{\text{ж}} = \Delta\mu_{\text{пар}} \quad (4.50)$$

Нетрудно показать, что

$$\Delta\mu_{\text{пар}} = RT \ln \left( \frac{p}{p_s} \right) \quad (4.51)$$

Из (4.48)–(4.51) следует

$$RT \ln \left( \frac{p}{p_s} \right) = -\gamma(c_1 + c_2)V_m$$

Откуда получаем уравнение Томсона–Кельвина

$$p = p_s \exp \left[ -\frac{\gamma(c_1 + c_2)V_m}{RT} \right] \quad (4.52)$$

Для любого жидкого адсорбата значения  $\gamma$  и  $V_m$  известны, поэтому это уравнение можно применить к различным менискам, чтобы рассчитать давление пара  $p$  в капиллярах.

1. Сферический мениск:

$$c_1 + c_2 = 2\gamma/r, \quad p_{\text{сф}} = p_s \exp(-2\gamma V_m/rRT) \quad (4.53)$$

2. Цилиндрический мениск:

$$c_1 + c_2 = \gamma/r, \quad p_{\text{ц}} = p_s \exp(-\gamma V_m/rRT) \quad (4.54)$$

## 3. Плоская поверхность

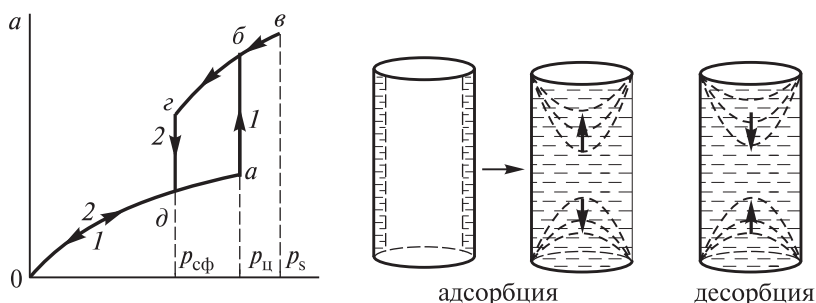
$$c_1 + c_2 = 0, \quad p = p_s \quad (4.55)$$

Из этих соотношений видно, что

$$p_{\text{сф}} < p_{\text{ц}} < p_s \quad (4.56)$$

С помощью уравнения Томсона–Кельвина и соотношений (4.53), (4.54) можно объяснить явление капиллярной конденсации и рассчитать распределение пор по значениям диаметров.

Рассмотрим постепенное заполнение пор адсорбентом и последующую десорбцию. Сначала проанализируем оба равновесных процесса для идеализированного адсорбента, образующего открытые с обеих сторон цилиндрические поры одинакового диаметра. Равновесные изотермы адсорбции–десорбции для такого образца показаны на рис. 4.19.

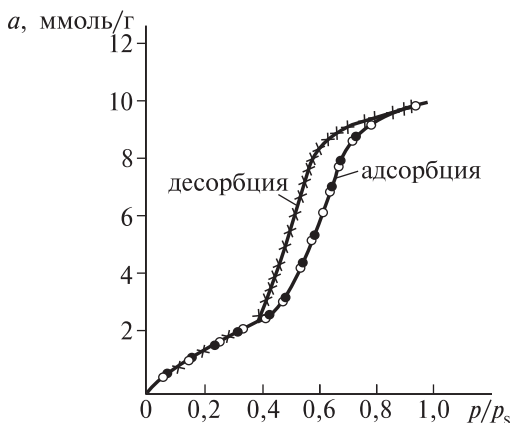


**Рис. 4.19.** Изотермы адсорбции–десорбции (1 и 2) на идеализированном образце

При увеличении давления молекулы адсорбата постепенно адсорбируются на стенках капилляра. По достижении давления  $p_{\text{ц}}$ , при котором образуется цилиндрический мениск, заполнение капилляра не сопровождается изменением давления (отрезок  $аб$ ), до тех пор пока не произойдет полное заполнение капилляра и образование сферического мениска, дальнейший небольшой рост количества адсорбата с увеличением давления обусловлен уменьшением кривизны сферического мениска (кривая  $бв$ ).

Процесс равновесной десорбции идет сначала по кривой  $бв$  в обратном направлении и продолжается от точки  $б$  до точки  $з$ ,

которая соответствует давлению сферического мениска  $p_{сф}$ ; в этот момент происходит прорыв в жидкости, заполняющей капилляра, и испарение адсорбата при этом давлении; дальнейшая десорбция происходит по кривой  $\partial\theta$ , совпадающей с изотермой адсорбции. Поскольку  $p_{сф} < p_c$ , десорбционная ветвь не совпадает с адсорбционной ветвью изотермы (адсорбционный гистерезис). Реальные изотермы адсорбции–десорбции имеют форму, показанную на рис. 4.20; на этих изотермах нет вертикальных участков, наклон их вправо происходит из-за того, что реальные адсорбенты содержат поры различных диаметров и различной формы.



**Рис. 4.20.** Изотерма адсорбции–десорбции бензола на силикагеле при 293 К [21]

Практически важной характеристикой пористого адсорбента является распределение пор по значениям их диаметров  $d = 2r$ . Указанное распределение можно получить из адсорбционно–десорбционной изотермы, используя уравнение Томсона–Кельвина (4.52). Из этого уравнения можно выразить диаметр  $d$  поры в виде функции равновесного давления  $p$ :

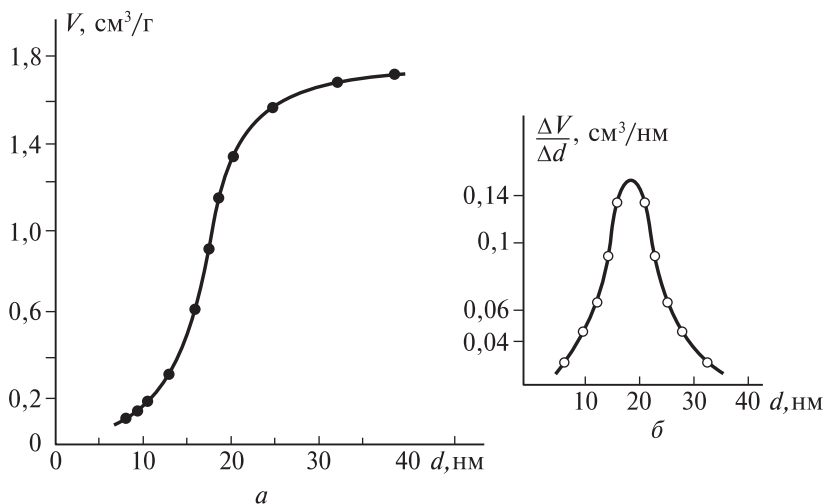
$$d = 2r = \frac{4\gamma V_m}{RT} \ln \frac{p_s}{p} \quad (4.57)$$

Величины  $d$  получают с помощью десорбционной ветви кривой для каждого давления  $p$ , используя значения  $\gamma$  и  $V_m$  из справочника

для конкретного адсорбата. Для каждого рассчитанного по изотерме десорбции значения  $d$  находят объем адсорбата по формуле:

$$V_m \text{ (см}^3\text{/моль)} \cdot a \text{ (моль/г)} = V \text{ (см}^3\text{/г)}$$

и строят характеристическую кривую  $V = f(d)$  (рис. 4.21, *a*), а затем графически дифференцируют.  $d_{\max}$  — наиболее вероятный диаметр пор.



**Рис. 4.21.** Адсорбция  $\text{C}_6\text{H}_6$  на силикагеле: *a* — характеристическая кривая; *б* — распределение объема пор по их диаметрам ( $d$ )

Рассмотрим в качестве примера адсорбцию бензола на силикагеле марки Е при 293 К; удельная поверхность, найденная по методу БЭТ, равна  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ . Поверхностное натяжение  $\text{C}_6\text{H}_6$   $\gamma = 28,88 \text{ эрг}/\text{см}^2$ , плотность  $0,879 \text{ г}/\text{см}^3$ , мольный объем  $V_m = 78/0,879 = 88,74 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $p_s = 74,66 \text{ мм рт. ст.}$  В таблице 4.4 приведены экспериментальные данные для десорбционной ветви кривой —  $a$ ,  $p/p_s$ ,  $V$ , а также рассчитанные величины  $d$  и производной  $\Delta V/\Delta d$ .

Таблица 4.4

**Экспериментальные данные по адсорбции–десорбции бензола на силикагеле марки Е**

$a$ , ммоль/г	$V$ , см <sup>3</sup> /г	$p/p_s$	$d$ , нм	$\Delta V/\Delta d$ , см <sup>3</sup> /нм
19,2	1,70	0,99	—	—
18,98	1,684	0,95	38,8	0,0175
18,75	1,664	0,88	31,8	0,020
18,18	1,613	0,84	24,0	0,035
14,60	1,304	0,81	20,0	0,140
7,14	0,634	0,77	16,1	0,135
3,60	0,319	0,72	13,0	0,0625
2,11	0,187	0,65	9,6	0,025
1,91	0,169	0,61	8,5	0,010
1,77	0,157	0,59	7,9	—

По данным последних двух столбцов табл. 4.4, на рис. 4.21,б построена кривая распределения пор по диаметрам. Максимуму на кривой отвечает наиболее вероятное значение  $d_{\max} = 18,5$  нм. К этой величине необходимо добавить  $2\tau$ , где  $\tau$  — толщина слоя, адсорбированного к началу капиллярной конденсации ( $p/p_s \approx 0,6$  и  $a = 1,8$  ммоль/г). Эту величину можно оценить, разделив объем адсорбированного вещества на величину удельной поверхности:  $\tau = 1,8$  (ммоль/г)  $\cdot$  88,74 (см<sup>3</sup>/моль)/300 м<sup>2</sup>/г) = 0,5 нм,  $2\tau = 1$  нм. Большинство пор имеет диаметр 19,5 нм. Общий объем пор  $V_{\Sigma} = 19,2$  (моль/г)  $\cdot$  88,74 (см<sup>3</sup>/моль) = 1,70 см<sup>3</sup>/г.

#### 4.4. ЗАДАЧИ

**Задача 1.** Постройте изотерму адсорбции *n*-гексана при 300 К, используя изотерму адсорбции бензола при 313 К на активном угле СК. Коэффициент аффинности  $\beta_{12}$  для *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> относительно бензола равен 1,29. Используйте справочные данные для плотности жидких адсорбатов.

Экспериментальная изотерма адсорбции C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при 313 К:

$a$ , см <sup>3</sup> /г	0,52	0,492	0,420	0,320	0,276	0,170	0,104	0,075	0,040
$p_s/p$	14,58	56,3	216	1346	8068	12234	46630	179871	691072

**Задача 2.** Определите предельное заполнение  $W_0$  и характеристическую энергию  $E$  для бензола, адсорбированного на активном угле СК, используя уравнение Дубинина–Радускевича и экспериментальную изотерму из задачи 1.

**Задача 3.** Определите предельное заполнение  $W_0$  и характеристическую энергию  $E$  для  $n$ -гексана на активном угле СК при 300 К по уравнению Дубинина–Радускевича с использованием изотермы адсорбции, найденной в задаче 1 ( $\beta = 1,29$ ).

**Задача 4.** Используя справочные данные, рассчитайте с помощью паракхоров коэффициент аффинности  $\beta$  для этилового спирта. Стандартное вещество — бензол.

**Задача 5.** Оцените давление в жидкой фазе бензола, заполняющего капилляр диаметром 11 нм и образующего сферический мениск (равновесное давление пара 10 мм рт. ст.).

**Задача 6.** Рассчитайте относительное давление  $p/p_s$  для воды при образовании цилиндрического мениска в капилляре диаметром 10 нм при 250 К.

**Задача 7.** Постройте характеристическую кривую и определите распределение пор по размерам и общий объем пор силикагеля по изотермам адсорбции–десорбции бензола при 298 К. Введите поправку в значение эффективного диаметра на толщину слоя  $2\tau$ , адсорбированного к началу конденсации.

$$S_{уд} = 66 \text{ м}^2/\text{г}, \quad V_m = 88,74 \text{ см}^3/\text{моль} - \text{мольный объем } \text{C}_6\text{H}_6$$

$$\gamma = 28,5 \text{ эрг/см}^2$$

#### Адсорбция

$a$ , ммоль/г	0,097	0,166	0,209	0,318	0,330	0,437	0,579	0,996	3,538	6,932	6,978
$p/p_s$	0,062	0,133	0,169	0,363	0,399	0,618	0,755	0,835	0,902	0,965	0,99

#### Десорбция

$a$ , ммоль/г	6,976	6,842	5,519	4,813	3,585	1,777	0,769	0,568	0,465	0,299	0,159
$p/p_s$	0,974	0,896	0,873	0,853	0,827	0,753	0,753	0,710	0,639	0,317	0,108

**Задача 8.** Рассчитайте изотерму адсорбции воды на силикагеле, который был использован в задаче 7, при 293 К. С этой целью



используйте характеристическую кривую, построенную по данным этой задачи для бензола. Для каждого значения диаметра пор  $d$  отвечающий ему объем  $V$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) выразите через объем, заполненный водой  $a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}$ , где  $V_{\text{H}_2\text{O}} = 55,55 \text{ см}^3/\text{г}$  — мольный объем воды; отсюда следует, что количество адсорбированной воды при данном  $d$  равно

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot V_{\text{C}_6\text{H}_6}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Относительное равновесное давление  $p/p_s$  для каждого значения  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  (и  $d$ ) находим из уравнения Томсона–Кельвина,  $\gamma = 72 \text{ эрг}/\text{см}^2$ .

## 4.5. ВОПРОСЫ

1. Классификация пористых адсорбентов по значениям диаметра пор. Основные свойства пористых адсорбентов.
2. На каком методе основана ТОЗМ? На основе какой формулы выводятся все уравнения этой теории?
3. Какой физический смысл имеет функция распределения Вейбулла (4.17)?
4. Какой физический смысл имеет характеристическая энергия адсорбции  $E$  в ТОЗМ?
5. Какие экспериментальные данные необходимы для расчета предельного объема микропор  $W_0$  и характеристической энергии  $E$ , если известен коэффициент аффинности?
6. Чем объясняется деформация пор микропористых адсорбентов? При каких равновесных давлениях газа этот эффект выражен достаточно четко?
7. Почему в мезопористых адсорбентах, заполненных жидким адсорбатом, образуются мениски?
8. Какое фундаментальное уравнение лежит в основе вывода формулы Лапласа (4.45)?
9. Почему давление в жидкой фазе воды, находящейся в капилляре диаметром  $\sim 10 \text{ нм}$ , большая отрицательная величина?
10. Что такое капиллярная конденсация? Какие виды менисков необходимо использовать при объяснении адсорбционно-десорбционного гистерезиса с помощью уравнения Томсона–Кельвина?
11. Какие экспериментальные и справочные данные необходимы для расчета распределения числа пор по диаметрам?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог. Под ред. В. М. Мухина. — М.: ИД «Руда и металлы», 2003.
2. Красильникова О. К., Погосян А. С., Серебрякова Н. В., Гранкина Т. Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2008, т. 44, № 4, с. 389.
3. <http://ru.wikipedia.org>
4. Березкин В. И., Викторский И. В., Вуль А. Я., Голубев Л. В., Петрова В. П., Хорошко Л. В. // Физика и техника полупроводников, 2003, т. 37, вып. 7, с. 802.
5. Кубасов А. А. // Сорровский образовательный журнал, 1998, № 7, с. 70.
6. Дубинин М. М., Астахов В. А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1971, № 1, с. 5.
7. Дубинин М. М., Полстянов Е. Ф. // Изв. АН СССР, 1966, с. 610, 793, 1507.
8. Беринг Б. П., Серпинский В. В. // Докл. АН СССР, 1957, т. 114, с. 1254.
9. Муминов С. З., Беринг Б. П., Серпинский В. В. // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, с. 43.
10. Петряева Г. С., Кельцев Н. В., Тимофеева Е. А. // Изв. АН СССР, 1967, № 6, с. 1866.
11. Bangham D. H., Fakhoury N. // Proc. Roy. Soc., 1950, A130, p. 81.
12. Bangyat D. H. // Trans. Faraday Soc., 1937, vol. 33, p. 805.
13. Кононюк В. Ф., Сарахов А. И., Дубинин М. М. // Докл. АН СССР, 1971, т. 198, с. 638.
14. Беринг Б. П., Красильникова О. К., Серпинский В. В. // Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 373.
15. Бакаев В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 12, с. 2648.
16. Бакаев В. А. // Дисс. докт. физ.-мат наук. — М.: МГУ, 1989.
17. Фомкин А. А., Регент И. И., Сеницын В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 2000, № 6, с. 1018.
18. Пулин А. Л., Фомкин А. А., Сеницын В. А., Прибылов А. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 2001, № 1, с. 57.
19. Яковлев В. Ю., Фомкин А. А., Твардовский А. В., Сеницын В. А., Пулин А. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 2003, № 2, с. 338.
20. Fomkin A. A. // Adsorption, 2005, Vol. 11, p. 425.
21. Лопаткин А. А., Петрова Р. С., Щербакова К. Д. Задачи к семинарским занятиям по физической химии. Адсорбция. — М.: Изд-во МГУ, 1982.

## МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АДсорбЦИИ

При статистическом описании адсорбции обычно используются наглядные модели слоя конечной толщины (мономолекулярного и полимолекулярного слоев), фигурируют не избыточные, а абсолютные количества адсорбированного вещества. Возможно и более точное описание с избыточными величинами. (В тексте этой главы приведены ссылки на формулы в пособии [2].) Обычно рассматривается однородная в энергетическом отношении поверхность; при учете неоднородности задача становится более сложной.

### 5.1. ИДЕАЛЬНЫЙ АДсорбЦИОННЫЙ СЛОЙ

Первое приближение, которое применимо к идеализированным случаям однородной поверхности, находящейся в контакте с идеальным газом, основано на использовании закона распределения Больцмана. При этом адсорбат может образовывать как локализованный слой, так и слой, обладающий двумерной подвижностью, причем взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует.

Ограничимся сначала случаем малых степеней покрытия однородной поверхности. Если за 1 с об единицу поверхности ( $1 \text{ см}^2$ ) ударяются  $n$  молекул из газовой фазы и они остаются на поверхности в течение среднего времени жизни  $\tau$ , то количество адсорбированных молекул  $\sigma$  на  $1 \text{ см}^2$  равно

$$\sigma = n\tau \quad (\text{формула де Бура}) \quad (5.1)$$

Это соотношение справедливо при малых значениях  $\sigma$ .

Из формулы максвелловского распределения молекул идеального газа по значениям скорости, которая вытекает из закона распределения Больцмана, для среднего числа  $n$  молекул, ударяющихся об  $1 \text{ см}^2$  поверхности за 1 с, можно получить следующее выражение

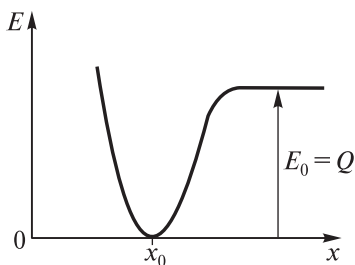
( $m$  — масса молекулы,  $p$  — давление газа) [2]:

$$n = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Отсюда следует, что

$$\sigma = \frac{p\tau}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (5.2)$$

Время жизни молекулы в адсорбированном состоянии было оценено Я. И. Френкелем. Воспроизведем вывод формулы Френкеля для  $\tau$ . Из рис. 5.1 видно, что, если потенциальную энергию молекулы в равновесном состоянии в поле адсорбента положить равной нулю, то теплота адсорбции (в термохимическом обозначении) при 0 К равна  $Q = E_0$ .



**Рис. 5.1.** Зависимость энергии адсорбции от расстояния молекулы адсорбата до поверхности  $x$

Если адсорбированная молекула совершает малые колебания около положения равновесия, то, считая молекулу гармоническим осциллятором, для потенциальной энергии можно написать выражение

$$E(x) = \frac{1}{2} f \xi^2 \quad (5.3)$$

где  $\xi = x - x_0$ ,  $f$  — квазиупругая постоянная.

Энергия молекулы в газовой фазе равна  $E_0$ , а в адсорбционном слое  $E(x)$ . Распределение Больцмана во внешнем силовом поле для молекул газа и адсорбированных молекул можно записать в виде [2]

$$n_g = n_0 e^{-E_0/kT} \quad (5.4)$$

$$n_a = n_0 e^{-E(x)/kT} \quad (5.5)$$

где  $n_0$  — число молекул в  $1 \text{ см}^3$  в отсутствие поля.

Из уравнений (5.4) и (5.5) следует выражение для  $n_g$ :

$$n_g = n_a \frac{e^{-E_0/kT}}{e^{-E(x)/kT}} \quad (5.6)$$

Если  $\delta$  — толщина адсорбционного слоя,  $A$  — площадь поверхности,  $N_a$  — полное количество адсорбированного вещества, то

$$\frac{N_a}{A} = \sigma \quad (5.7)$$

$$n_a = \frac{\sigma}{\delta} \quad (5.8)$$

Из (5.6) с учетом соотношения (5.8) получаем

$$n_g = \frac{\sigma e^{-E_0/kT}}{\delta e^{-E(x)/kT}} \quad (5.6')$$

Поскольку число молекул с энергией, близкой к  $E(x) = 0$ , вне адсорбционного слоя толщиной  $\delta$  очень быстро уменьшается,

$$\delta e^{-E(x)/kT} \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-E(x)}{kT}} d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-f\xi^2/2kT} d\xi = \left( \frac{2\pi kT}{f} \right)^{1/2} \quad (5.9)$$

При подстановке (5.9) в формулу (5.6') получаем

$$n_g = \frac{\sigma e^{-E_0/kT}}{(2\pi kT/f)^{1/2}} \quad (5.10)$$

Из распределения Максвелла следует, что поток молекул в заданном направлении (число молекул, движущихся в заданном направлении и пересекающих  $1 \text{ см}^2$  поверхности за 1 с) можно выразить в виде

$$G_{\text{адс}} = n_g v_x = n_g \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (5.11)$$

где  $v_x$  — средняя скорость молекул, движущихся в заданном направлении оси  $x$ :

$$v_x = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (5.12)$$

В состоянии адсорбционного равновесия

$$G_{\text{адс}} = G_{\text{дес}} \quad (5.13)$$

где  $G_{\text{дес}}$  — поток десорбирующихся молекул (покидающих 1 см<sup>2</sup> поверхности за 1 с). При подстановке  $n_g$  из (5.10) в (5.11) получаем

$$G_{\text{дес}} = G_{\text{адс}} = \frac{\sigma e^{-E_0/kT}}{(2\pi kT/f)^{1/2}} \cdot \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \sigma e^{-E_0/kT} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (5.14)$$

где  $(1/2\pi)\sqrt{f/m} = \nu_0$  — частота колебаний адсорбированной молекулы. Поэтому

$$G_{\text{дес}} = \sigma \nu_0 e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (5.15)$$

В формуле (5.15)  $\sigma$  — количество адсорбированных молекул на 1 см<sup>2</sup> поверхности и, следовательно,  $\nu_0 e^{-E_0/kT}$  — вероятность того, что адсорбированная молекула покинет поверхность за 1 с (число молекул, покидающих поверхность, равно произведению полного числа молекул на вероятность их отрыва от поверхности). Следовательно, обратная величина — среднее время жизни молекулы в адсорбированном состоянии.

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right) \quad (5.16)$$

$1/\nu_0 = \tau_0$  — период колебаний адсорбированной молекулы; по порядку величины  $\tau_0$  совпадает с периодом колебаний атомов в твердом теле ( $10^{-13}$  с).  $Q = E_0$  (при температуре  $T \neq 0$  отличие  $Q$  от  $E_0$  невелико), с учетом этого формула Френкеля принимает вид

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (5.17)$$

При подстановке (5.17) в (5.2) получаем

$$\sigma = \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} = K_1(T)P \quad (5.18)$$

Формула (5.18) представляет собой уравнение адсорбции Генри для однородной поверхности в отсутствие взаимодействия между адсорбированными молекулами.  $K_1(T)$  — константа адсорбционного

равновесия (константа Генри), которую можно выразить через молекулярные постоянные:

$$K_1(T) = \frac{\tau_0 \exp(Q/RT)}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (5.19)$$

Если ввести дополнительное условие, что адсорбция происходит только на свободных участках поверхности, то количество адсорбированных молекул будет пропорционально доле свободной поверхности  $(1 - \sigma/\sigma_0)$ , где  $\sigma_0$  — количество молекул в полностью заполненном мономолекулярном слое. Тогда вместо формулы (5.1) следует записать

$$\sigma = \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) n\tau \quad (5.20)$$

Преобразуя выражение (5.20), получаем

$$\theta = \frac{n\tau}{\sigma_0 + n\tau} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (5.21)$$

Адсорбционный коэффициент (или константа адсорбционного равновесия)  $b$  при подстановке в (5.21) выражений для числа ударов и времени жизни адсорбированной молекулы определяется в явном виде:

$$b = \frac{\tau_0 \exp(Q/RT)}{\sigma_0 (2\pi mkT)^{1/2}} \quad (5.22)$$

Это хорошо известное уравнение Ленгмюра, в котором коэффициент  $b$  выражен через молекулярные постоянные, причем  $\theta = \sigma/\sigma_0$  — степень заполнения поверхности.

Приведенный выше вывод уравнения Френкеля по существу является кинетическим (рассматривалось равенство потоков адсорбируемых и десорбирующихся молекул).

Рассмотрим теперь уравнение Френкеля в более общем виде. Адсорбированные молекулы на поверхности совершают различные виды движения: колебания молекулы как целого относительно поверхности, колебания атомов в молекуле, вращение молекулы на поверхности, поступательное движение вдоль поверхности.

Константу равновесия можно выразить через суммы по состояниям для отдельной молекулы [2] (в предположении, что между молекулами как в газовой фазе, так и в адсорбированном состоянии взаимодействие отсутствует). В случае адсорбционного равновесия

$$K = \frac{N_a}{N_g} = \frac{Q_a}{Q_g} \quad (5.23)$$

Если расшифровать суммы по состояниям газовой  $Q_g$  и адсорбированной  $Q_a$  молекул и выделить из них нулевые энергии, то разность нулевых энергий с обратным знаком представляет собой интегральную теплоту адсорбции при  $T = 0$  К, в термохимических обозначениях  $-\Delta E_0 = Q_0$ . Тогда константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{Q_{\text{tr(a)}} Q_{\text{rot(a)}} Q_{\text{vib(a)}}}{Q_{\text{tr(g)}} Q_{\text{rot(g)}} Q_{\text{vib(g)}}} \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) \quad (5.24)$$

Выразим в явном виде составляющие суммы по состояниям для различных видов движения. Поступательная составляющая суммы по состояниям в газовой фазе выражается формулой ( $N_g$  — общее число молекул в газовой фазе):

$$Q_{\text{tr}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{N_g kT}{p} \quad (5.25)$$

В модели двумерного идеального газа для суммы по состояниям поступательного движения адсорбированных молекул получим

$$Q_{\text{tr(2a)}}^{\text{своб}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right) A \quad (5.26)$$

Формула (5.26) для трех степеней свободы поступательного движения выводится из (5.25) путем возведения в степень  $2/3$  ( $A$  — площадь поверхности). Если адсорбированный газ не идеальный,

$$Q_{\text{tr(2a)}} = Q_{\text{tr(2a)}}^{\text{своб}} \cdot \beta$$

где коэффициент  $\beta$  характеризует степень отклонения свойств двумерного газа от свойств идеального.



Для колебательной суммы по состояниям в адсорбированном состоянии справедливо выражение

$$Q_{\text{vib(a)}} = f_z Q_{\text{vib(g)}} \quad (5.27)$$

где  $f_z$  — сумма по состояниям колебательного движения адсорбированной молекулы как целого относительно поверхности. Выражение (5.27) основано на предположении, что колебательная сумма по состояниям, обусловленная колебаниями атомов в молекуле, сохраняется без изменения при переходе молекулы из газа на поверхность. Это приближение мало отклоняется от реальности, так как слабое поле поверхности при физической адсорбции слабо влияет на силовые постоянные молекул и, следовательно, на частоты колебаний, от которых зависит величина  $Q_a$ . Преобразуем теперь уравнение (5.24) так:

$$\frac{Q_{\text{tr(g)}} Q_{\text{rot(g)}} Q_{\text{vib(g)}}}{N_g} = \frac{Q_{\text{tr(2a)}} Q_{\text{rot(a)}} Q_{\text{vib(a)}}}{N_a} \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right)$$

После подстановки выражений для  $Q_{\text{tr(2a)}}$  и  $Q_{\text{tr(g)}}$  получаем

$$\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{N_g kT Q_{\text{rot(g)}} Q_{\text{vib(g)}}}{N_g p} = \frac{2\pi mkT A \beta Q_{\text{rot(a)}} Q_{\text{vib(a)}} f_z}{h^2 N_a} \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) \quad (5.28)$$

В этом выражении  $Q_{\text{rot(g)}}$  и  $Q_{\text{rot(a)}}$  — суммы по состояниям вращательного движения в газовой фазе и в адсорбированном состоянии соответственно.  $N_a/A = \sigma$  (число адсорбированных молекул на  $1 \text{ см}^2$ ), и из уравнения (5.28) получаем

$$\sigma = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \left[ \frac{h Q_{\text{rot(a)}} f_z \beta}{kT Q_{\text{rot(g)}}} \right] \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) \quad (5.29)$$

Для  $T = \text{const}$  формула (5.29) представляет собой уравнение изотермы адсорбции Генри: первый член — число ударов молекул газа об  $1 \text{ см}^2$  поверхности, в квадратных скобках — константа  $\tau_0$ :

$$\tau_0 = \frac{h \beta Q_{\text{rot(a)}} f_z}{kT Q_{\text{rot(g)}}} \quad (5.30)$$

Используя формулу (5.30), можно проанализировать несколько случаев.

1. Молекула совершает свободное двумерное движение вдоль поверхности и сохраняет без изменения все характеристики вращательного движения, а одна степень свободы поступательного движения превращается в колебательную степень свободы, относящуюся к колебаниям молекулы перпендикулярно поверхности.

$$\beta = 1, \quad \frac{Q_{\text{rot(a)}}}{Q_{\text{rot(g)}}} = 1, \quad \tau_0 = \frac{hf_z}{kT}$$

Частота  $\nu_z$ , с которой совершаются колебания молекулы относительно поверхности, обычно мала, как показывают спектроскопические опыты и теория колебаний. Поэтому, рассматривая систему молекула–адсорбент как двухатомную молекулу, для  $f_z$  можно записать с учетом разложения в ряд

$$f_z = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_z}{kT}\right) \right]^{-1} \approx \left[ 1 - \left(1 - \frac{h\nu_z}{kT}\right) \right]^{-1} \approx \frac{kT}{h\nu_z}$$

Отсюда

$$\tau_0 = \frac{h k T}{h \nu_z k T} = \frac{1}{\nu_z} \approx 10^{-13} \text{ с}$$

Это значение  $\tau_0$  совпадает со значением, рассчитанным по формуле Френкеля (5.17). Таким образом, модель адсорбента, отвечающая формуле Френкеля, согласуется с представлением о том, что в поле адсорбента реализуется идеальный двумерный газ, т. е. свободная подвижность адсорбированных молекул на поверхности. Пример — адсорбция ксенона на ртути.

2. Поступательное и вращательное движение молекул адсорбата такие же, как и в первом случае (см. выше), а частота  $\nu_z$  очень велика,  $h\nu_z \gg kT$  и  $f_z \approx 1$ . Откуда следует

$$\tau_0 = \frac{h}{kT} \approx 10^{-13}$$

Пример такой адсорбции, по-видимому, адсорбция кислорода на вольфраме при 2200 °С.

3. Поступательное и вращательное движения ограничены в адсорбционном слое. Тогда

$$Q_{\text{rot(a)}} < Q_{\text{rot(g)}}, \quad \beta < 1$$

и оценочные расчеты показывают, что  $\tau_0 \approx 10^{-16}$  с.

Расчет энтропии адсорбированного слоя в том приближении, которое применялось выше для оценки  $\tau_0$  (идеальный газ и идеализированные адсорбционные слои не взаимодействующих между собой молекул), позволяет судить о том, в какой степени подвижен адсорбционный слой.

**Неподвижные слои.** В этом случае

$$S_{\text{адс}} = S_{\text{vib}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{conf}} + S_z$$

где  $S_{\text{vib}}$  — колебательная составляющая энтропии, зависящая от колебаний атомов в молекуле и не отличающаяся от аналогичной величины для газовой фазы. Член  $S_{\text{rot}}$  можно вычислить по формуле

$$S_{\text{rot}} = R \left\{ \ln \left[ \frac{1}{\pi \sigma} \left( \frac{8\pi^3 (I_A^a I_B^b I_C^c \dots)^{1/n} kT}{h} \right)^{n/2} \right] + \frac{n}{2} \right\} \quad (5.31)$$

где  $n$  — полное число вращательных степеней свободы;  $a, b, c$  — вращательные степени свободы;  $I_A, I_B, I_C$  — главные центральные моменты инерции;  $\sigma$  — число симметрии. Формула (5.31) представляет собой обобщенную формулу для вращательной энтропии многоатомной молекулы, причем в этой формуле может быть учтено также внутреннее вращение в молекуле (одной группы атомов относительно другой группы). Для  $S_z$  имеем (см. формулу (4.107) в [2])

$$S_z = -R \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{h\nu_z}{kT} \right) \right] + R \frac{h\nu_z}{kT} \left[ \exp \left( \frac{h\nu_z}{kT} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (5.32)$$

По формуле (5.32) можно рассчитать вклад в энтропию колебаний молекулы как целого относительно поверхности адсорбента, если рассматривать это движение в приближении колебаний двухатомной молекулы.  $S_{\text{conf}}$  — та часть энтропии, которая обусловлена различными способами размещения  $N_A$  молекул по  $N_s$  центрам адсорбции. Обозначим степень заполнения поверхности через  $\theta = N_A/N_s$ . Конфигурационную составляющую энтропии можно рассчитать по уравнению Больцмана

$$S_{\text{conf}} = k \ln W$$

где  $W$  — термодинамическая вероятность; она определяется числом способов распределения  $N_A$  молекул по  $N_s$  центрам:

$$W = \frac{N_s!}{N_A! (N_s - N_A)!} \quad (5.33)$$

Логарифм  $W$  по формуле Стирлинга можно представить в виде

$$\ln W = N_s \ln N_s - (N_s - N_A) \ln(N_s - N_A) - N_A \ln N_A$$

В расчете на одну молекулу энтропия равна

$$S_A = \frac{S}{N_A} = k \left[ \frac{N_s}{N_A} \ln \frac{N_s}{N_A} - \left( \frac{N_s}{N_A} - 1 \right) \ln \left( \frac{N_s}{N_A} - 1 \right) \right]$$

Для 1 моля после преобразования получаем

$$S_{\text{conf}} = k \ln W = R \left[ \frac{1}{\theta} \ln \frac{1}{\theta} - \left( \frac{1}{\theta} - 1 \right) \ln \left( \frac{1}{\theta} - 1 \right) \right] \quad (5.34)$$

**Подвижные слои.** В случае подвижных адсорбционных слоев энтропия равна

$$S_{\text{адс}} = S_{\text{tr},2} + S_{\text{vib}} + S_z + S_{\text{rot}} \quad (5.35)$$

Поскольку

$$Q_{\text{tr}(2a)}^{\text{своб}} = \frac{2\pi m k T A_s}{h^2}$$

для идеального двумерного газа

$$\begin{aligned} S_{\text{tr},2}^{\text{ид}} &= R \ln Q_{\text{tr}(2a)}^{\text{св}} + RT \frac{d \ln Q_{\text{tr}(2a)}^{\text{св}}}{dT} \\ S_{\text{tr}(2a)}^{\text{ид}} &= R \ln \frac{2\pi m k T}{h^2} A_s + 2R \end{aligned} \quad (5.36)$$

Если заменить массу молекулы на молярную массу и объединить постоянные члены, из уравнения (5.36) получаем (э.е. — энтропийная единица):

$$S_{2a} = R \ln M T A_s + 65,8 \text{ (э.е.)}$$

Площадь  $A_s$ , приходящаяся на одну адсорбированную молекулу, зависит от выбора стандартного состояния адсорбционного слоя. Возможны различные способы выбора стандартного состояния.

**Способ Кэмбола—Ридила.** Объем, приходящийся на одну молекулу в газовой фазе при стандартных условиях (1 атм), равен объему, который приходится на молекулу в адсорбционном слое, причем произвольно принимается, что толщина адсорбционного слоя  $\delta = 6 \text{ \AA}$ . Тогда

$$\delta A_s = v_g, \quad v_g = \frac{V_m}{N_0} = \frac{RT}{pN_0} \quad (N_0 - \text{число Авогадро})$$

Подставляя  $p = 1,013 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$ ,  $\delta = 6 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , получаем

$$A_s = 22,7T \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$$

**Способ де Бура.** Среднее расстояние  $l$  между молекулами в газе и адсорбированном состоянии одинаково. Пусть двумерное давление  $\Phi = \gamma_0 - \gamma = 1 \text{ дин/см}$ . Тогда из уравнения состояния двумерного идеального газа  $\Phi \tilde{A} = RT$  (см. уравнение (1.51)) следует

$$A_s = kT/l \approx 1,39T \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$$

В случае  $T = 273 \text{ К}$   $A_s = 377 \text{ \AA}^2$ ,  $l = A_s^{1/2} = 19,4 \text{ \AA}$ . В газовой фазе такому межмолекулярному расстоянию соответствует давление 5,1 атм.

Если выбрать стандартные условия трехмерного газа 1 атм и 273 К, среднее расстояние между молекулами составит  $33,4 \text{ \AA}$ ; отсюда следует, что площадь, приходящаяся на одну молекулу, равна  $(33,4 \text{ \AA})^2 = 1053 \text{ \AA}^2$ .

Возможны и другие варианты выбора стандартного состояния.

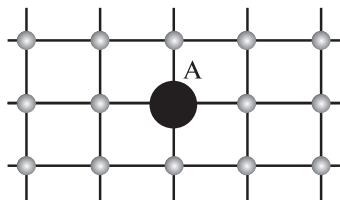
Изложенное выше приближение идеализированных адсорбционных слоев пригодно лишь для качественной характеристики состояния адсорбированного вещества. Для количественных выводов необходимо использование более точных моделей.

## 5.2. РЕАЛЬНЫЙ АДсорбЦИОННЫЙ СЛОЙ НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Для описания состояния реального адсорбционного слоя используют большое каноническое распределение, допускающее в принципе учет всех возможных взаимодействий в адсорбционном слое [2].

### 5.2.1. Решеточные модели

Такие модели используют для описания неподвижных (локализованных) адсорбционных слоев. Решетка — это совокупность равноценных узлов, расположенных в определенном порядке, как показано, например, на рис. 5.2<sup>1)</sup>.



**Рис. 5.2.** Решеточная модель поверхности адсорбента. **A** — адсорбированная молекула

Узлы могут быть заняты адсорбированными молекулами. При этом выполняются следующие условия.

1. Энергия взаимодействия молекулы с узлом поверхности постоянна и одинакова для всех узлов и равна  $-\varepsilon_0$ .
2. Энергия взаимодействия адсорбированных молекул между собой представляет сумму парных взаимодействий.
3. Учитываются потенциалы парных взаимодействий  $\omega$  только между соседними адсорбированными молекулами или это ограничение снимается и рассматривается неограниченное число соседей.

Решеточная модель применима к поверхности кристаллических адсорбентов, при ее использовании учитывается количество вещества в адсорбционном слое, а не его избыток по Гиббсу.

С помощью решеточной модели можно получить изотерму адсорбции Ленгмюра. Для этого введем следующие условия: 1) парные взаимодействия между адсорбированными молекулами отсутствуют ( $\omega = 0$ ); 2) на каждом узле решетки локализуется одна молекула.

Нетрудно видеть, что эти условия в сочетании с общими условиями для решетки совпадают с обычными условиями мономолекулярного покрытия, однородности поверхности и отсутствия

<sup>1)</sup>Для описания адсорбции на неоднородной поверхности используют решетки с регулярным расположением неравноценных по энергии узлов.

взаимодействия между адсорбированными молекулами. Однако новым условием является требование локализованного характера адсорбции.

Пусть  $j(T)$  — сумма по состояниям адсорбированной молекулы в центре локализации;  $B$  — число узлов решетки, которое эквивалентно площади поверхности;  $N$  — число адсорбированных молекул. Следовательно, разность  $(B - N)$  дает число свободных узлов.

Число способов распределения  $N$  молекул по  $B$  узлам равно

$$\frac{B!}{N!(B - N)!}$$

Для системы невзаимодействующих молекул справедливо свойство мультипликативности суммы по состояниям. Поэтому сумма по состояниям всех молекул, распределенных одним способом по решетке, равна  $j(T)^N$ , а полная сумма по состояниям канонического распределения равна произведению числа способов распределения на  $j(T)^N$

$$Z_N = \frac{B!j(T)^N}{N!(B - N)!} \quad (5.37)$$

Из каждой суммы по состояниям может быть выделен множитель с нулевой энергией, которая равна энергии взаимодействия адсорбированной молекулы с узлом решетки. Поэтому

$$j(T) = j_0(T)e^{\varepsilon_0/kT} \quad (5.38)$$

Однако для вывода уравнения изотермы адсорбции явный вид функции  $j(T)$  не имеет значения. Для большой статистической суммы с использованием формулы (5.37) можно записать:

$$\Xi = \sum_N Z_N e^{\mu N/kT} = \sum_{N=0}^{N=B} e^{\mu N/kT} \cdot \frac{B!j(T)^N}{N!(B - N)!} \quad (5.39)$$

где  $\mu$  — химический потенциал, отнесенный к одной частице.

Сумма (5.39) представляет собой сумму членов бинома Ньютона, который в свернутой форме можно представить в виде

$$\Xi = [1 + j(T) \exp(\mu/kT)]^B \quad (5.40)$$

Среднее число частиц в системе можно выразить через  $\Xi$  так:

$$\bar{N} = kT \partial \ln \Xi / \partial \mu = kT \partial \ln [1 + j(T) \exp(\mu/kT)]^B / \partial \mu \quad (5.41)$$

После дифференцирования выражения (5.41) получаем

$$\bar{N} = BkT \cdot (1/kT) j(T) \exp(\mu/kT) [1 + j(T) \exp(\mu/kT)]^{-1} \quad (5.42)$$

$\theta = N/B$  — степень заполнения поверхности. Поэтому

$$\theta = j(T) \exp(\mu/kT) [1 + j(T) \exp(\mu/kT)]^{-1} \quad (5.43)$$

Докажем, что  $j(T) \exp(\mu/kT) = a(T)p$ . После установления адсорбционного равновесия

$$\mu_{\text{адс}} = \mu_{\text{газ}} = -kTN \ln \left( \frac{Q(T)}{N} \right) \quad (5.44)$$

а в расчете на одну молекулу

$$\mu = \frac{\mu_{\text{газ}}}{N} = -kT \ln \frac{Q(T)}{N} \quad (5.45)$$

Для суммы по состояниям молекулы идеального газа справедливо выражение

$$Q = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{kT}{p} Q_i(T) \quad (5.46)$$

где  $Q_i(T)$  — сумма по состояниям для внутримолекулярных степеней свободы движения. При подстановке (5.46) в (5.45) получаем

$$\mu = -kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \frac{NkT}{p} Q_i(T) \quad (5.47)$$

и, следовательно,

$$e^{\mu/kT} = \frac{h^3}{Q_i(T)(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \frac{p}{kT} = a(T)p \quad (5.48)$$

Подставляя формулу (5.48) в (5.43), получаем уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

$$\theta = \frac{j(T)a(T)p}{1 + j(T)a(T)p} \quad (5.49)$$



в котором коэффициент  $a(T)$  равен

$$a(T) = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2} Q_i(T) kT} \quad (5.50)$$

Если выделить из  $j(T)$  нулевую энергию, то  $j(T) = j_0(T)e^{\varepsilon_0/kT}$ ; следовательно, адсорбционный коэффициент в уравнении Ленгмюра равен

$$b = \frac{j_0(T)e^{\varepsilon_0/kT} h^3}{(2\pi mkT)^{3/2} kT Q_i(T)} \quad (5.51)$$

где  $\varepsilon_0$  — теплота адсорбции в термодинамическом обозначении при  $T = 0$  К.

Используя сумму по состояниям адсорбционного слоя (5.37) или выражение для  $\Xi$  (5.40), нетрудно получить выражение для термодинамических функций адсорбционного слоя в модели ленгмюровской адсорбции.

Для свободной энергии получаем формулу

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = -kT \ln \frac{B!}{N!(B-N)!} j(T) = \\ &= -kT [B \ln B - N \ln N - (B-N) + N \ln j(T)] \end{aligned} \quad (5.52)$$

При введении степени покрытия  $\theta = N/B$  находим

$$F = -BkT [-\theta \ln \theta - (1-\theta) \ln(1-\theta) + \theta \ln j(T)] \quad (5.53)$$

Для энтропии адсорбционного слоя получаем

$$\begin{aligned} S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{B,N} = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\theta} = \\ &= kB \left[ -\theta \ln \theta - (1-\theta) \ln(1-\theta) + \theta T \frac{\partial \ln j(T)}{\partial T} + \theta \ln j(T) \right] \end{aligned} \quad (5.54)$$

Если в  $j(T)$  выделить  $\varepsilon_0$  [формула (5.38)] и учесть, что

$$\ln j(T) = \frac{\varepsilon_0}{kT} + \ln j_0(T) \quad \text{и} \quad \frac{\partial \ln j(T)}{\partial T} = -\frac{\varepsilon_0}{kT^2} + \frac{\partial \ln j_0(T)}{\partial T}$$

выражение для энтропии (5.54) можно написать в виде

$$S = kB \left[ -\theta \ln \theta - (1-\theta) \ln(1-\theta) + T\theta \frac{\partial \ln j_0(T)}{\partial T} + \theta \ln j_0(T) \right] \quad (5.55)$$

Среднемольная энтропия получается при делении  $S$  на число молей  $n = N/N_0$ :

$$\tilde{S} = \frac{S}{N} N_0 = \frac{SN_0}{\theta B} = R \left[ \frac{1}{\theta} \ln \frac{1}{\theta} - \left( \frac{1}{\theta} - 1 \right) \ln \left( \frac{1}{\theta} - 1 \right) + T \frac{\partial \ln j_0(T)}{\partial T} + \ln j_0(T) \right] \quad (5.56)$$

Первые два члена в скобках совпадают с конфигурационной энтропией (5.34), которая не зависит от природы адсорбента и адсорбата и определяется только степенью покрытия поверхности  $\theta$ . Два последних члена можно раскрыть следующим образом.

Если ограничиться случаем одноатомных молекул (инертные газы) или сферически симметричных молекул ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ), внутренними колебаниями которых можно пренебречь, то под  $j_0(T)$  следует понимать сумму по состояниям колебаний молекулы относительно адсорбционного центра (узла решетки). Тогда

$$j_0(T) = f_x f_y f_z \quad (5.57)$$

где  $f_x$ ,  $f_y$ ,  $f_z$  — суммы по состояниям колебаний вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  в приближении гармонического осциллятора (как было показано в предыдущем разделе).  $\nu_z \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , поэтому для каждой из величин  $f_x$ ,  $f_y$ ,  $f_z$  справедливо классическое приближение:

$$f_x \approx (1 - e^{-h\nu_x/kT})^{-1} \approx \frac{kT}{h\nu_x}, \quad \text{аналогично} \quad f_y \approx \frac{kT}{h\nu_y}, \quad f_z \approx \frac{kT}{h\nu_z} \quad (5.58)$$

Следовательно,

$$j_0(T) \approx \left( \frac{kT}{h} \right)^3 (\nu_x \nu_y \nu_z)^{-1} \quad (5.59)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\partial \ln j_0(T)}{\partial T} = \frac{3}{T} \quad (5.60)$$

и при подстановке (5.60) в (5.56) получаем часть энтропии, не зависящую от  $\theta$  и определяемую природой адсорбированной молекулы (через  $\nu_x$ ,  $\nu_y$  и  $\nu_z$ ):

$$\tilde{S}^{\text{терм}} = R[3 + \ln j_0(T)] \quad (5.61)$$

Приведенный вывод уравнения Ленгмюра является наиболее точным и дает выражение для адсорбционного коэффициента  $b$ .

С помощью большой статистической суммы в рамках решеточной модели можно получить уравнение полимолекулярной адсорбции Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ). Рассмотрим этот вывод.

Введем следующие условия:

- а) все узлы равноценны (однородная поверхность);
- б)  $j_1$  — сумма по состояниям молекулы, адсорбированной на узле;
- в) каждая адсорбированная молекула — новый центр адсорбции, для всех последующих слоев суммы по состояниям  $j_\infty$  одинаковы;
- г) между молекулами, адсорбированными на различных узлах, взаимодействие отсутствует.

Пусть  $B$  — число узлов решетки;  $N$  — число молекул, адсорбированных на одном узле ( $N > 1$ ). На рис. 5.3 показано расположение молекул на узлах решетки.

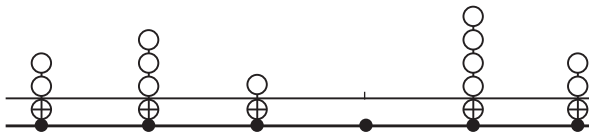


Рис. 5.3. Схема к выводу уравнения БЭТ

Обозначим большую статистическую сумму на одном центре через  $\xi$ . По определению

$$\xi = \sum q_N \lambda^N \quad (5.62)$$

где  $q_N$  — сумма по состояниям  $N$  молекул, адсорбированных на одном центре;  $\lambda = \exp(\mu/kT)$  — абсолютная активность. В соответствии с условиями (а) и (б) можно записать сумму по состояниям  $q_N$  (5.63),  $j_1$  и  $j_\infty$  (5.64):

$$q_N = j_1 \cdot j_\infty^{N-1} \quad (5.63)$$

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= j_1^0(T) e^{\varepsilon_0/kT} \\ j_\infty &= j_\infty^0(T) e^{L/kT} \end{aligned} \right\} \quad (5.64)$$

где  $L$  — энергия взаимодействия между молекулами в слоях, начиная со второго. Отнесенная к 1 молю, эта величина может быть приближенно отождествлена с теплотой конденсации жидкости.

Из условий (а) и (г) большую статистическую сумму всего адсорбированного слоя можно записать следующим образом:

$$\Xi = \xi_1 \cdot \xi_2 \dots \xi_B = \xi^B \quad (5.65)$$

Запишем  $\xi$  в развернутом виде:

$$\begin{aligned} \xi &= \sum_{N=0}^{\infty} q_N \lambda^N = q_0 \lambda^0 + q_1 \lambda + q_2 \lambda^2 + \dots = 1 + j_1 \lambda + j_1 j_{\infty} \lambda^2 + \\ &+ j_1 j_{\infty}^2 \lambda^3 + \dots = 1 + j_1 \lambda (1 + j_{\infty} \lambda + j_{\infty}^2 \lambda^2 + \dots) \end{aligned} \quad (5.66)$$

Выражение в скобках представляет собой убывающую геометрическую прогрессию со знаменателем  $j_{\infty} \lambda$ , поэтому

$$\xi = 1 + \frac{j_1 \lambda}{1 - j_{\infty} \lambda} = \frac{1 + (j_1 - j_{\infty}) \lambda}{1 - j_{\infty} \lambda} \quad (5.67)$$

Найдем выражение для  $\theta$ , которое в данной модели может быть больше единицы (полимолекулярная адсорбция)<sup>1)</sup>:

$$\theta = \frac{\tilde{N}}{B} = \lambda \frac{\partial \ln(\Xi)^{1/B}}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial \ln \xi}{\partial \lambda} \quad (5.68)$$

Здесь использована формула для среднего числа частиц  $\bar{N}$  [2].

Прологарифмируем уравнение (5.67):

$$\ln \xi = \ln[1 + (j_1 - j_{\infty}) \lambda] - \ln(1 - j_{\infty} \lambda) \quad (5.69)$$

После дифференцирования (5.69) по  $\lambda$  и преобразований получаем

$$\frac{\partial \ln \xi}{\partial \lambda} = \frac{j_1}{[1 + (j_1 - j_{\infty}) \lambda](1 - j_{\infty} \lambda)}$$

и по формуле (5.68) находим выражение для степени покрытия

$$\theta = \frac{\lambda j_1}{[1 + (j_1 - j_{\infty}) \lambda](1 - j_{\infty} \lambda)} \quad (5.70)$$

<sup>1)</sup>См. формулу (3.114) в [2].

Если ввести энергетическую константу  $c = j_1/j_\infty = (j_1^0/j_\infty^0) \times \exp[(\varepsilon_0 - L)/kT]$ , уравнение (5.70) можно представить в следующем виде:

$$\theta = \frac{cj_\infty \lambda}{[1 + \lambda j_\infty (c - 1)](1 - j_\infty \lambda)} \quad (5.71)$$

Выражение (5.71) представляет собой уравнение изотермы адсорбции, которое выведено строго в рамках используемой модели. Однако такая форма уравнения непригодна для анализа экспериментальных данных. Чтобы получить обычную форму уравнения БЭТ, необходимо принять, что

$$\lambda j_\infty = \frac{p}{p_s} \quad (5.72)$$

( $p_s$  — давление насыщенного пара адсорбата). Однако выражение (5.72) не является точным и может быть получено при следующих приближениях.

Необходимо принять, что насыщенный пар адсорбата обладает свойствами идеального газа. Кроме того, полимолекулярные слои должны обладать свойствами обычной жидкости, хотя по условию ( $\gamma$ ) боковое взаимодействие между молекулами на различных центрах отсутствует. Тогда из равенства химических потенциалов жидкости и насыщенного пара адсорбата следует

$$j_\infty = \frac{kT}{p_s} \cdot \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} Q_i(T) \quad (5.73)$$

Отсюда

$$\lambda j_\infty = e^{u/kT} j_\infty = \frac{kT}{p_s} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{Q_i(T) h^3 p}{(2\pi mkT)^{3/2} Q_i(T)} = \frac{p}{p_s} \quad (5.74)$$

При подстановке (5.72) в (5.71) получаем обычное уравнение изотермы адсорбции БЭТ:

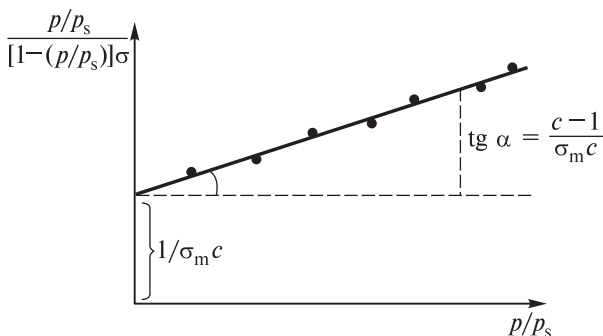
$$\theta = \frac{cp/p_s}{[1 - (p/p_s)][1 + (c - 1)p/p_s]} \quad (5.75)$$

Чтобы проверить, насколько точно уравнение БЭТ описывает экспериментальные данные, необходимо выразить степень заполнения следующим образом:  $\theta = \sigma/\sigma_m$ , где  $\sigma$  — число молекул на  $1 \text{ см}^2$ ,

$\sigma_m$  — число молекул на  $1 \text{ см}^2$  поверхности плотного монослоя. Тогда после преобразования уравнения (5.75) получаем

$$\frac{p/p_s}{[1 - (p/p_s)]\sigma} = \frac{1}{\sigma_m c} + \frac{c-1}{\sigma_m c} \frac{p}{p_s} \quad (5.76)$$

Если в координатах линейной формы уравнения БЭТ (5.76) получена прямая (рис. 5.4), из найденных экспериментально  $\sigma$  и  $p/p_s$  можно получить параметры  $\sigma_m$  и  $c$ . Уравнение БЭТ часто применяется для определения  $\sigma_m$ , и по известной площадке, занимаемой молекулой адсорбата, из  $\sigma_m$  нетрудно рассчитать удельную площадь поверхности адсорбата.



**Рис. 5.4.** Изотерма адсорбции в линейной форме уравнения БЭТ

В качестве примера рассчитаем удельную поверхность силикагеля. Изотерма адсорбции азота на силикагеле при 78 К описывалась уравнением БЭТ; из линейной формы этого уравнения найдены значения  $(c-1)/\sigma_m c$  и  $1/\sigma_m c$ , откуда получены энергетическая константа  $c = 64,2$  и  $\sigma_m = 397 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ . Площадь, занимаемая одной молекулой азота,  $\omega = 16,2 \text{ \AA}^2 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ . В 1 мкмоль  $N_A = 6,02 \cdot 10^{17}$  молекул. Отсюда получаем удельную поверхность  $S = 38,7 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $S = 397 \cdot 16,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Из приведенного выше строгого вывода уравнения БЭТ, однако, видно, что оно справедливо только в случае однородной поверхности и в отсутствие взаимодействия между молекулами адсорбата. Следовательно, его применение для обработки экспериментальных данных для реальных неоднородных адсорбентов теоретически малообоснованно, хотя физическая адсорбция азота и инертных

газов, обычно применяемых для определения площади поверхности при низких температурах, малочувствительна к неоднородности поверхности.

В моделях Ленгмюра и БЭТ не учитывалось взаимодействие между адсорбированными молекулами. Учет этого взаимодействия представляет собой более трудную задачу. Ее точное решение возможно только для случая одномерной решетки (цепочки узлов) с использованием модели Изинга [8<sup>0</sup>].

Остановимся кратко на приближенном решении этой задачи. Рассмотрим плоскую регулярную решетку, содержащую  $B$  узлов, при этом  $B$  должно быть очень велико ( $B \rightarrow \infty$ ), чтобы исключить влияние границ решетки, нарушающих ее периодичность. Число ближайших соседей у каждого центра равно  $z$  (координационное число). В данной модели учитывается только взаимодействие пар молекул, адсорбированных на соседних центрах.

Пусть энергия взаимодействия молекулы с центром решетки равна  $\varepsilon$ , а энергия взаимодействия между парой молекул, адсорбированных на соседних центрах,  $\omega$ . Тогда полная энергия взаимодействия  $N$  молекул в адсорбционном слое равна  $N\varepsilon + N_{11}\omega$ , где  $N_{11}$  — число пар молекул, адсорбированных на соседних центрах. В этом случае для суммы по состояниям адсорбционного слоя можно записать

$$Z_N = \sum_{N_{11}} g(N, N_{11}, B) e^{-\frac{N\varepsilon + N_{11}\omega}{kT}} \cdot j_0(T)^N \quad (5.77)$$

Здесь  $g(N, N_{11}, B)$  — комбинаторный множитель, описывающий число способов распределения молекул адсорбата по центрам адсорбции и учитывающий взаимодействия между молекулами. При постоянном числе молекул  $N$  возможны различные распределения с разными  $N_{11}$ , поэтому множитель  $g(N, N_{11}, B)$  зависит от  $N_{11}$ .

В приближении Брэга–Вильямса [8<sup>0</sup>] не учитывается корреляция в расположении молекул. Это означает, что несмотря на взаимодействие молекул адсорбата друг с другом, их распределение по центрам  $B$  является свободным, как и в случае модели Ленгмюра. При таком предположении сумма по  $N_{11}$  в (5.77) заменяется одним членом, соответствующим среднему значению  $N_{11}$  при хаотичном расположении молекул.

Вокруг всех занятых молекулами адсорбата центров имеется  $zN$  мест, которые могут быть заняты другими молекулами. При

свободном распределении молекул вероятность попадания молекулы на один центр равна  $N/B$ , поэтому число занятых центров равно  $zN(N/B)$ . Но при таком способе расчета каждая пара адсорбированных молекул учитывается дважды, значит

$$\overline{N}_{11} = \frac{1}{2} \frac{zN^2}{B} \quad (5.78)$$

При подстановке (5.78) в (5.77) с учетом соотношения  $j(T) = j_0(T) \exp(\varepsilon/kT)$  получаем

$$Z_N = j(T)^N e^{-\frac{\overline{N}_{11}\omega}{kT}} \sum_{N_{11}} g(N, N_{11}, B) = j(T)^N e^{-\frac{zN^2\omega}{2BkT}} \sum_{N_{11}} g(N, N_{11}, B) \quad (5.79)$$

При независимом распределении молекул по центрам решетки число способов распределения равно

$$\sum_{N_{11}} g(N, N_{11}, B) = \frac{B!}{N!(B-N)!} \quad (5.80)$$

Откуда

$$Z_N = \frac{B!}{N!(B-N)!} j(T)^N e^{-\frac{zN^2\omega}{2BkT}} \quad (5.81)$$

Из формулы (5.81) можно получить выражение для суммы по состояниям адсорбционного слоя и уравнение изотермы адсорбции. Для свободной энергии при  $N = B\theta$  получаем выражение (5.82):

$$F = -kT \ln Z_N = -BkT[-\theta \ln \theta - (1-\theta) \ln(1-\theta) + \theta \ln j(T)] + \frac{1}{2} \omega z B \theta^2 \quad (5.82)$$

Отсюда

$$\mu_a = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,B} = \frac{1}{B} \frac{\partial F}{\partial \theta} = kT \ln \frac{\theta}{(1-\theta)j(T)} + \omega z \theta \quad (5.83)$$

Приравнявая химический потенциал адсорбата (5.83) к химическому потенциалу равновесного с ним газа, получаем

$$\ln \frac{\theta}{(1-\theta)j(T)} + \frac{\omega z \theta}{kT} = \frac{\mu_{0,r}}{kT} + \ln p \quad (5.84)$$

Отсюда находим уравнение изотермы адсорбции:

$$p = \frac{\theta}{b(1-\theta)} \cdot \exp\left(\frac{z\omega\theta}{kT}\right) \quad (5.85)$$



где  $b = j_0(T) \exp(\frac{\mu_{0,g}}{kT})$  — тот же адсорбционный коэффициент, что и в уравнении Ленгмюра<sup>1)</sup>.

Видно, что уравнение (5.85) отличается от уравнения Ленгмюра наличием члена, учитывающего взаимодействие между молекулами.

В случае  $\omega < 0$  должно наблюдаться образование групп на поверхности, обусловленное притяжением, а в случае  $\omega > 0$ , напротив, преобладает отталкивание и рассредоточение молекул.

Метод решеточных моделей можно распространить на адсорбенты, которые построены из тождественных ячеек, содержащих одинаковые совокупности адсорбционных центров. Практический интерес представляют адсорбенты с ячейками, которые можно рассматривать как независимые подсистемы, поскольку адсорбированные в соседних ячейках молекулы друг с другом не взаимодействуют. Это прежде всего цеолиты. Хотя внутри полости цеолита (ячейки) адсорбционный потенциал периодически изменяется, однако разные полости в отношении адсорбции почти одинаковы и цеолит в целом можно считать практически однородным адсорбентом. Указанная однородность цеолитов обусловлена их правильной геометрической структурой.

Рассмотрим в общем виде эту задачу по Лопаткину [8<sup>0</sup>]. Цеолит имеет регулярную ячеистую структуру и содержит одинаковые полости, в которых происходит адсорбция. Поэтому такую структуру можно рассматривать как решетку. Узлом решетки можно считать одну полость, в которую может попадать 1, 2, 3...  $m$  молекул. Так как адсорбция в полостях оказывается сильной и равновесное давление пара мало, можно рассчитать не гиббсовский избыток, а абсолютное количество адсорбата, считая равновесный пар идеальным газом. Кроме того, поскольку полости отделены друг от друга, в первом приближении можно считать, что взаимодействуют между собой только те молекулы, которые попадают в одну полость.

Рассмотрим открытую систему: кристалл цеолита, содержащий  $B$  полостей, в которых адсорбировано  $N$  молекул, так что среднее заполнение полости  $\theta = N/B$  ( $N$  может быть больше  $B$ , так как в одну полость может попасть  $m > 1$  молекул). Система находится в равновесии с идеальным газом, давление которого равно  $p$  (химический потенциал  $\mu$ , абсолютная активность  $\lambda = \exp(\mu/kT)$ ,

<sup>1)</sup>Уравнение (5.85) впервые было предложено А. Н. Фрумкиным, а позднее выведено Р. Фаулером молекулярно-статистическим методом.

активность  $\xi = \lambda/\Lambda^3 = p/kT$ , где  $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ . В каждой полости может быть адсорбировано 1, 2, 3...  $m$  молекул адсорбата. Возможно множество распределений  $N$  молекул по  $B$  полостям при общем условии  $1n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots mn_m = N$ , где  $n_i$  — число полостей с  $i$  молекулами.

Обозначим через  $z_1$  сумму по состояниям одной молекулы в полости, через  $z_2$  — сумму по состояниям для системы из двух молекул в полости, через  $z_m$  — сумму по состояниям  $m$  молекул в полости.

Запишем большую статистическую сумму для одной ячейки

$$\chi = \sum_{s=0}^{s=m} z_s \lambda^s = 1 + z_1 \lambda + z_2 \lambda^2 + \dots + z_m \lambda^m \quad (5.86)$$

Вследствие независимости ячеек большая статистическая сумма всей системы равна

$$\chi^B = \Xi = (1 + z_1 \lambda + z_2 \lambda^2 + \dots + z_m \lambda^m)^B \quad (5.87)$$

При переходе к форме записи через активности и конфигурационные интегралы (5.87) можно записать

$$\Xi = (1 + Q_1 \xi + (1/2!) Q_2 \xi^2 + \dots + (1/m!) Q_m \xi^m)^B \quad (5.88)$$

Среднее число частиц  $\bar{N}$  в системе

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \xi \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \xi} \right)_{T,B} = \xi B \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \ln \left( 1 + Q_1 \xi + \frac{Q_2}{2!} \xi^2 + \dots + \frac{Q_m}{m!} \xi^m \right) \right]_{T,B} = \\ &= B \frac{Q_1 \xi + Q_2 \xi^2 + \dots + \left( \frac{m}{m!} \right) Q_m \xi^m}{1 + Q_1 \xi + \frac{1}{2!} Q_2 \xi^2 + \dots + \frac{1}{m!} Q_m \xi^m} \end{aligned} \quad (5.89)$$

Разделив на  $B$  и используя замену  $\xi = p/kT$ , получаем уравнение изотермы адсорбции:

$$\theta = \frac{N}{B} = \frac{Q_1 \frac{p}{kT} + Q_2 \frac{p^2}{(kT)^2} + \left( \frac{m}{m!} \right) Q_m \left( \frac{p}{kT} \right)^m}{1 + Q_1 \frac{p}{kT} + Q_2 \frac{p^2}{(kT)^2} + \dots + \frac{1}{m!} Q_m \left( \frac{p}{kT} \right)^m} \quad (5.90)$$

Это уравнение можно использовать для численных расчетов изотерм адсорбции. С этой целью необходимо задать модельные выражения

для потенциалов парного взаимодействия между адсорбционными центрами внутри полости и молекулами адсорбата, а также между молекулами адсорбата внутри полости.

Подобные расчеты были проведены с различными веществами и, в частности, для тетраметилметана при  $m = 1, 2, 3$  и  $4$ ; в случае цеолита NaX было обнаружено хорошее совпадение рассчитанных изотерм с экспериментальными.

### 5.2.2. Вириальное уравнение изотермы адсорбции

Второй подход к статистическому описанию адсорбции более общий, так как заранее не делается никаких предположений о строении поверхности и о том, будет ли адсорбция локализованной или нелокализованной. Кроме того, адсорбция определена как гиббсовский избыток. В этом методе поверхность адсорбента рассматривается как причина, вызывающая отклонение газа от состояния идеального газа, поэтому состояние адсорбата можно описать с помощью вириального разложения, которое используется при теоретическом описании реального газа.

Вдали от поверхности адсорбента газ считается идеальным, введение адсорбента в систему вызывает отклонение газа от идеального состояния. Будем рассматривать адсорбцию как избыток по Гиббсу, сравнивая избыток вещества в системе, куда введена адсорбирующая поверхность, с его количеством в отсутствие поверхности.

Для системы с адсорбентом все обозначения величин содержат «'» («штрих»), тогда адсорбция определяется через большую статистическую сумму

$$\bar{N}_a = \bar{N}' - \bar{N} = kT \left( \frac{\partial \ln \Xi'}{\partial \mu} \right)_{V,T} - kT \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T} = kT \left( \frac{\partial \ln(\Xi'/\Xi)}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad (5.91)$$

Для газа в сосуде, одна из стенок которого — адсорбент, большая статистическая сумма запишется в виде

$$\Xi' = \sum_{N \geq 0} \frac{Q'_N}{N!} \xi^N \quad (5.92)$$

Отсюда

$$Q'_N(N, V, T) = \int \dots \int_V \exp \left[ - \frac{\varphi_V(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT} \right] dr_1 \dots dr_N \quad (5.93)$$

где  $\xi = \lambda/\Lambda^3$  — активность газа,  $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ ,  $Q'_N$  — конфигурационный интеграл.

Потенциальная энергия системы может быть представлена в виде суммы потенциалов парного взаимодействия молекул  $i$  и  $j$  между собой  $\varphi(|r_i - r_j|)$ , а также потенциалов взаимодействия  $i$ -й молекулы с адсорбентом  $\varphi_s(r_i)$ :

$$\varphi_N = \sum_{i=1}^N \varphi_s(r_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi(|r_i - r_j|) \quad (5.94)$$

Для газа в том же сосуда без адсорбента

$$\Xi = \sum_N \frac{Q_N}{N!} \xi^N \quad (5.95)$$

Величины  $\ln \Xi'$  и  $\ln \Xi$  можно разложить в ряд по степеням  $\xi$ , как это делается при рассмотрении вириального ряда для сжимаемости реального газа [2]:

$$\begin{aligned} \ln \Xi' &= \sum_l V b'_l \xi^l \\ \ln \Xi &= \sum_l V b_l \xi^l \end{aligned} \quad (5.96)$$

где  $b'_l$  и  $b_l$  — групповые интегралы. Так как адсорбционный слой и газовая фаза находятся в равновесии, их химические потенциалы и, следовательно, активности  $\xi$  равны. Для среднего значения числа частиц можно написать соотношения

$$\bar{N}' = \xi \frac{\partial \ln \Xi'}{\partial \xi} = \sum_l V l b'_l \xi^l \quad (5.97)$$

$$\bar{N} = \xi \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \xi} = \sum_l V l b_l \xi^l \quad (5.98)$$

Из этих выражений следует, что

$$\bar{N}_a = \bar{N}' - \bar{N} = V \sum_l l (b'_l - b_l) \xi^l \quad (5.99)$$

и на единицу поверхности адсорбента

$$\frac{\bar{N}_a}{S} = \Gamma = \frac{V}{S} \sum_l (b'_l - b_l) \xi^l \quad (5.100)$$

Для идеального газа (вдали от поверхности адсорбента), как это следует из вириального ряда,  $b_1 = 1$ , а все остальные коэффициенты равны нулю. Выделяя первый член из суммы, можно написать

$$\Gamma = \frac{V}{S} \left[ (b'_1 - 1) \frac{p}{kT} + \sum_{l=2}^{l=\infty} l b'_l \left( \frac{p}{kT} \right)^l \right] \quad (5.101)$$

Для определения коэффициентов  $b'_l$  необходимо разложить в ряд логарифм большой статистической суммы. Если представить  $\Xi'$  в виде

$$\Xi' = \sum_{N \geq 0} \frac{Q'_N}{N!} \xi^N = 1 + \sum_{N > 0} \frac{Q'_N}{N!} \xi^N \quad (5.102)$$

Для логарифма  $\Xi$ , используя разложение  $\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 - x^4/4 + \dots$ , получаем

$$\begin{aligned} \ln \Xi' = \ln \left( 1 + \sum_{N > 0} \frac{Q'_N}{N!} \xi^N \right) &= \left( Q'_1 \xi + \frac{1}{2} Q'_2 \xi^2 + \frac{1}{6} Q'_3 \xi^3 + \dots \right) - \\ &- \frac{1}{2} \left( Q'_1 \xi + \frac{1}{2} Q'_2 \xi^2 + \dots \right)^2 + \frac{1}{3} \left( Q'_1 \xi + \frac{1}{2} Q'_2 \xi^2 + \frac{1}{6} Q'_3 \xi^3 + \dots \right)^3 \end{aligned} \quad (5.103)$$

В то же время

$$\ln \Xi' = \sum V b'_l \xi^l \quad (5.104)$$

Отсюда

$$V b'_1 = Q'_1 = \int_V \exp \left( - \frac{\varphi_s(r_1)}{kT} \right) dr_1 \quad (5.105)$$

Если прибавить и вычесть объем  $V$ , уравнение (5.105) можно записать в виде

$$V b'_1 = Q'_1 = \int \left[ \exp \left( - \frac{\varphi_s(r_1)}{kT} \right) - 1 \right] dr_1 + V \quad (5.106)$$

где  $\varphi_s(r_1)$  — энергия взаимодействия молекулы 1, находящейся в точке  $r_1$ , с адсорбентом.

Из выражения (5.105) для первого коэффициента видно, что он зависит только от энергии взаимодействия молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента.

Получим выражение для второго коэффициента  $Vb'_2$ :

$$\begin{aligned} Vb'_2 &= \frac{1}{2} Q'_2 - \frac{1}{2} Q'^2_1 = \frac{1}{2} \left\{ \iint_V e^{-\frac{\varphi_a(r_1, r_2) + \varphi_s(r_1) + \varphi_s(r_2)}{kT}} dr_1 dr_2 - \left( \int_V e^{-\frac{\varphi_s(r_1)}{kT}} dr_1 \right)^2 \right\} = \\ &= \frac{1}{2} \iint_V e^{-\frac{\varphi_s(r_1) + \varphi_s(r_2)}{kT}} \left( e^{-\frac{\varphi_a(r_1, r_2)}{kT}} - 1 \right) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (5.107)$$

При выводе этого выражения было принято, что в газе вдали от поверхности взаимодействие отсутствует ( $\varphi(r_1, r_2) = 0$ ), поскольку газ идеальный. При интегрировании член  $[\exp(-\varphi(r_1, r_2)/kT)]$  проявляет себя только вблизи поверхности, так как плотность газа в этой области увеличена. Интегралы от  $\varphi_s(r_1)$  и  $\varphi_s(r_2)$  одинаковы. Подставляя (5.106) и (5.107) для коэффициентов  $b'_1$  и  $b'_2$  в выражение (5.101) для адсорбции по Гиббсу и ограничиваясь только первыми двумя членами, получаем

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{1}{S} \left[ \left\{ \int_V \left[ \exp \left( -\frac{\varphi_s(r_1)}{kT} \right) - 1 \right] dr_1 \right\} \frac{p}{kT} + \right. \\ &\quad \left. + \left\{ \iint \exp \left( -\frac{\varphi(r_1) + \varphi(r_2)}{kT} \right) \left[ \exp \left( -\frac{\varphi(r_1, r_2)}{kT} \right) - 1 \right] dr_1 dr_2 \right\} \frac{p^2}{(kT)^2} + \dots \right] \end{aligned} \quad (5.108)$$

Уравнение (5.108) можно записать в сокращенном виде:

$$\Gamma = B_1 p + B_2 p^2 + \dots \quad (5.109)$$

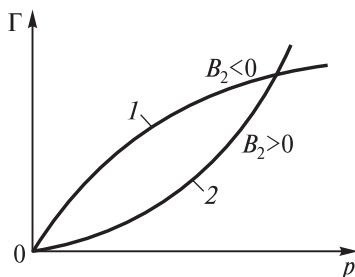
Во всех случаях, когда не учитываются взаимодействия типа адсорбат–адсорбат и  $\varphi(r_1, r_2) = 0$ , второй и все последующие члены равны нулю ( $B_2 = 0$ ,  $B_3 = 0$  и т. д.), и адсорбционное равновесие описывается только константой Генри  $B_1$ . Все особенности этой модели неявно входят в величину  $\varphi_s(r_1)$ .

Интегралы, входящие в  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  и т. д., можно рассчитывать численно с помощью компьютера.

Если при расчетах окажется, что  $B_2 > 0$ , а это возможно, если  $\varphi(r_1, r_2) < 0$ , т. е. между молекулами адсорбата преобладает притяжение, получим, согласно уравнению (5.109), вогнутую изотерму адсорбции.

Если между молекулами адсорбата действуют силы отталкивания и  $\varphi(r_1, r_2) > 0$ , то  $B_2 < 0$ , и получается выпуклая изотерма. К этому случаю относится, например, изотерма Ленгмюра, так как в модели Ленгмюра адсорбция на занятом месте невозможна, что и означает отталкивание между молекулами адсорбата.

Обычно при расчетах в модель вносят упрощения и ограничения для учета реальной структуры адсорбента. На рис. 5.5 показаны изотермы, отвечающие описанным случаям.



**Рис. 5.5.** Форма изотерм адсорбции при  $B_2 < 0$  (1) и  $B_2 > 0$  (2)

В последнее время особое внимание уделяется расчету константы Генри  $B$  (обычно в литературе ее обозначают через  $K_1$ ) при анализе физической адсорбции различных веществ на базисной грани графита, в полостях цеолитов и в других модельных системах.

Из формулы (5.108) следует, что при адсорбции одноатомных молекул (инертных газов) константа Генри равна

$$K_1 = B_1 = \frac{1}{kTS} \int_V (e^{-\varphi_s(r_1)/kT}) dr_1 \quad (5.107')$$

Выражение для константы Генри при адсорбции многоатомных молекул должно учитывать внутримолекулярные степени свободы движения молекулы адсорбата.

С достаточным основанием можно считать, что электронное состояние, состояние ядерного спина и параметры, характеризующие колебательное движение молекулы, не изменяются при физической адсорбции. Следовательно, необходимо учитывать только вращение молекулы как целого, а для нежестких молекул — и внутреннее вращение (см. [2]). Потенциальную энергию многоатомной молекулы можно представить в виде

$$U = W + \Phi \quad (5.107'')$$

где  $\Phi$  — потенциальная энергия взаимодействия молекул с адсорбентом; величина  $\Phi$  аналогична  $\varphi_s(r_i)$  и зависит от ориентации остова молекулы относительно поверхности адсорбента, а  $W$  зависит от координат внутреннего вращения. Выражение для  $K_1$  в общем случае для молекул с внутренним вращением имеет вид

$$K_1 = \frac{\int \dots \int [s_{ik}]^{1/2} e^{-W/kT} e^{-\Phi/kT} \sin \theta d\theta d\tau d\alpha}{8\pi^2 S \int \dots \int [s_{ik}]^{1/2} e^{-W/kT} d\alpha} \quad (5.107''')$$

где  $[s_{ik}]$  — детерминант матрицы кинетической энергии, который в принципе можно вычислить, используя геометрические параметры молекулы;  $d\tau = dx dy dz$ ;  $d\theta = d\theta' d\varphi d\psi$  и  $d\alpha = d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_t$ . Здесь  $\theta'$ ,  $\varphi$  и  $\psi$  — углы Эйлера, описывающие положение жесткого остова молекулы относительно поверхности адсорбента;  $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_t$  — углы, описывающие положения фрагментов молекулы (волчков) относительно ее остова. Разработаны приближенные приемы вычисления константы  $K_1$  по формуле (5.107''').

### 5.2.3. Адсорбция на неоднородной поверхности

Применение общего статистического описания к случаю адсорбции на неоднородной поверхности связано со сложными вычислениями, поэтому мы ограничимся упрощенным подходом, в котором используются некоторые простые модели.

Вся поверхность неоднородного адсорбента разбивается на участки, в пределах которых поверхность считается однородной. Если  $Q_i$ ,  $\tau_i$  и  $b_i$  — теплота адсорбции, время жизни молекулы в адсорбированном состоянии и адсорбционный коэффициент соответственно, то указанные участки распределены по значениям этих величин:

$$Q_1 - \tau_1 - b_1, \quad Q_2 - \tau_2 - b_2 \quad \text{и т. д.}$$



Функция распределения участков поверхности по теплотам  $\varphi(Q)$  или по значениям адсорбционного коэффициента  $f(b)$  предполагается непрерывной. По своему физическому смыслу функции  $\varphi(Q)$  и  $f(b)$  означают долю поверхности с данными значениями  $Q$  и  $b$ .

Возможны различные предположения о виде функции распределения. Рассмотрим три модели.

**Равномерное распределение** (все участки одинаково вероятны)

$$\varphi(Q) = H = \text{const} \quad (5.110)$$

**Степенное распределение**

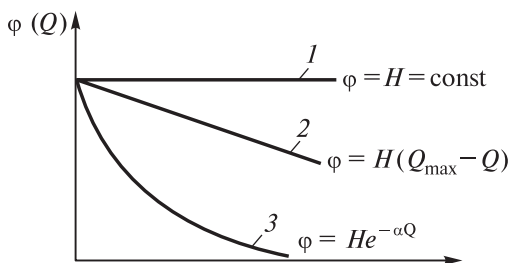
$$\varphi(Q) = H(Q_{\max} - Q)^n \quad (5.111)$$

где  $Q_{\max}$  — максимальное значение теплоты адсорбции,  $Q$  — переменное значение теплоты адсорбции; из выражения (5.111) видно, что доля участков убывает с ростом  $Q$ .

**Экспоненциальное распределение**

$$\varphi(Q) = H \exp(-\alpha Q) \quad (5.112)$$

$\alpha$  — параметр распределения. На рис. 5.6 показаны соответствующие зависимости  $\varphi(Q)$  от  $Q$ .



**Рис. 5.6.** Функция распределения участков поверхности по значениям теплоты адсорбции: 1 — равномерное распределение; 2 — степенное распределение при  $n = 1$ ; 3 — экспоненциальное распределение

Ограничиваясь случаем мономолекулярного покрытия поверхности, можно выразить степень покрытия поверхности  $\theta$  как математическое ожидание величин  $\theta_1, \theta_2 \dots \theta_i$  (среднее значение) для различных участков поверхности. Эти зависимости от давления

представляют собой локальные изотермы адсорбции, а та же зависимость для  $\theta$  — суммарную наблюдаемую на опыте изотерму адсорбции. Для статистического среднего  $\theta$  справедливо выражение

$$\theta = \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} \theta(Q) \varphi(Q) dQ = \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} \theta(b) f(b) db \quad (5.113)$$

Рассмотрение частных случаев уравнения (5.113) возможно в результате использования модельных приближений для  $\theta$  и функций распределения  $\varphi(Q)$  и  $f(b)$ .

1. Если на всех однородных участках между адсорбированными молекулами отсутствует взаимодействие, как следует из вириальной формы изотермы адсорбции (5.109), и справедлива модель Генри, то независимо от вида функции распределения поверхности по значениям теплоты адсорбции, т. е. при любом характере неоднородности, для каждого участка справедливо выражение

$$\theta_i = b_i p = b_{0i} e^{Q_i/RT} \quad (5.114)$$

При подстановке (5.114) в (5.113) получаем

$$\bar{\theta} = \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} b_{0i} \cdot p \varphi(Q) e^{Q_i/RT} dQ = p \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} b_{0i} \cdot e^{Q_i/RT} \cdot \varphi(Q) dQ = A p \quad (5.115)$$

т. е. снова формально получается уравнение Генри, в котором, однако, величина  $A$  имеет более сложный смысл, как это видно из уравнения (5.115).

На опыте уравнение Генри для неоднородной поверхности выполняется при малых  $\theta$ , так как именно при малых степенях заполнения поверхности взаимодействиями типа адсорбат–адсорбат можно пренебречь.

2. Если на однородных участках поверхности адсорбция описывается уравнением Ленгмюра (локализованная адсорбция) и распределение участков поверхности является равномерным, то, подставляя  $\theta_i = \frac{b_i p}{1 + b_i p}$  и  $\varphi(Q) = H$  в (5.113), можно получить приближенное значение  $\theta$ :

$$\theta = \int \theta \varphi(Q) dQ = \int H b_0 \frac{[\exp(Q/RT)] p}{1 + b_0 [\exp(Q/RT)] p} dQ \approx A \ln p \quad (5.116)$$

В эксперименте этот случай реализуется, когда между  $\theta$  и  $\ln p$  наблюдается прямая пропорциональность, как видно из рис. 5.7. Если распределение участков является не равномерным, а линейным

$$\varphi(Q) = H(Q_{\max} - Q) \quad (5.117)$$

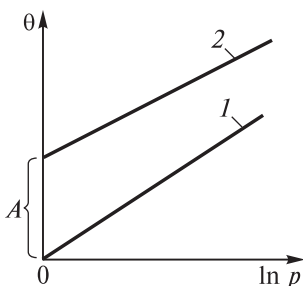
то получается другое уравнение. Оно может быть выведено следующим образом. Вместо формулы (5.116) запишем линейную зависимость теплоты адсорбции от степени заполнения в виде

$$Q = Q_0(1 - \alpha\theta) \quad (5.117')$$

Подставляя (5.117') в уравнение Ленгмюра, получаем

$$\ln \frac{\theta}{1 - \theta} = \ln b_0 + \ln p + \frac{Q_0}{RT} - \frac{Q_0\alpha}{RT} \theta \quad (5.118)$$

$$\ln p = \frac{Q_0\alpha}{RT} \theta - \ln b_0 - \frac{Q_0}{RT} + \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (5.119)$$



**Рис. 5.7.** Изотермы адсорбции при равномерном (1) и степенном при  $n = 1$  (2) распределениях участков поверхности по значениям теплоты адсорбции

Для практического использования уравнение (5.119) неудобно, однако для средних степеней заполнения при  $\theta \approx 0,5$  получается соотношение

$$\ln p = \frac{Q_0\alpha}{RT} \theta - \ln b_0 - \frac{Q_0}{RT} \quad (5.120)$$

Если ввести обозначения

$$\frac{RT}{Q_0\alpha} = a(T) \quad \text{и} \quad \frac{RT \ln b_0}{Q_0\alpha} + \frac{1}{\alpha} = A(T)$$

то из уравнения (5.120) можно получить выражение для средней степени заполнения

$$\bar{\theta} = a \ln p + A(T) \quad (5.121)$$

Уравнение (5.121) называется уравнением М. И. Темкина; оно справедливо для средних степеней заполнения и довольно часто описывает экспериментальные данные (см. рис. 5.7).

Известное эмпирическое уравнение Фрейндлиха теоретически получается в предположении, что на однородных участках адсорбция описывается уравнением Ленгмюра, а распределение участков по значениям теплот является экспоненциальным

$$\varphi(Q) = He^{-Q/Q_m} \quad (5.122)$$

где  $Q_m$  — параметр распределения. Подставляя уравнение Ленгмюра и данную функцию распределения  $\varphi(Q)$  в (5.113), получаем

$$\theta = (pb_0)^{RT/Q_m} \cdot HQ_m \quad (5.123)$$

Можно показать, что  $HQ_m \approx 1$ , логарифмирование (5.123) дает

$$\ln \bar{\theta} = \frac{RT}{Q_m} \ln p + \frac{RT}{Q_m} \ln b_0 \quad (5.124)$$

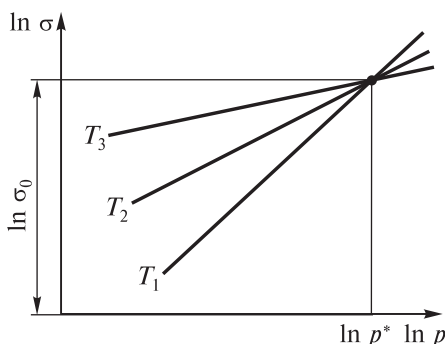
Вводя обозначения  $m = b_0^{RT/Q_m}$ ,  $n = Q_m/RT > 1$ , это уравнение можно представить в обычной форме уравнения Фрейндлиха

$$\bar{\theta} = mp^{1/n} \quad (5.125)$$

Если данные, полученные экспериментально, можно представить в координатах  $\ln \theta - \ln p$  в виде прямой, то это служит указанием на применимость уравнения Фрейндлиха. Однако этого недостаточно, так как требуется, чтобы выполнялись еще два условия.

Первое условие состоит в том, что изотермы, полученные при разных температурах и построенные в координатах  $\ln \sigma - \ln p$ , должны пересекаться в одной точке, как показано на рис. 5.8. Это вытекает из следующих соображений. Если подставить в уравнение (5.124)  $\theta = \sigma/\sigma_0$ ,  $\sigma_0$  — количество молекул в плотном монослое, то

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 + \frac{RT}{Q_m} \ln p + \frac{RT}{Q_m} \ln b_0 \quad (5.126)$$



**Рис. 5.8.** Изотермы уравнения Фрейндлиха в линейных координатах при различных температурах

При  $p^* = 1/b_0$  происходит заполнение монослоя, как видно из уравнения (5.126). Это значение давления одинаково для всех температур. По точке пересечения прямых можно определить величину  $\sigma_0$ .

Второе условие заключается в том, что изостерическая теплота адсорбции должна экспоненциально уменьшаться с количеством адсорбированных молекул. По определению,

$$q_{st} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\bar{\theta}}$$

Умножая на  $Q_m/RT$  левую и правую части формулы (5.124), получаем

$$\frac{Q_m}{RT} \ln \bar{\theta} = \ln b_0 + \ln p \quad (5.127)$$

Дифференцируя уравнение (5.127) по температуре, получаем при  $\theta = \text{const}$

$$-\frac{Q_m}{RT^2} \ln \bar{\theta} = \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\bar{\theta}}$$

Отсюда

$$-Q_m \ln \bar{\theta} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\bar{\theta}} = Q$$

Поскольку  $\theta = \sigma/\sigma_0$ , то

$$Q = Q_m \cdot \ln \sigma_0 - Q_m \cdot \ln \sigma.$$

Следовательно, изостерическая теплота адсорбции должна линейно уменьшаться в зависимости от  $\ln \sigma$ .

### 5.3. ВОПРОСЫ

1. Почему вывод уравнения Ленгмюра с помощью решеточной модели более точен, чем в приближении идеального адсорбционного слоя?
2. Какие допущения сделаны при статистическом выводе уравнения БЭТ? Какими недостатками обладает метод БЭТ?
3. При каких предположениях получается уравнение изотермы адсорбции (5.85), учитывающее взаимодействие между молекулами адсорбата?
4. Почему решеточная модель адсорбента применима к описанию адсорбции газов на цеолитах?
5. В чем заключаются преимущества описания адсорбции по методу вириальных разложений по сравнению с решеточными моделями адсорбции?
6. Опишите простейший подход к описанию адсорбции на неоднородных поверхностях.
7. При каких условиях адсорбция на неоднородной поверхности может быть описана уравнением Темкина и уравнением Фрейндлиха?

### ЛИТЕРАТУРА

1. Хилл Т. Статистическая механика. — М.: ИЛ, 1960.
2. Ягодовский В. Д. Статистическая термодинамика в физической химии. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009.

## ХЕМОСОРБЦИЯ

Хемосорбции посвящено много монографий, статей и учебных пособий, в которых изложены теоретическое описание и результаты экспериментальных исследований этого сложного явления [1–8]. В этой главе представлены лишь краткие сведения о хемиадсорбции.

По силе (прочности) связи адсорбата с адсорбентом хемосорбция может быть двух типов.

1. Частицы адсорбата связаны с поверхностью адсорбента слабой связью, находясь в равновесии с объемной фазой (газовой или жидкой).

2. Адсорбат с поверхностью образует сильную связь; при этом в газовой фазе остается пренебрежимо малое количество адсорбата. Происходит прочная, необратимая адсорбция.

В обоих случаях электроны молекул адсорбата и адсорбента участвуют в образовании химической связи между ними.

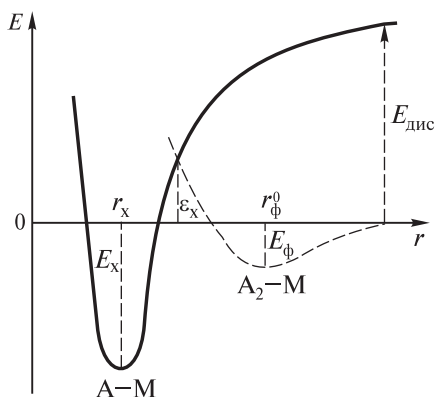
Пример слабого взаимодействия — образование водородной связи между гидроксильными группами на поверхности силикагеля и адсорбированными молекулами воды; в этом случае теплота адсорбции составляет  $\sim 6$  ккал/моль. Для этой системы изотермы обратимой адсорбции можно экспериментально определить и проанализировать так же, как в случае физической адсорбции (А. В. Киселев называл такой тип адсорбции «специфическим»).

Пример сильной хемосорбционной связи — адсорбционный слой кислорода на поверхности металлов.

Данная глава посвящена теоретическому анализу характеристик сильной хемосорбционной связи. По своей природе хемосорбционная связь близка к химической связи атомов в молекуле, отличие состоит в том, что хемосорбированная частица взаимодействует не с одним атомом адсорбента, а со многими, хотя их число практически ограничено. Поверхностные адсорбционные комплексы по характеру координации отличаются от объемных соединений,

в определенной степени хемосорбционные комплексы являются двумерными.

Экспериментально хемосорбцию отличают от физической адсорбции по значению теплоты адсорбции: она должна быть больше 1 эВ (23 ккал/моль) и может достигать очень больших значений, например 160 ккал/моль для кислорода на поверхности вольфрама (O/W). Рассмотрим хемосорбцию двухатомных газов ( $H_2$ ,  $O_2$ , CO и др.) на металлах, которая обычно сопровождается диссоциацией и образованием связей А—М (А — атом адсорбата, М — металл). Соответствующая энергетическая диаграмма показана на рис. 6.1, где  $r_\phi^0$  — равновесное расстояние физически адсорбированной молекулы до поверхности металла,  $r_x$  — расстояние А—М,  $\varepsilon_x$  — энергия активации перехода от физической адсорбции к хемосорбции.



**Рис. 6.1.** Энергия физической ( $A_2-M$ ) адсорбции и диссоциативной хемосорбции ( $A-M$ ).  $E_{\text{дис}}$  — энергия диссоциации адсорбата,  $E_x$  — теплота хемосорбции,  $E_\phi$  — теплота физической адсорбции

Энергия активации десорбции  $E_{\text{дес}}$ , необходимая для удаления адсорбата, равна

$$E_{\text{дес}} = E_x + \varepsilon_x \quad (6.1)$$

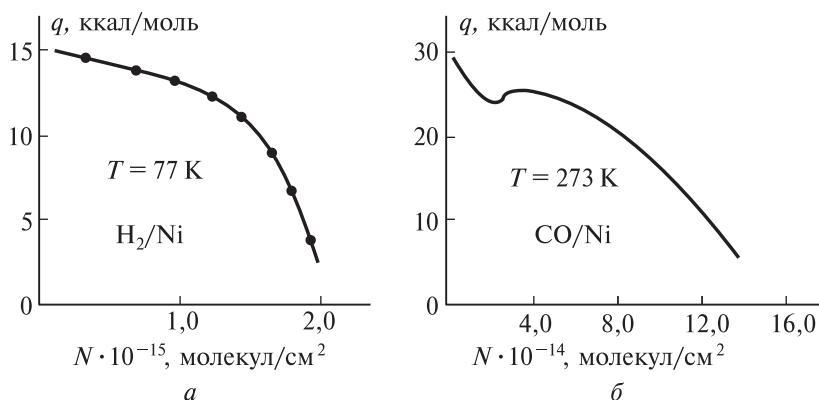
Поскольку  $\varepsilon_x$  очень мала ( $< 0,3E_\phi$ ), то  $E_{\text{дес}} \approx E_x$ .



## 6.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ХЕМОСОРБЦИИ

Если теплота хемосорбции невелика и адсорбция обратима, то определение  $q_{st}$  и  $Q$  из изостер адсорбции аналогично описанному ранее для физической адсорбции (см. главу 1). Если же прочность хемосорбционной связи велика, то применяют другие способы определения теплоты адсорбции.

**Калориметрия.** Используя прецезионные калориметры различной конструкции, можно определить дифференциальную теплоту адсорбции. На рис. 6.2 в качестве примера показаны зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от покрытия пленки никеля водородом (а) и от покрытия монооксидом углерода (б).



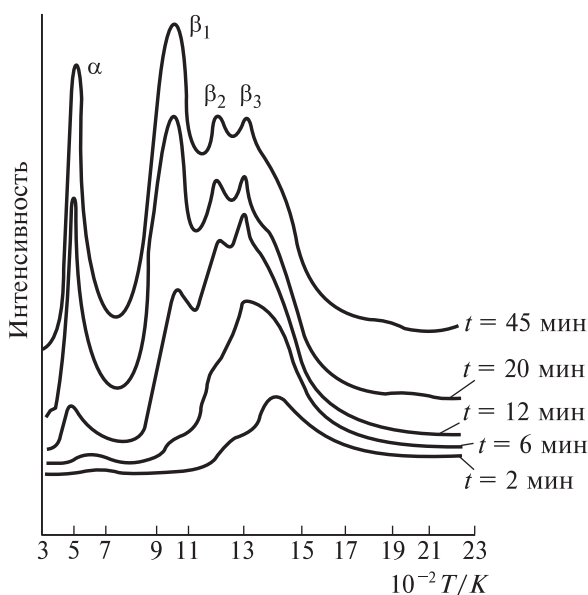
**Рис. 6.2.** Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции водорода при 77 К (а) и СО при 273 К (б) на пленках никеля от числа адсорбированных молекул [2]

**Метод термодесорбции. Метод вспышки.** Сначала данный метод применяли в том случае, когда адсорбент представлял собой проволоку или фольгу и время нагрева образца составляло миллисекунды [2]. Впоследствии оказалось возможным использовать пористые адсорбенты [3]. Предварительно покрытый слоем адсорбата адсорбент нагревают при заданной температуре с постоянной

скоростью  $\beta$  ( $T_0$  — начальная температура).

$$T = T_0 + \beta \cdot t, \quad (6.2)$$

Если поверхность неоднородна, то в процессе нагревания на зависимости давления десорбированного газа от температуры появятся максимумы. Максимум при самой низкой температуре соответствует минимальной энергии адсорбции, а при максимальной температуре — наибольшему ее значению. На рис. 6.3 показаны десорбционные спектры СО с поверхности вольфрамовой фольги.



**Рис. 6.3.** Десорбционный спектр СО с поверхности вольфрама

Минимальной температуре  $\beta_1$  соответствует линейная форма адсорбционной связи, высоким температурам — различные мостиковые связи. В первом случае теплота адсорбции составляет 28 ккал/моль, а во втором — 45–90 ккал/моль. Второй пример — десорбция этилена с поверхности оксида алюминия [3]. Было обнаружено два пика; соответствующие энергии активации десорбции, которые определяли по скорости нагревания образца адсорбента и скорости десорбции

$r_d$  этилена, оказались равными 26,8 и 36,4 ккал/моль. Скорость десорбции можно рассчитать по уравнению Поляни–Вигнера

$$r_d = -\frac{d\theta}{dt} = k\theta^n \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (6.3)$$

Здесь  $n = 1$ , если адсорбированная молекула не диссоциирована на фрагменты,  $n = 2$ , если десорбция сопровождается ассоциацией двух фрагментов, образовавшихся при адсорбции.

**Десорбция в вакуум.** Можно определить скорость роста давления при нагревании предварительно насыщенной поверхности адсорбента молекулами адсорбата. Если измерять давление при различных температурах и для каждой температуры рассчитывать скорость десорбции, из линейной формы уравнения (6.3) можно определить энергию десорбции  $E_d$ . В работе [4] определяли скорость десорбции водорода с поверхности массивного никеля ниже и выше точки Кюри; в парамагнитном состоянии образца энергия активации была выше, чем в ферромагнитном.

## 6.2. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ХЕМОСОРБЦИИ

### 6.2.1. Полуэмпирические методы расчета теплоты хемосорбции

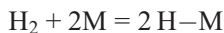
Рассмотрим хемосорбцию паров легкоплавких металлов натрия и цезия на тугоплавком вольфраме. В этом случае происходит ионизация атомов Na (и Cs) и смещение их валентных электронов к вольфраму. Процесс поляризации Na и Cs определяется разностью  $e_0\varphi - e_0I$ , где  $e_0\varphi$  — работа выхода электрона из металла, а  $e_0I$  — потенциал ионизации частицы адсорбата. С учетом кулоновского притяжения зарядов мольная теплота адсорбции равна [5]

$$Q = N_A \left( e_0\varphi - e_0I + \frac{e_0^2}{4r_0} \right) \quad (6.4)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $r_0$  — ионный радиус атома адсорбата на поверхности.

Сравнение расчета и эксперимента: для системы Na/W  $q_{\text{теор}} = 30,5$  ккал/моль,  $q_{\text{эксп}} = 32,0$  ккал/моль; для системы Cs/W  $q_{\text{теор}} \approx 45,7$  ккал/моль,  $q_{\text{эксп}} = 64,0$  ккал/моль.

Далее рассмотрим взаимодействие двухатомных газов  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и т. д. с поверхностью металлов, происходящее с образованием ковалентных связей. Пример диссоциативной адсорбции:



В этом случае теплота адсорбции равна

$$q = 2E_{\text{МН}} - E_{\text{НН}} \quad (6.5)$$

где  $E_{\text{МН}}$  — энергия связи атома Н с поверхностью металла, а  $E_{\text{НН}}$  — энергия связи в молекуле  $\text{H}_2$ . Согласно Полингу [6],

$$E_{\text{МН}} = \frac{1}{2}(E_{\text{ММ}} + E_{\text{НН}}) + 23,06(X_{\text{М}} - X_{\text{Н}})^2 \quad (6.6)$$

Здесь  $X$  — электроотрицательность, характеризующая вклад энергии ионной связи в общую энергию связи. В случае гранецентрированной решетки металла  $E_{\text{ММ}}$  находят из энергии сублимации металла  $U_{\text{суб}}$ :

$$E_{\text{ММ}} = \frac{2}{12}(U_{\text{суб}}) \quad (6.7)$$

Из выражений (6.5) и (6.6) следует

$$q = E_{\text{ММ}} + 46,12(X_{\text{М}} - X_{\text{Н}})^2 \quad (6.8)$$

Значения электроотрицательностей приведены в справочнике [7].

Рассчитанные по формуле (6.8) и экспериментальные величины теплот адсорбции для нескольких систем приведены в табл. 6.1 [5].

Таблица 6.1

**Значения  $q_{\text{теор}}$  и  $q_{\text{эксп}}$  (ккал/моль)**

Система	$q_{\text{теор}}$	$q_{\text{эксп}}$
$\text{H}_2/\text{Ta}$	33,5	45
$\text{H}_2/\text{W}$	45	36,7
$\text{H}_2/\text{Ni}$	18,6	18–42
$\text{H}_2/\text{Fe}$	32	32

Видно, что для систем  $\text{H}_2/\text{Ni}$  и  $\text{H}_2/\text{Fe}$  рассчитанные величины близки к экспериментальным.

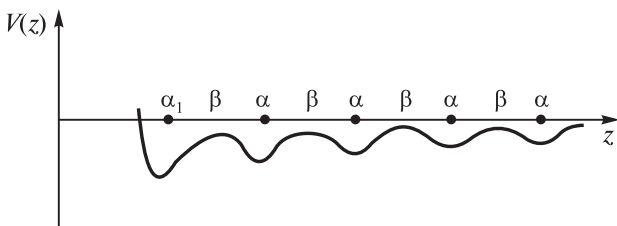
### 6.2.2. Квантово-химический анализ характеристик хемосорбции

Возможны два основных приближения.

1. Хемосорбированные частицы взаимодействуют с «коллективом» электронов твердого тела.

2. Частица адсорбата взаимодействует с кластером металла или оксида, в состав которого входит ограниченное число атомов.

Рассмотрим первое приближение. Эта задача была решена советским физиком Таммом [1]. Если бесконечный кристалл обрывается с образованием некоторой поверхности, возникают новые поверхностные состояния, которые отличаются от объемных. В качестве простой модели рассмотрим одномерную цепочку атомов (рис. 6.4).



**Рис. 6.4.** Зависимость потенциальной энергии  $V(z)$  электрона от расстояния  $z$  до поверхности для одномерного кристалла (цепочки атомов)

Решение уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (6.9)$$

дает собственное значение волновой функции  $\psi_i$ . В нестрогом полуэмпирическом методе Хюккеля МО ЛКАО в одноэлектронном приближении из уравнения (6.9) волновую функцию получают в виде

$$\psi(z) = \sum c_L \psi_L(z) \quad (6.10)$$

где  $\psi_L(z)$  — волновая функция одного атома в цепочке. После подстановки (6.10) в (6.9) и минимизации энергии с помощью вариационной процедуры можно получить выражение для энергии и коэффициентов  $c_L$ . При этом энергия определяется через коэффициенты  $c_L$  и матричные элементы оператора Гамильтона  $H_{mn}$

$$H_{mn} = \int \psi_m^*(z) \hat{H} \psi_m(z) dz \quad (6.11)$$

В простом полуэмпирическом варианте метода Хюккеля величина  $H_{mm} = \alpha$  — кулоновский интеграл, а  $H_{mn} = \beta$  — обменный интеграл, относящийся к взаимодействию между ближайшими соседями,  $S = \int \psi_m \psi_n dz$  — интеграл перекрывания, который можно не учитывать,  $\alpha_1 = H_{11}$  — кулоновский интеграл атома на конце цепочки,  $\alpha = H_{LL}$  — внутри цепочки,  $H_{LK}$  — обменный интеграл ( $L > 1$ ). На концевом атоме  $\alpha \neq \alpha_1$ , и, если выполняется условие  $|\alpha_1 - \alpha| > \beta$ , возникают новые поверхностные состояния (ПС), положения которых в зависимости от значений  $\alpha_1$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  относительно энергетических уровней объемных состояний (ОС) могут лежать выше или ниже (как показано на схеме 6.1, где нанесены энергетические уровни поверхностных и объемных состояний).

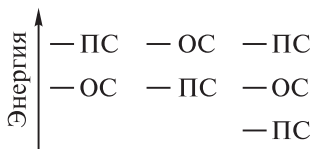


Схема 6.1

Энергия системы равна

$$E = \alpha_1 + \frac{\beta^2}{(\alpha_1 - \alpha)} \quad (6.12)$$

Если к концевому атому присоединить атом адсорбата А, произойдет изменение потенциала и величин  $\alpha$  и  $\beta$  (схема 6.2).

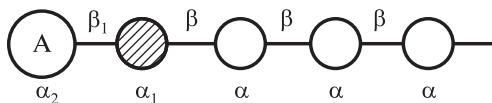


Схема 6.2

Энергия системы на рис. 6.4 изменится до  $E'$ , что соответствует системе на схеме 6.2, энергия хемосорбционной связи  $\Delta E = E' - E_0$ . Если  $E' > E_0$ , где  $E_0$  — энергия объемного состояния, при образовании хемосорбционной связи электроны делокализируются в объеме, а при  $E' < E_0$  они локализируются на атоме А. Подобный расчет возможен и для трехмерных кристаллов, хотя он довольно сложен. Величины  $\alpha$  и  $\beta$  находят расчетом, используя справочные данные,

поэтому этот полуэмпирический подход может привести только к приблизительным оценкам энергии связи.

### Метод функционала плотности (*ab initio*)

В этом методе электронный газ рассматривается в приближении «желе» — положительный заряд ионных остовов металла и отрицательный заряд электронов «размазаны» по объему, и над поверхностью металла образуется избыток электронного газа, который притягивается к положительному заряду на границе раздела металл–вакуум [8].

В данном методе вместо волновой функции  $\psi(r)$  используется плотность электронов

$$n(r) = \sum_i |\psi_i|^2 \quad (6.13)$$

Энергию этой системы представляют в виде функционала от плотности  $n(r)$ :

$$E_v[n(r)] = \int V(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n'(r)}{r-r'} drdr' + G[n(r)] \quad (6.14)$$

Первый член правой части отражает влияние внешнего поля с потенциалом  $V(r)$ , второй — кулоновское взаимодействие зарядов;  $G[n(r)]$  — функционал, включающий обменную и корреляционную энергию. Расчет по специальным программам определяет минимальное значение энергии  $E_v$ .

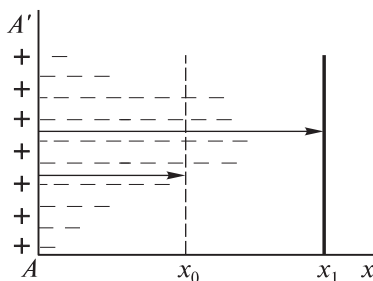
Применение данного метода к хемосорбции на поверхности металла позволяет оценить энергию связи частицы адсорбата, заряд которой равен  $q$ , с металлом:

$$E_x = - \frac{q^2}{4(x_1 - x_0)} \quad (6.15)$$

На рис. 6.5 показано равновесное расстояние  $x_1$  частицы адсорбата от поверхности металла  $AA'$ ,  $x_0$  — положение центра тяжести отрицательного заряда относительно данной поверхности

$$x_0 = \frac{\int xn(x)dx}{\int n(x)dx} \quad (6.16)$$

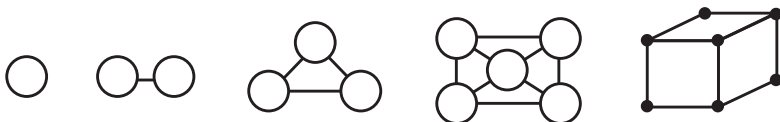
Разработаны методы определения величин  $x_0$ , позволяющие оценить энергию хемосорбционной связи. Пример — расчет энергии системы H/W:  $x_1 = 0,571 \text{ \AA}$ ,  $E_x = 9 \text{ эВ}$ ; экспериментальное значение 11 эВ.



**Рис. 6.5.** Расстояния  $x_1$  и  $x_0$  относительно поверхности металла  $AA'$

### Кластерное приближение

Кластер — группа взаимодействующих атомов или фрагментов кристаллической решетки из одного до нескольких десятков атомов. Примеры кластеров представлены на схеме 6.3.



**Схема 6.3**

Энергия хемосорбции  $E_x$  в этом случае представлена разностью между энергией адсорбционного комплекса  $E_{ax}$  и суммой энергий молекулы адсорбата  $E_a$  и кластера  $E_k$

$$E_x = E_{ax} - (E_a + E_{кл}) \quad (6.17)$$

В расчетах используют два типа методов: полуэмпирические и *ab initio* (из первых принципов). Полуэмпирический метод РМХ (расширенный метод Хюккеля по Хоффману) позволяет оценить не только энергию связи адсорбат–адсорбент, но и распределение заряда по атомам металла и атомам адсорбата.

**Пример 1.** У переходных металлов (Pt, Pd, Rh, Ni и др.)  $d$ -орбитали не заполнены полностью, они могут образовывать  $\pi$ -комплексы с непредельными углеводородами [5]. В молекуле этилена  $\sigma$ -связь между атомами С и  $\sigma$ -связи С–Н образованы  $s$ -электронами и  $\pi$ -связь —  $p$ -электронами. Схема МО молекулы  $C_2H_4$  показана на схеме 6.4.



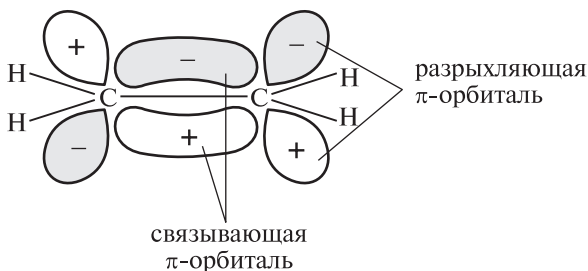


Схема 6.4

При взаимодействии атома Pt с молекулой этилена образуется комплекс, связи в котором формируются с участием занятых и свободных МО этилена и атомных орбиталей атома Pt.

На схеме 6.5 показано перекрывание орбиталей Pt и  $C_2H_4$ . Занятая орбиталь платины делит свои электроны с разрыхляющей орбиталью этилена, а незанятая орбиталь платины получает электроны от связывающей орбитали этилена. Атом Pt в образовавшемся комплексе входит в состав кристаллической решетки, и его энергетическое состояние не совпадает с состоянием свободного атома Pt. Поэтому расчетное значение энергии связи не совпадает с реальной величиной, т. е. подобный расчет дает только качественную оценку. Однако в ряде случаев взаимодействие молекулы адсорбата с одним атомом металла дает хорошее приближение к экспериментальным

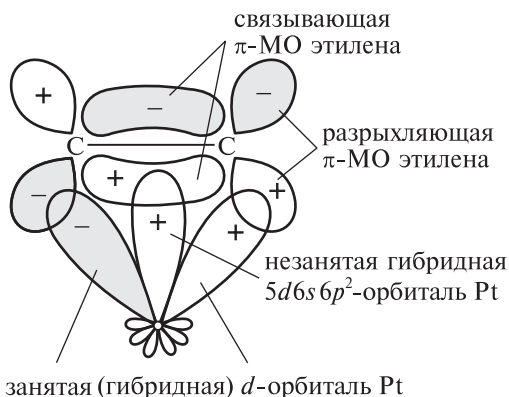


Схема 6.5

значениям. Например, начальная экспериментальная энергия хемосорбции CO на плотноупакованной грани никеля имеет значения от 27 до 30 ккал/моль, а расчет энергии связи Ni—CO в молекуле карбонила Ni(CO)<sub>4</sub> дает 35 ккал/моль.

Расчет энергии диссоциации  $E_{\text{дис}}$  двухатомных молекул M—H удовлетворительно согласуется со значениями начальных теплот хемосорбции  $Q_{\text{хем}}$ , как это видно из табл. 6.2.

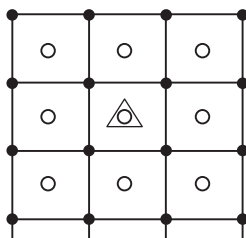
Таблица 6.2

**Начальные теплоты хемосорбции  $Q_{\text{хем}}$  и энергии диссоциации  $E_{\text{дис}}$  двухатомных молекул (ккал/моль)**

Молекула	NiH	CuH	AgH	AuH	PtH
$E_{\text{дис}}$	60	66	53	74	83
$Q_{\text{хем}}$	63	56	< 52	< 52	57

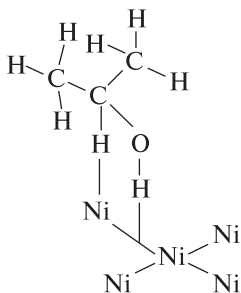
**Пример 2.** Кластер Ir из 26 атомов (рис. 6.6) представляет грань (100) [9]. На поверхности кластера в различных позициях локализован атом Cu и молекула CO или атом H. Расчеты по PMX показали, что во всех положениях атом Cu заряжается положительно, а энергия связи CO (или H) на соседних с атомом меди атомах Ir увеличивается из-за увеличения отрицательного заряда на этих атомах.

В более строгих расчетах *ab initio* используют различные приближения метода МО ЛКАО ССП Хартри–Фока (UHF). Это оказалось возможным благодаря созданию новых программ GAMESS, GAUSSIAN и др. Применяется также метод функционала плотности с соответствующими программами расчетов. В качестве примера на рис. 6.7 показан результат расчета адсорбционного комплекса,



**Рис. 6.6.** Кластер Ir<sub>26</sub>: • — первый слой, ○ — второй слой, △ — третий слой

образованного молекулой изопропилового спирта и кластером  $\text{Ni}_5\text{H}$ , включающим атом водорода. Вычисления проводили в приближении UHF/6-31G (6-31G — стандартный валентно-расщепленный базис) по программе GAMESS с полной оптимизацией геометрии всех систем за исключением кластера  $\text{Ni}_5$ , для которого межъядерные расстояния были взяты из справочника. Энергия связи для оптимальной конфигурации комплекса равна 110,82 ккал/моль<sup>1</sup>).



**Рис. 6.7.** Комплекс, образованный молекулой изопропилового спирта и кластером  $\text{Ni}_5\text{H}$

### 6.2.3. Хемосорбция на оксидах

Этой теме посвящены многочисленные монографии и статьи, мы ограничимся указаниями на общие вопросы теории этого явления. Ф. Ф. Волькенштейном [10] на основе зонной теории полупроводников была разработана теория хемосорбции, в которой частица адсорбата участвует во взаимодействии с «коллективом» электронов полупроводника. Согласно этой теории, адсорбированные молекулы могут образовывать «слабую» или «сильную» связь с поверхностью. В случае слабой связи электрон адсорбата «размазывается» по поверхности, а при прочной связи — локализуется у поверхности адсорбента. Доля нейтральных, положительно заряженных и отрицательно заряженных частиц адсорбата зависит от положения уровня Ферми, которое, в свою очередь, определяется наличием акцепторных или донорных примесей в оксиде. Эта теория подвергалась критике [11], поскольку она не учитывает особенностей

<sup>1</sup>) См. Ягдовский В. Д., Боженко К. В., Ягдовская Т. В., Трофимова А. А., Малышкина И. А., Чайников Е. П. // Журн. физ. химии, 2008, т. 82, № 1, с. 59.

поверхности реальных оксидных полупроводников ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  и др.), например наличия дефектов.

Другой подход относится к хемосорбции на оксидах переходных элементов, он основан на применении теории кристаллического поля и теории поля лигандов (О. В. Крылов и В. Ф. Киселев). Сущность этого подхода состоит в том, что адсорбция рассматривается как образование некоего комплекса, в котором с катионом оксида частица адсорбата взаимодействует как лиганд, остальные анионы адсорбента выступают как другие лиганды. При этом перераспределение электронов между адсорбатом и адсорбентом происходит аналогично тому, как в ранее описанном случае системы  $\text{Pt}-\text{C}_2\text{H}_4$  [12].

### 6.3. ВОПРОСЫ

1. Опишите экспериментальные методы определения теплоты хемосорбции.
2. Чем различаются коллективные и локальные электронные взаимодействия между частицами адсорбата и адсорбента при хемосорбции?
3. Опишите образование поверхностных состояний по Тамму. Как в этом методе определяется энергия хемосорбционной связи?
4. Что такое метод функционала плотности?
5. Опишите варианты расчетов энергии хемосорбционной связи при использовании кластеров металлов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Тамм И. Е. Собрание научных трудов. Т. 1. — М.: Наука, 1975, с. 216–226.
2. Wedler G. // *Chemisorption: An Experimental Approach*. Butterworths, London–Boston, 1976.
3. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. — М.: ИЛ, 1969.
4. Ягодовский В. Д., Псху З. В., Ягодовская Т. В. и др. // Журн. физ. химии, 2005, т. 79, № 2, с. 308.
5. Clark A. *The Theorie of Adsorption and Catalysis*. Acad. Press, N.Y. and London, 1970.
6. Полинг Л., Полинг П. Химия. — М.: Мир, 1978.
7. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. — М.: Диалог МГУ, 2000.

8. Новое в исследовании поверхности твердого тела. Вып. 1 / Под ред. Т. Джайядевайя и Р. Ванселова. — М.: Мир, 1977. С. 223–225.
9. Псху З. В. Дисс. канд. хим. наук. Российский университет дружбы народов, 2003.
10. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. — М.: Физматгиз, 1960.
11. Крылов О. В. Катализ. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
12. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах. — М.: Химия, 1981.

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ

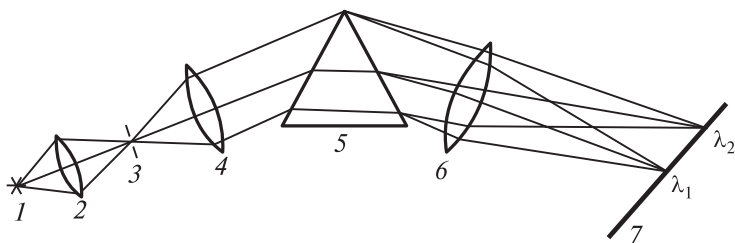
Значения параметров, характеризующих геометрическую структуру, электронное состояние, колебание атомов в молекуле и вращение, для адсорбированных молекул в силовом поле адсорбента отличаются от аналогичных молекулярных характеристик в газовой или в жидкой фазе. При физической адсорбции соответствующие изменения параметров невелики, однако в случае хемосорбции происходит радикальное изменение состояния молекул, отражающее образование поверхностных химических соединений. За последние 80–90 лет были разработаны десятки физических методов исследования адсорбции, целью которых было решение двух основных задач: 1) определение параметров адсорбированных молекул, 2) анализ природы адсорбционных (и каталитических) центров.

Далее кратко изложены основы наиболее часто используемых методов. 1. Оптическая спектроскопия (ИК-область, электронные спектры поглощения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области). 2. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). 3. Рентгеновская и оже-фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, ОЭС). 4. Дифракция медленных электронов (ДМЭ). 5. Работа выхода электрона. Результаты применения этих методов к изучению адсорбции проиллюстрированы на различных системах.

### 7.1. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

При взаимодействии электромагнитного излучения с веществом часть энергии излучения поглощается. Распределение поглощенной энергии по длинам волн (частотам) называется *спектром поглощения*. Диапазон длин волн  $\lambda$  от 200 до 700 нм включает ультрафиолетовую (УФ) и видимую области спектра, диапазон от 800 до 100 000 нм соответствует инфракрасной (ИК) области. В ИК-спектроскопии обычно используют не длины волн, а волновые числа  $1/\lambda = \omega$  (см<sup>-1</sup>) от 100 до 10 000 см<sup>-1</sup>.

Различные типы молекулярных спектров обусловлены переходами молекул между разными энергетическими уровнями: энергия поглощенного кванта (по правилу Бора  $h\nu = E_i - E_j$ ) расходуется на перевод молекулы из состояния с уровнем энергии  $E_j$  в состояние с уровнем  $E_i$ . Для получения спектров используются спектрометры, включающие оптические детали — призмы из различных сортов стекла или солей (NaCl, LiF), линзы и другие детали, поэтому такие спектры называются оптическими. На рис. 7.1 показана принципиальная схема спектрометра: 1 — источник излучения, 2 — линза, фокусирующая излучение источника на входную щель прибора, 3 — щель, 4 — коллиматор — линза на фокусном расстоянии от щели, направляющая параллельный пучок «белого» излучения на диспергирующий элемент (5) (призму или дифракционную решетку), после прохождения которого монохроматические пучки попадают на камеру (линзу) (6), последняя фокусирует монохроматические пучки на фокальной плоскости (7); в этой плоскости находится выходная щель прибора.

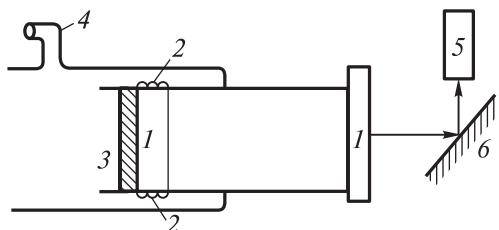


**Рис. 7.1.** Схема оптического спектрометра (пояснения см. в тексте)

При повороте призмы на щель последовательно выводятся монохроматические составляющие  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i$  спектра. Далее сигнал регистрируется приемником-фотоэлементом (фотоумножителем) в случае УФ- и видимого спектра или чувствительной термопарой, болометром (термометром сопротивления) для ИК-спектра. Рядом преимуществ обладают современные фурье-спектрометры, в которых в качестве диспергирующего элемента используются интерферометры (Фабри–Перо, Майкельсона и др.). Эти приборы имеют более высокую чувствительность и разрешающую способность, они снабжены компьютером и поэтому характеризуются быстрой работой.

### 7.1.1. ИК-спектры адсорбционного слоя

Впервые применение метода ИК-спектроскопии к изучению адсорбции было начато А. Н. Терениным в 30-е гг. XX в. [1, 2] и продолжено в трудах его школы [3–5]. Объектом этих исследований были оксиды: силикагели, оксиды алюминия, алюмосиликаты, оксиды различных металлов и цеолиты. Аналогичные исследования были продолжены в трудах других авторов [6, 7]. Принципиальная схема оптической кюветы для исследования адсорбционного слоя показана на рис. 7.2.



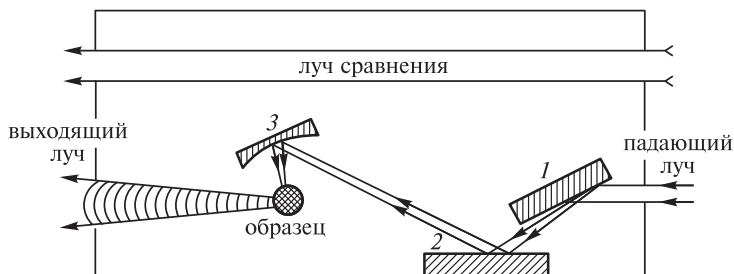
**Рис. 7.2.** Схема оптической кюветы для изучения адсорбционного слоя. 1 — окна из кристаллов NaCl или CaF<sub>2</sub> (флюорита), 2 — крепление для окна, 3 — тонкий слой прессованного адсорбента на пластинке, прозрачной для ИК-излучения, 4 — трубка к вакуумной установке, 5 — спектрометр, 6 — зеркало

Используется также кювета для регистрации ИК-спектра отражения; схема приставки показана на рис. 7.3.

После откачки кюветы и впуска газообразного адсорбата записывается спектр, а затем повторяется регистрация спектра после откачки газовой фазы. Последняя запись соответствует спектру адсорбционного слоя.

**Примеры.** 1. Валентные колебания свободных гидроксильных групп, локализованных на поверхности аэросила, совершаются с частотой  $3750\text{ см}^{-1}$ . После адсорбции бензола наблюдается смещение этой полосы поглощения  $(\Delta\omega)_{\text{ОН}}$  в коротковолновую область, что свидетельствует об образовании водородной связи между молекулой C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и группой OH на поверхности. Аналогичное смещение этой полосы, но с другим сдвигом, наблюдается при адсорбции диэтилового эфира.



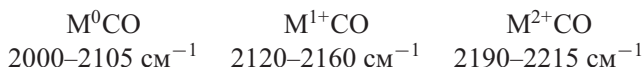


**Рис. 7.3.** Схема приставки ИК-спектрометра для регистрации спектров отражения (1, 2, 3 — зеркала) [Боровков В. Ю. Дисс. д-ра хим. наук. ИОХ им. Н. Д. Зелинского АН СССР, 1988]

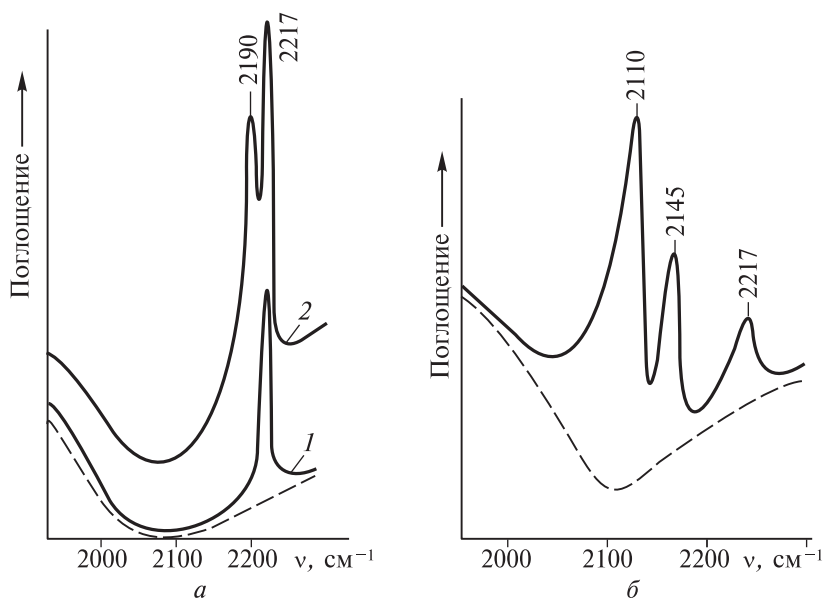
2. При нагревании аэросила до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  в контакте с парами метанола происходит взаимодействие последнего с ОН-группами поверхности с образованием поверхностных метоксильных групп. Об этом можно судить по уменьшению интенсивности полосы  $3750\text{ см}^{-1}$  и увеличению интенсивности полос в области  $2850\text{--}2970\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к валентным симметричным и антисимметричным колебаниям метильных групп  $\text{CH}_3$ .

3. Адсорбция молекул  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$  на оксидах и цеолитах используется в качестве теста на состояние катиона [7]. В качестве примера на рис. 7.4 показаны спектры поглощения  $\text{CO}$  на окисленном и восстановленном в водороде цеолите  $\text{NiY}$ .

Полоса поглощения  $2217\text{ см}^{-1}$  относится к координационной связи  $\text{CO}$  с ионом  $\text{Ni}^{2+}$ , а полоса  $2190\text{ см}^{-1}$  к тому же иону, но не в цеолите, а в сопутствующем оксиде  $\text{NiO}$ ; частота  $2110\text{ см}^{-1}$  относится к комплексу  $\text{Ni}^0\text{CO}$ , а частота  $2145\text{ см}^{-1}$  — к комплексу  $\text{Ni}^+\text{CO}$ . В случае оксидов меди, палладия, железа и платины установлены следующие интервалы частот валентных колебаний  $\text{CO}$ :



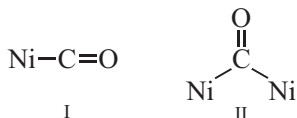
Получение ИК-спектров адсорбированного вещества на поверхности металла было затруднено приготовлением образца, обладающего достаточной прозрачностью для ИК-излучения. Это было разрешено впервые Эйшенсом, Фрэнсисом и Плискиным (1956 г.). На поверхность окна из флюорита наносили пасту из шариков



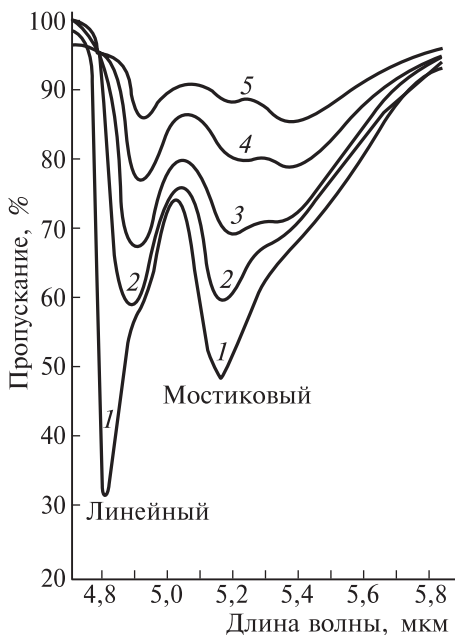
**Рис. 7.4.** Спектры поглощения CO на окисленном (а) и восстановленном в водороде (б) цеолите NiY. 1 и 2 — разные количества адсорбата

аэросила и солей меди, платины и палладия. В приготовленных таким образом образцах восстановление до металла проводилось непосредственно в кювете, размеры частиц металла составляли 50–100 Å; слой адсорбента обладал достаточной прозрачностью; были получены спектры адсорбированного CO (рис. 7.5).

Частота колебаний свободной молекулы CO в газовой фазе составляет  $2143\text{ см}^{-1}$ . Из рис. 7.5 видно, что в адсорбированном состоянии полосы валентного колебания CO смещены в область низких частот. Частота  $2083\text{ см}^{-1}$  принадлежит линейному комплексу I, а  $1923\text{ см}^{-1}$  — комплексу с мостиковой структурой II:



Многочисленные исследования, выполненные за последние полвека, показали, что существуют структуры  $\text{M}_3\text{CO}$  и  $\text{M}_4\text{CO}$ , проявляющиеся в виде полос при  $1860\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ . Оказалось, что



**Рис. 7.5.** Спектры поглощения CO, адсорбированного на частицах Ni на аэросиле (от 1 к 5 количество адсорбата уменьшается) [Eischens R. P., Francis S. A., Pliskin W. A. // J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 194]

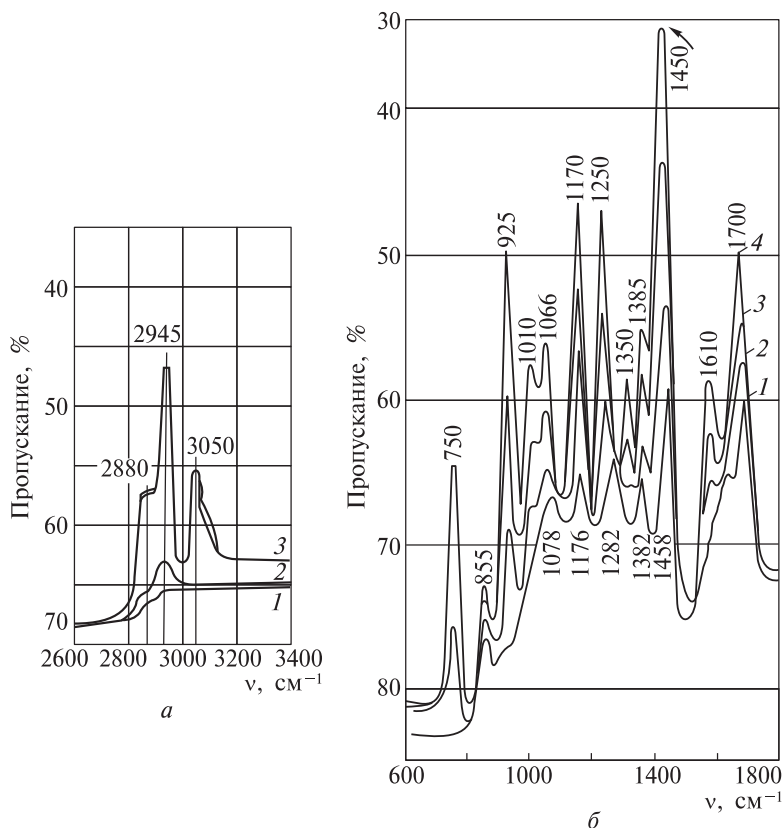
по сдвигам полос поглощения и по изменению их интенсивности можно судить о размерах частиц металла, об индексах граней, на которых адсорбируется молекула, и латеральных взаимодействиях между молекулами с увеличением степени покрытия<sup>1)</sup>.

Адсорбция CO на поверхности металлов оказалась весьма важным методом изучения состояния поверхности металла.

Первое исследование взаимодействия органических веществ с поверхностью никелевого катализатора выполнено Плискиным и Эйшенсом в 1956 г. на примере адсорбции этилена, пропилена (и ацетилен). Частота валентных колебаний связи C=C этилена и пропилена уменьшалась, что свидетельствовало об образовании поверхностного  $\pi$ -комплекса молекулы адсорбата с атомом металла.

<sup>1)</sup>Киселев С. А., Соколова Н. П. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985, № 2, с. 19.

Другой пример исследования взаимодействия органического вещества с поверхностью металла — адсорбция циклогексадиена  $C_6H_8$  на тонких пленках палладия. Пленки палладия получали напылением в вакууме на поверхность флюоритового окна толщиной менее  $100 \text{ \AA}$ , пропускающие до 70% излучения. Получали также более тонкие пленки на поверхности окна из каменной соли,

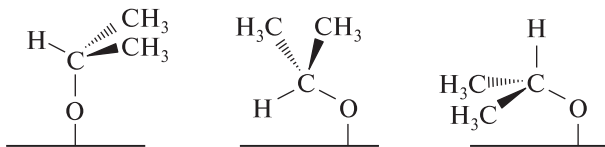


**Рис. 7.6.** Спектры поглощения  $C_6H_8$ , адсорбированного на палладии. а — пленка Pd на флюорите: давление в газовой фазе 75 мм рт. ст. (3), откачка до  $10^{-3}$  мм рт. ст. (2), откачка до  $10^{-4}$  мм рт. ст. (1); б — пленка Pd на NaCl: 1 — прочная адсорбция при  $p = 10^{-4}$  мм рт. ст.; 2, 3, 4 — спектры газовой фазы при 12, 30 и 50 мм рт. ст. соответственно [Грязнов В. М., Ягодовский В. Д., Богомольный А. М., Дю-Ок Хо // Докл. АН СССР, 1958, т. 121, № 3, с. 499–502]

пропускающие до 80% излучения. На рис. 7.6 показаны спектры циклогексадиена до и после откачки газовой фазы.

В спектре хемосорбированного циклогексадиена отсутствуют полосы  $3050$ ,  $925$  и  $750\text{ см}^{-1}$ , эти полосы принадлежат валентному и деформационным колебаниям связи  $\text{C}-\text{H}$  в фрагменте  $-\text{CH}=\text{CH}-$  молекулы циклогексадиена. Это означает, что при хемосорбции происходит отрыв атома водорода от молекулы по этой связи.

Для изучения адсорбции и гетерогенно-каталитических реакций широко используются ИК-спектры адсорбированных молекул. Например, из ИК-спектров изопропилового спирта, хемосорбированного на грани (111) монокристалла никеля, было обнаружено образование адсорбированного радикала (рис. 7.7).



**Рис. 7.7.** Схема возможной геометрии 2-пропоксида, адсорбированного на грани  $\text{Ni}(111)$  [Shorthaus L. J., Roberts A. J., Raval R. // *Surf. Sci.*, 2001, v. 480, p. 37–46]

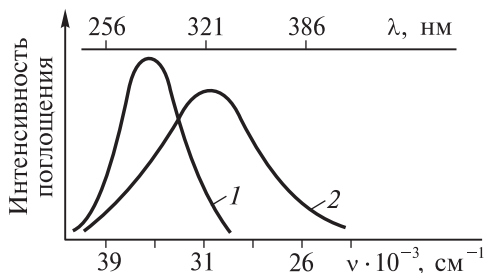
### 7.1.2. Электронные спектры поглощения

Эти спектры регистрируются в УФ- и видимом диапазоне длин волн. При электронном возбуждении молекул происходит изменение характеристик вращения и колебания молекул, т. е. переходы происходят между колебательно-вращательными уровнями основного и возбужденного электронных состояний. В случае многоатомных молекул колебательные и вращательные уровни лежат очень близко друг к другу, и поэтому в спектре поглощения наблюдаются широкие полосы. В молекулах органических соединений присутствуют связывающие  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали, разрыхляющие  $\sigma^*$ - и  $\pi^*$ -орбитали и несвязывающие  $n$ -орбитали, которые участвуют в электронных переходах при наличии в молекуле гетероатомов. С помощью квантово-химических методов было показано, что электронные спектры поглощения обусловлены переходами валентных электронов  $\text{CO}$  со связывающих (или несвязывающих) на разрыхляющие орбитали:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ . Для изучения адсорбции

электронные спектры поглощения используют значительно реже, чем колебательные спектры в ИК-области. Обычно их применяют в случае адсорбции из растворов.

**Пример.** В работах [8–12] приведены результаты изучения адсорбции ароматических соединений из растворов.

Регистрировали УФ-спектры поглощения нитрофенолов, нитроанилинов, гидроксibenзойных кислот, адсорбированных на аэросиле и силохроме из раствора в циклогексане  $C_6H_{12}$ . В этих исследованиях сравнивали спектры поглощения в растворе и спектры молекул, адсорбированных кремнеземом; в последнем случае регистрировали спектр суспензии кремнезема, покрытого слоем адсорбата. На рис. 7.8 показаны спектры поглощения *n*-нитрофенола в растворе  $C_6H_{12}$  и адсорбированного кремнеземом из этого раствора.



**Рис. 7.8.** Спектры *n*-нитрофенола в растворе в  $C_6H_{12}$  ( $C = 8 \cdot 10^{-5}$  моль/л) (1) и адсорбированного кремнеземом из этого раствора (2)

Из рис. 7.8 видно, что максимум полосы поглощения *n*-нитрофенола смещается в длинноволновую область на  $3000\text{ см}^{-1}$ ; при адсорбции *орто*- и *мета*-изомеров длинноволновые смещения были другими:  $600\text{ см}^{-1}$  для *орто*,  $\sim 2400\text{ см}^{-1}$  для *мета*. Эти полосы поглощения отвечают переходу  $\sigma \rightarrow \pi^*(NO_2)$ . Положение этих полос сходно с положением полос для водных растворов этих веществ. Это дало основание считать, что взаимодействие нитрофенолов с кремнеземом реализуется путем образования водородной связи, т. е. связи между атомом Н гидроксильной группы на поверхности кремнезема и атомом О нитрогруппы молекулы нитрофенола.



Полосы поглощения адсорбированных кремнеземом нитроанилинов, как и в случае *n*-нитрофенилов, близки по положению к полосам поглощения их водных растворов, т. е. нитроанилины при адсорбции также образуют водородные связи с гидроксильными группами кремнезема. При адсорбции силохромом длинноволновая полоса *m*-нитроанилина смещается на  $100\text{ см}^{-1}$  в длинноволновую область, а при адсорбции аэросилом — на  $200\text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). При образовании водородной связи с гидроксилом кремнезема аминогруппа выступает в качестве донора протонов, а нитрогруппа — акцептора протонов. Аминогруппа в качестве акцептора протонов вносит вклад в коротковолновое смещение полосы  $\sigma \rightarrow \pi^*(\text{NO}_2)$ .

При адсорбции кремнеземом *o*-гидроксibenзойной кислоты наблюдалось коротковолновое смещение полосы на  $1000\text{ см}^{-1}$ ; для бензойной, *n*- и *m*-гидроксibenзойных кислот и метилового эфира *n*-гидроксibenзойной кислоты, напротив, наблюдалось длинноволновое смещение полос на 300, 1000, 600 и  $1600\text{ см}^{-1}$  соответственно. В образовании водородных связей участвуют карбоксильные и гидроксигруппы. Квантово-химические расчеты качественно подтвердили характер изменения электронной структуры и энергетических характеристик адсорбированных молекул.

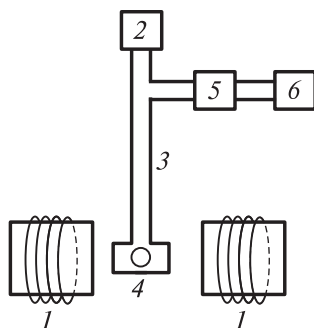
## 7.2. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЭПР)

Явление парамагнитного резонанса представляет собой поглощение парамагнитными веществами переменного электромагнитного излучения при условии, что это вещество находится во внешнем постоянном магнитном поле. Атомы, ионы, радикалы, молекулы, которые обладают суммарным ненулевым электронным спином, характеризуются собственным магнитным моментом. При изучении адсорбции спектры ЭПР используются для регистрации радикалов на поверхности адсорбента и оценки донорно-акцепторных свойств этой поверхности. Взаимодействие магнитного момента  $\mu$  частицы с внешним магнитным полем напряженностью  $H$  характеризуется некоторыми уровнями энергии, положения которых зависят от ориентации моментов спинового и орбитального движения электронов и возникают из начального уровня энергии электрона при

расщеплении этого уровня в магнитном поле (эффект Зеемана). Условие резонансного поглощения энергии переменного электрического поля определяется энергией кванта перехода между указанными уровнями

$$h\nu = g\mu_B H \quad (7.1)$$

Здесь  $\nu$  — частота переменного электрического поля,  $g$  — фактор Ланде, зависящий от значений квантовых чисел полного  $J$ , орбитального  $L$  и спинового  $S$  электронного момента;  $\mu_B$  — магнетон Бора. На рис. 7.9 показана блок-схема спектрометра ЭПР.

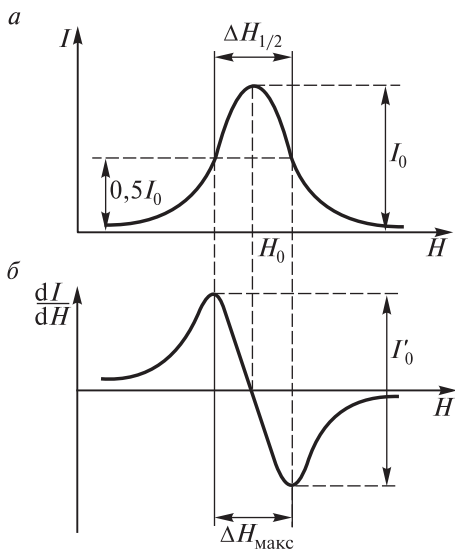


**Рис. 7.9.** Принципиальная схема спектрометра ЭПР: 1 — магнит, 2 — генератор-клистрон, 3 — волновод, 4 — полость резонатора с парамагнитным веществом, 5 — детектор, 6 — регистрирующее устройство

При выполнении условия резонанса (7.1) и поглощении энергии излучения происходит разбалансировка измерительного моста, радиоизлучение попадает в детектор, усиливается, интенсивность излучения преобразуется в виде производной и регистрируется.

В спектрометрах ЭПР применяются напряженности поля  $\sim 10^4$  эрстед и  $\nu \sim 10^3 - 10^4$  МГц (или  $\lambda = 3$  см). Спектр ЭПР регистрируется обычно при постоянной частоте излучения генератора и переменной напряженности поля  $H$ . Спектр свободной парамагнитной частицы (электрона) показан на рис. 7.10.





**Рис. 7.10.** Свободная парамагнитная частица (электрон): спектр поглощения ЭПР (а) и график первой производной спектра ЭПР (б) для лоренцевой формы линии

Для свободного электрона  $g = 2$  (с учетом релятивистской поправки  $g = 2,0023193$ ); для других парамагнитных частиц  $g$ -фактор изменяется от 1,35 до 6,5, что отражает характер спин-орбитального взаимодействия в частице и может служить характеристикой ее индивидуальности. В реальных системах парамагнитные частицы могут находиться в сильных электрических несимметричных полях кристаллической решетки, что приводит к усложнению спектра и появлению двух пиков поглощения (тонкая структура). Кроме того, парамагнитная частица может испытывать влияние поля, порождаемого спином соседних ядер; в этом случае происходит расщепление спектра ЭПР на несколько линий с центром при значении  $H$  для простого резонанса. Это сверхтонкая структура спектра. Ядра атомов многих элементов имеют собственный спин:  $\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и др. Электронный спин испытывает одновременно действие внешнего поля  $H$  и ядерного поля. Анализ этих взаимодействий приводит к заключению, что число линий в спектре зависит от числа  $n_i$  эквивалентных ядер и их спинов

$I_i$ ; число линий определяется формулой  $\prod_i (2n_i I_i + 1)$ . В случае метильного радикала — три эквивалентных ядра атома водорода — в спектре четыре линии (рис. 7.11, а); в случае анион-радикала  $\text{C}_6\text{H}_6^-$  — семь линий (рис. 7.11, б).

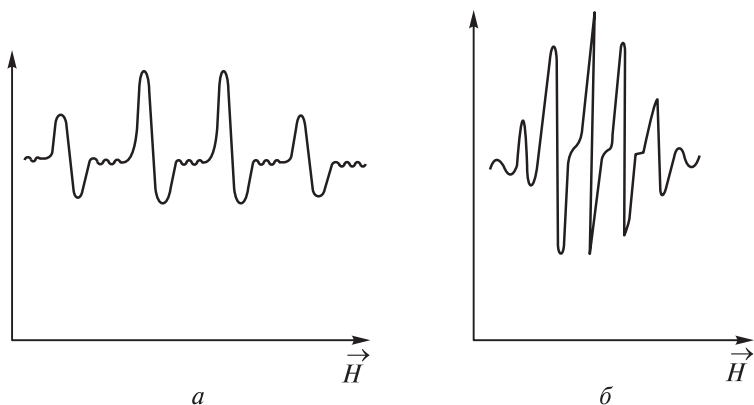


Рис. 7.11. Спектры ЭПР радикала  $\text{CH}_3$  (а) и анион-радикала  $\text{C}_6\text{H}_6^-$  (б)

### 7.2.1. Примеры использования спектров ЭПР в адсорбции

1. В твердых диэлектриках и полупроводниках существуют дефекты структуры — вакансии (F-центры), которые захватывают электрон. В работе [13] при исследовании полупроводников на основе соединений индия (InSb, InAs, InP) было обнаружено образование F-центров после термической обработки в вакууме. Спектры ЭПР газов  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  появлялись при адсорбции этих газов; это означало, что адсорбция происходила на F-центрах, например  $\text{O}_2 + \text{F} \rightarrow \text{O}_2^-$ .

2. В некоторых реакциях гетерогенного катализа на поверхности катализатора образуются короткоживущие радикалы; для их идентификации применяется метод *спиновых ловушек*. Этот метод состоит в том, что непарамагнитная молекула реагирует с радикалом, находящимся на поверхности, и образует устойчивый радикал, по спектру которого идентифицируют исходный радикал. Спиновая ловушка *о*-фенил-N-трет-бутилнитрон адсорбируется на поверхности силикагеля, где соединяется с адсорбированными радикалами  $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$  и  $\text{H}^\bullet$ ; после растворения радикальных аддуктов полярным растворителем регистрировали спектр ЭПР [14].

3. При взаимодействии антрахинона с внешней поверхностью высококремнистого цеолита СВКЦ, содержащего аморфные алюмосиликаты (0,6–5,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), образуется парамагнитный донорно-акцепторный комплекс, в котором электрон играет роль донора, акцептором служит координационно ненасыщенный ион  $\text{Al}^{3+}$  [15].

4. Для обнаружения электроноакцепторных центров (ЭА) на поверхности твердого тела в качестве парамагнитного зонда служил нитроксильный радикал (НР). При исследовании поверхности AgBr в роли зонда был использован радикал ТЕМРО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил-радикал). О количестве поверхностных ЭА-центров судили по уменьшению интенсивности основной компоненты триплетного сигнала. Определяли относительную интенсивность сигнала по стандарту,  $I_{\text{НР}}/I_{\text{СТ}}$ . Объекты исследования: поликристаллический AgBr и его эмульсия в желатине. Изучалось влияние сенсibilизатора фоточувствительности — тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Было установлено, что поликристаллический образец не содержит ЭА-центров, а в случае эмульсии наблюдалось уменьшение интенсивности сигнала, которое было значительным в присутствии сенсibilизатора; особенно большое число ЭА-центров было зарегистрировано при освещении (экспонировании) эмульсии. Это дало основание считать, что ЭА-центры совпадают с центрами светочувствительности.

5. Ферромагнитные металлы (Fe, Co, Ni) и их сплавы обладают самопроизвольной намагниченностью, которая снижается с ростом температуры и исчезает при достижении точки фазового перехода — точки Кюри (для Ni точка Кюри  $361^\circ\text{C}$ ). Спины электронов у названных элементов ориентированы параллельно из-за сильного обменного взаимодействия. Эта система коллективизированных электронов порождает внутреннее магнитное поле, при наложении внешнего подмагничивающего поля достигается насыщение. При наложении переменного электромагнитного поля происходит взаимодействие с магнитным полем ферромагнетика, что сопровождается поглощением энергии — *ферромагнитный резонанс*. Интегральная интенсивность  $I_{\text{инт}}$  этой линии пропорциональна намагниченности металла и может быть рассчитана из экспериментальных параметров

$$I_{\text{инт}} = I'(\Delta H)^2 f(\Delta H) \quad (7.2)$$

где  $I'$  — дифференциальная интенсивность сигнала,  $\Delta H$  — ширина линии резонансного поглощения,  $f(\Delta H)$  — фактор формы линии.

Исследовано [17] влияние хемосорбции некоторых газов на намагниченность Ni и сплавов Ni–Cu. Для этого пластинки с нанесенной пленкой металла были ориентированы параллельно магнитному полю в резонаторе радиоспектрометра. Измерения намагниченности были дополнены определением работы выхода электрона на тех же пленках. Для этих пленок была зарегистрирована линейная зависимость между работой выхода и квадратом относительной намагниченности, что соответствовало теории  $s$ – $d$ -обменного взаимодействия (по С. П. Шубину, С. В. Вонсовскому, Е. А. Турову [18]). Согласно этой теории, самопроизвольная намагниченность возникает при обменном взаимодействии коллективизированной системы  $s$ -электронов с коллективизированной системой локализованных  $d$ -электронов. В случае сплава Ni–Cu(6%) обменное взаимодействие оказалось более слабым, чем для никеля; по-видимому накопление атомов меди в приповерхностном слое пленки способствует разрушению обменного взаимодействия. Интересно, что при хемосорбции водорода происходит изменение интегралов обменного взаимодействия и кулоновского взаимодействия и увеличивается намагниченность [19]. Это объясняется тем, что водород в атомной форме внедряется в приповерхностный слой пленки никеля, а его электроны частично обобществляются в электронной плазме металла.

### 7.3. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (РФЭС, ОЭС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) — метод исследования элементного состава поверхности твердого тела, который основан на явлении фотоэффекта, т. е. эмиссии вторичных электронов под действием монохроматического рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение обладает высокой энергией ( $h\nu > 10^3$  эВ), достаточной для возбуждения эмиссии электронов с внутренних оболочек. Метод позволяет определять энергию связи электронов в атомах на всех энергетических уровнях  $E_{nl}$  ( $n$  и  $l$  — квантовые числа уровней).

Энергии связи  $E_{\text{св}} = E_{nl}$ , характерные для каждого элемента, рассчитываются из экспериментальных кинетических данных ( $E_{\text{кин}}$ ) по формуле:

$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}} \quad (7.3)$$

где  $\nu$  — частота монохроматического излучения, заданного в приборе. Наблюдаемые пики в спектрах поглощения соответствуют  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -электронам, т. е. дают качественный анализ образца. Если атом, входит в состав молекулы, его электронная конфигурация зависит от окружения, поэтому часто измеряют не абсолютное значение энергии связи, а ее изменение для данного уровня одного и того же элемента в разных соединениях

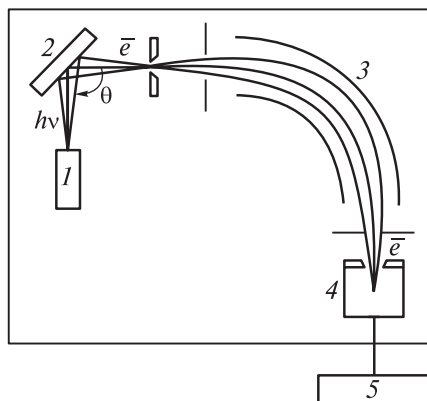
$$\Delta E_{\text{св}} = E_{\text{св}}^{\text{обр}} - E_{\text{св}}^{\text{этал}} \quad (7.4)$$

где  $E_{\text{св}}^{\text{этал}}$  — энергия эталона сравнения. Разность этих энергий называется *химическим сдвигом*.

Спектры поглощения представлены узкими полосами, по интенсивности которых можно определить количество элемента в изучаемом образце. В случае  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -уровней можно наблюдать расщепление сигналов, которое связано с квантованием полного момента количества движения  $j = l + s$ ; для неспаренного  $p$ -электрона квантовое число  $j = 1$ , спин  $\pm 1/2$ , откуда получаем два уровня  $j = 3/2$  и  $j = 1/2$ ; для  $d$ -уровней  $j = 5/2$  и  $3/2$ ; для  $f$ -уровней  $j = 7/2$  и  $5/2$ . При обозначении энергии связи (химического сдвига) указывают символ элемента и соответствующий уровень, например  $\text{Cl}1s$ ,  $\text{S}2p_{3/2}$ ,  $\text{Pt}4f_{7/2}$  и т. д. В зависимости от условий опыта глубина анализируемого слоя поверхности попадает в диапазон от 1 до 10 нм.

На рис. 7.12 показана принципиальная схема РФЭ-спектрометра.

Эмиссия электронов может быть индуцирована не только монохроматическим рентгеновским излучением, но и электронным пучком. При этом возможен безызлучательный переход электрона с внешней оболочки на вакансию во внутренней оболочке, который сопровождается выделением энергии, достаточной для эмиссии электрона с одного из уровней внешней оболочки. Этот процесс называется оже-процессом (ОЭС), по имени французского физика П. Оже (Р. Auger). Оже-спектры часто используют в прикладных целях, в том числе и при изучении адсорбции.



**Рис. 7.12.** Принципиальная схема РФЭ-спектрометра. 1 — источник, 2 — образец, 3 — анализатор, 4 — приемник, 5 — регистратор сигнала

### 7.3.1. Применение метода РФЭС в адсорбции и катализе

1. Адсорбция кислорода на частицах серебра была изучена методами РФЭС и оже-спектроскопии [20]. Для этого использовали мелкодисперсный порошок серебра с размером частиц 80-100 нм. Спектр регистрировали до и после впуска кислорода и после прогрева порошка серебра при 520 К. Были зарегистрированы линии, относящиеся к Ag, O, Au и Ni (последние из подложки). Кроме того, в поверхностном слое были обнаружены азот, натрий и углерод. В спектре C1s по значениям энергий связи в интервале от 284,8 до 289 эВ были обнаружены компоненты, отнесенные к ароматическим, алифатическим, алициклическим соединениям, а также к соединениям, содержащим гидроксильные, карбоксильные, карбонильные, фенольные и енольные группы. Эти соединения образовались в процессе приготовления порошка серебра. Из анализа структуры O1s выделены пики, относящиеся к молекулярному кислороду (530,3–530,7 эВ), кислороду в оксидах AgO, Ag<sub>2</sub>O (531,1 эВ), а также отрицательно заряженным ионам O<sub>2</sub><sup>-</sup> или O<sup>-</sup> (529 эВ).

2. Метод оже-спектроскопии был использован [21, 22] для изучения поверхностной диффузии никеля на поверхности грани монокристалла Si(111), частично покрытого субмонослоями кобальта ( $\theta = 0,4; 0,6; 0,8$ ). Вдоль чистой поверхности Si(111) перенос

никеля происходил при высокой температуре через объем, а выход Ni на поверхность — при снижении температуры. В присутствии Co на поверхности оже-линии указывали на движение атомов Ni по поверхности, при 750 °C механизм процесса резко изменялся и коэффициент диффузии существенно увеличивался ниже этой температуры.

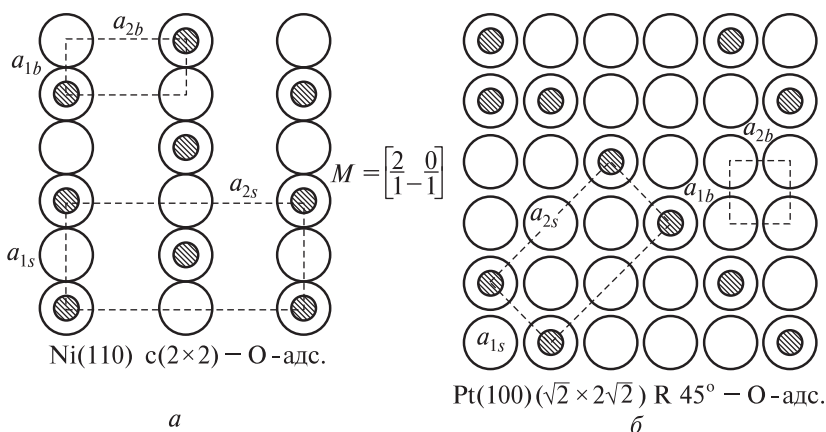
3. Метод РФЭС был использован [23, 24] для оценки соотношения между составом поверхности платинового и медно-платинового катализаторов, которые подвергались плазмохимической обработке; была изучена эффективность этих катализаторов в реакции дегидрирования циклогексана. Объекты исследования [23] — катализаторы состава 0,64 мас.% Pt/SiO<sub>2</sub> и 1 мас.% Pt/SiO<sub>2</sub>. В спектрах РФЭС были обнаружены линии, относящиеся к Pt, O, Si и C. Доля кислорода и кремния в составе поверхностного слоя не изменилась после обработки катализаторов плазмой тлеющего разряда в Ar и плазмой высокочастотного разряда в водороде (ВЧ–H<sub>2</sub>), доля Pt уменьшилась, а углерода увеличилась после обработки плазмой ВЧ–H<sub>2</sub>. Пик Pt4f<sub>7/2</sub> разделялся на две компоненты с энергией связи 72,4 и 75,6 эВ; первая принадлежала нейтральной (нульвалентной) платине, а вторая — положительно заряженной платине. Следовательно, в реакции участвуют активные центры, локализованные на нейтральных частицах Pt<sub>m</sub><sup>0</sup> и на положительно заряженных Pt<sub>m</sub><sup>δ+</sup>. В спектрах C1s выделено три формы углерода, различающиеся по значениям энергии связи. Сопоставление этих характеристик с результатами изучения катализа показало, что в случае исходных образцов в реакции участвуют оба типа центров с преобладанием нейтральных частиц платины, энергия активации для которых  $E \approx 30$  кДж/моль, а после обработки в ВЧ–H<sub>2</sub>-плазме преобладают центры, локализованные на положительно заряженных частицах с  $E \approx 138,2$  кДж/моль, на которых число каталитических центров резко увеличивается (скорость реакции увеличивается в 12 раз). Каталитические опыты показали присутствие активного углерода. Это согласуется с увеличением доли углерода после обработки катализатора ВЧ–H<sub>2</sub>-плазмой и дает основание предполагать, что в состав активных центров входит углерод с энергией связи 282,5 эВ. Обработка катализатора аргоновой плазмой снижает его активность; реакция в данном случае протекает преимущественно на частицах Pt<sub>m</sub><sup>0</sup>, а низкая активность вызвана блокировкой активных центров другими формами углерода.

Был исследован [24] также платиновый катализатор, содержащий медь (1 мас.% Pt + 0,15 мас.% Cu)/SiO<sub>2</sub>, его активность оказалась более высокой, чем у такого же катализатора, не содержавшего меди. Увеличение активности при введении меди обусловлено снижением энергии активации реакции. Методом РФЭС показано, что рост активности в присутствии меди связан с увеличением доли активного углерода, входящего в состав активных центров, которые локализованы на частицах платины обоих типов: Pt<sub>m</sub><sup>0</sup> и Pt<sub>n</sub><sup>δ+</sup>.

## 7.4. ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (ДМЭ)

Метод дифракции медленных электронов (ДМЭ, LEED) применяется для изучения адсорбции на чистой поверхности граней монокристаллов. Эксперимент проводится в сверхвысоком вакууме при остаточном давлении  $< 10^{-10}$  мм рт.ст. Взаимодействие пучка электронов с малой энергией сопровождается дифракцией упруго рассеянных электронов, которая дает информацию о расположении верхнего слоя атомов на грани адсорбента и молекул адсорбата. В результате хемосорбции атомов или простых молекул образуются поверхностные структуры, тип которых зависит от степени заполнения поверхности. Существует пять элементарных ячеек поверхностных решеток, которые образуют поверхностную структуру первичной грани; после хемосорбции адсорбата происходит «реконструкция» поверхности: возникает новая периодическая структура, отличающаяся от исходной. Например, если элементарная ячейка адсорбированной структуры совпадает с элементарной ячейкой первичной грани монокристалла, по принятой номенклатуре, она обозначается как (1×1). Если размер поверхностной адсорбированной структуры в 2 раза больше элементарной ячейки исходной грани, используют обозначение (2×2); в этом случае адсорбированные молекулы занимают каждый второй центр исходной решетки металла. При адсорбции на различных гранях образуется множество других структур: (2×1), (3×1); для гексагональной решетки металла, если адсорбция происходит на каждом третьем центре решетки, возникает структура ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R 30°, здесь R 30° означает, что элементарная ячейка адсорбата повернута на 30° относительно плоскости элементарной ячейки металла. В качестве примера на рис. 7.13,а показана поверхностная структура кислорода на грани



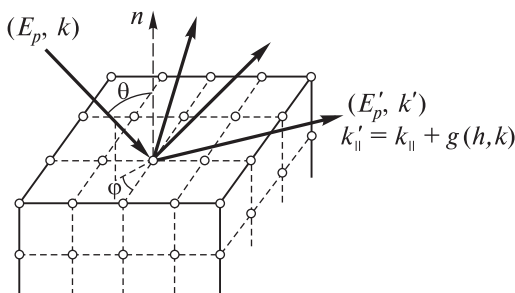


**Рис. 7.13.** Поверхностные структуры кислорода на грани Ni(110) (а) и на грани Pt(100) (б) [25]

Ni(110)  $c(2 \times 2)$ , (белые кружки — атомы никеля, темные — кислорода), на рис. 7.13, б — кислород на грани Pt(100)  $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}) R 45^\circ$ .

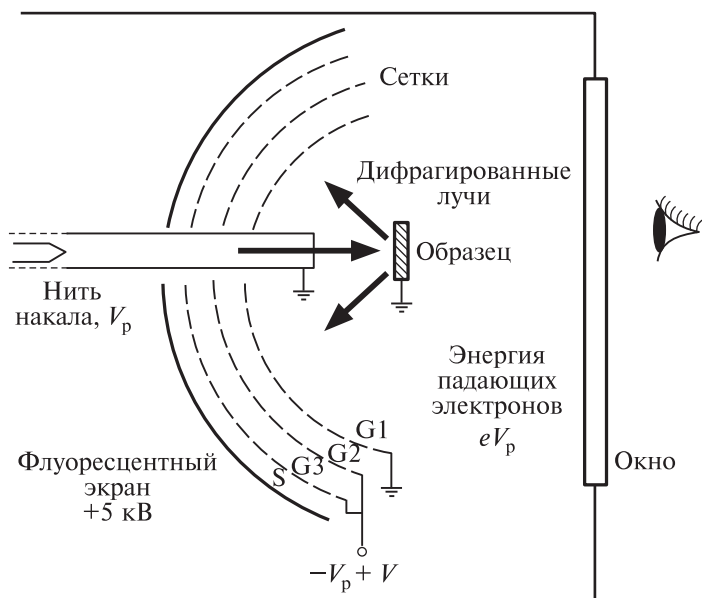
Другие примеры поверхностных структур: Si(111)  $(7 \times 7)$  — чистая грань кремния, Al(111)  $(3 \times 3)$ -Si — кремний на грани алюминия.

На рис. 7.14 показана схема дифракции медленных электронов.



**Рис. 7.14.** Схема дифракции медленных электронов.  $E_p$  и  $k$  — энергия и импульс падающего пучка электронов,  $E_p'$  и  $k'$  — энергия и импульс дифрагированного пучка,  $n$  — нормаль к поверхности,  $\theta$  — полярный угол,  $\varphi$  — азимутальный угол [26]

Энергия параллельного моноэнергетического пучка электронов выбирается в интервале 20–400 эВ, угол  $\theta$  — от 0 до  $30^\circ$ .



**Рис. 7.15.** Схема прибора для регистрации ДМЭ [26]

Схема прибора для регистрации дифракционной картины показана на рис. 7.15. Через окно на флуоресцентном экране можно наблюдать и регистрировать дифракционное изображение поверхности грани кристалла [27].

#### 7.4.1. Примеры использования метода ДМЭ

Существуют многочисленные исследования, в которых данный метод применялся вместе с другими методами для изучения адсорбции водорода, кислорода и оксида углерода на монокристаллах металлов платиновой группы и многих других металлов. Было установлено, что на поверхности грани палладия (110) при адсорбции водорода образуется структура  $(1 \times 2)$ , а на грани (111) —  $(1 \times 1)$ ; в первом случае энергия активации десорбции водорода составляла 23,0 ккал/моль, а во втором — 21,1 ккал/моль. Выше 800 °С на грани Pt(110) образуется упорядоченная структура  $c(2 \times 2)$  (символ  $c$  означает гранецентрированную структуру). На грани Ir(111) при степени заполнения поверхности 0,56 образуется структура

атомарного кислорода ( $2 \times 2$ ), а также возникают три домена со структурой ( $2 \times 1$ ), ориентированных относительно друг друга под углом  $120^\circ$ . Аналогичные структуры возникали при адсорбции кислорода на грани родия (001).

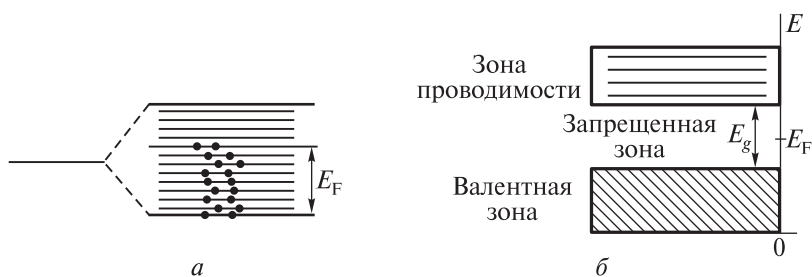
При 900 К и степени покрытия поверхности 0,15 на грани Pd(111) образуется форма ( $2 \times 2$ ), энергия десорбции этой формы 55 ккал/моль; а при 1100 К — форма  $c(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ , более прочно связанная с поверхностью металла. Хемосорбированные структуры кислорода ( $2 \times 2$ ) и ( $2 \times 1$ ), которые образуются на гранях Ni вплоть до монослойного покрытия, относятся к ион-радикалам  $O_2^-$ . При адсорбции CO на Pt(111) при низкой степени заполнения ( $1/3$ ) образуется структура  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ , а при степени заполнения 0,5 — структура  $c(4 \times 2)$ . В первой структуре три атома металла участвуют в образовании связи металл–CO, во второй структуре молекула CO образует мостиковую связь с двумя атомами металла. С увеличением степени покрытия поверхности и понижением температуры происходит сжатие адсорбционного слоя вплоть до образования гексагональной плотной упаковки,  $1,13 \cdot 10^{15}$  молекул/см<sup>2</sup>. Аналогичные структуры CO формируется на грани (111) родия и иридия, однако мостиковая структура не образуется [28]. При минимальном покрытии CO 0,5 на грани Ni(100) образуется структура  $c(2 \times 2)$ , при 0,61 — «гексагональная» структура, а при 0,69 — сжатая «гексагональная» структура [28].

Метод ДМЭ дает также возможность исследовать движение адсорбированных частиц по поверхности металлических граней. При исследовании адсорбции никеля на кремнии [21] было изучено движение атомов Ni по чистой поверхности кремния Si(111) со структурой ( $7 \times 7$ ). Установлено, что атомы Ni диффундируют через объем кремния и появляются на поверхности только при понижении температуры (при низкой температуре растворимость никеля в кремнии уменьшается). После того как на грань Si(111) предварительно напыляли кобальт до различных степеней покрытия монослоя, которые составляли 0,4; 0,6; 0,8, были обнаружены следующие структуры: Si(111) ( $7 \times 7$ )–Co, Si(111) ( $1 \times 1$ )–Co, Si(111)  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ –Co, Si(111)  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ –Co [22]. В этих условиях наблюдалась диффузия атомов Ni по поверхности, значения энергии активации диффузии были различны при температурах ниже и выше  $750^\circ\text{C}$ . Ниже  $750^\circ\text{C}$  коэффициенты диффузии по поверхности, покрытой кобальтом, были существенно выше, чем для чистой

поверхности кремния. В этих опытах использовались также оже-спектры.

## 7.5. РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА

Изменение работы выхода (work function) электрона при адсорбции связано с появлением заряда у адсорбированной частицы. Поэтому следует пояснить физический смысл этой величины и описать способы ее измерения. В рамках модели свободных электронов под работой выхода понимают минимальную энергию, которую необходимо сообщить свободному (валентному) электрону металла или полупроводника при  $T = 0$  К, чтобы электрон покинул металл. Согласно зонной теории, металлы и полупроводники различаются по характеру заполнения энергетических зон. У металлов верхние уровни заполнены электронами не полностью, выше энергии  $E_F$  близко лежащие друг к другу уровни свободны, а нижние заполнены (рис. 7.16, а). У полупроводников имеется две энергетические зоны: нижняя валентная зона, которая полностью заполнена электронами, и зона проводимости (рис. 7.16, б). Между этими зонами в запрещенной зоне находится уровень  $E_F$ ;  $E_F$  называется энергией Ферми [29].

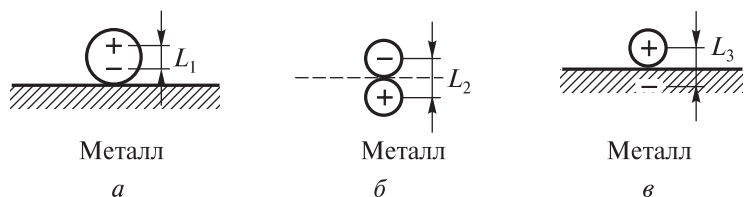


**Рис. 7.16.** Зоны металла (а) и полупроводника (б) (при  $T = 0$  К)

Работа выхода электрона  $\Phi = W - E_F$  для металлов представляет собой разность между потолком зоны и энергией уровня Ферми ( $W$  — энергетическая ширина зоны металла), в случае полупроводников — разность между потолком зоны проводимости и энергией  $E_F$ . Если на поверхности полупроводника находится электрон (отрицательный заряд), зоны искривляются вверх и работа выхода увеличивается

на  $\Delta\Phi$ . Положение уровня Ферми слабо зависит от температуры, поэтому зависимость работы выхода электрона от температуры очень мала и ее в первом приближении можно не учитывать.

Рассмотрим изменение работы выхода при образовании адсорбционных слоев на поверхности металла. При сближении атома адсорбата с поверхностью металлов электроны на внешних энергетических уровнях возбуждаются. Возможны три предельных случая электронных взаимодействий (рис. 7.17).

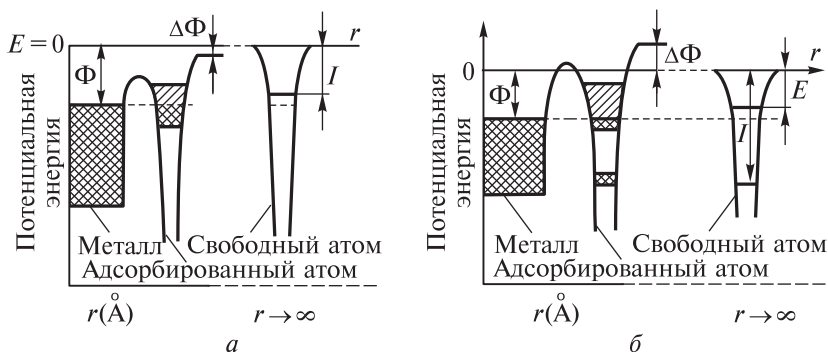


**Рис. 7.17.** Предельные случаи электронных взаимодействий при адсорбции: физическая адсорбция (а), слабая ковалентная хемосорбция (б), сильная (ионная) хемосорбция (в);  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  — длины диполей

В первом случае (а) происходит слабая поляризация частицы адсорбата (инертный газ), во втором (б) — слабая хемосорбция ( $\text{H}_2$  на  $\text{Ni}$ ), в третьем случае (в) — полная ионизация, при которой электрон от адсорбата переходит на металл ( $\text{Cs}$  на  $\text{W}$ ). На рис. 7.18 показаны диаграммы потенциальной энергии при адсорбции положительно заряженного ( $\text{Cs}/\text{W}$ ) и отрицательно заряженного атома ( $\text{O}_2/\text{W}$ ). Видно, что положительно заряженный адсорбат снижает работу выхода электрона ( $\Delta\Phi < 0$ ), а отрицательно заряженный повышает ( $\Delta\Phi > 0$ ). Практическая ценность метода измерения работы выхода электрона состоит в том, что таким образом можно определить характер поляризации адсорбата. Если считать, что на поверхности металла образуется двойной электрический слой, по Миньоле [30], используя формулу плоского конденсатора, для работы выхода можно записать

$$\Phi = \Phi_0 \pm 4\pi e\sigma_1\mu_0\theta \quad (7.5)$$

Здесь  $\sigma_1$  — число адсорбированных частиц на  $1 \text{ см}^2$  поверхности,  $\mu_0$  — дипольный момент,  $\theta$  — степень покрытия поверхности адсорбатом. В этом выражении не учтено взаимодействие между



**Рис. 7.18.** Диаграммы потенциальной энергии при положительно (а) и отрицательно (б) заряженном адсорбционном слое

адсорбированными частицами и поэтому оно справедливо для малых значений  $\theta$ . С ростом степени заполнения такой учет необходим, и, согласно Миллеру [31], уравнение (7.5) преобразуется в выражение, которое учитывает зависимость  $\mu$  от  $a_1$  (расстояние между диполями) и  $\alpha$  (поляризуемость адсорбционного комплекса). Тогда выражение для изменения работы выхода приобретает вид

$$\Delta\Phi = \Phi_0 - \Phi = \pm \frac{4\pi\mu_0\sigma_1\theta}{1 + \kappa\theta}, \quad \text{где } \kappa = 9\alpha/a_1^3 \quad (7.6)$$

Уравнение (7.6) хорошо согласуется с экспериментальными данными при адсорбции цезия на вольфраме: при  $\theta = 0,167$   $\Delta\Phi_{\text{выч}} = 1,28$  эВ;  $\Delta\Phi_{\text{эксп}} = 1,31$  эВ; при  $\theta = 0,392$   $\Delta\Phi_{\text{выч}} = 2,44$  эВ,  $\Delta\Phi_{\text{эксп}} = 2,30$  эВ. Существует несколько способов определения работы выхода электрона.

### 7.5.1. Термоэлектронная эмиссия

В этом методе используют вакуумную трубку, в концы которой впаяны два электрода — катод и анод, на них подается разность потенциалов; катод нагревается и испускает поток электронов, попадающих на анод. Измеряется плотность тока  $j$  в зависимости от температуры. Эта зависимость описывается формулой Ричардсона:

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad (7.7)$$

В линейных координатах  $\ln(j/T^2)-1/T$  по тангенсу угла наклона можно определить величину  $\Phi$ .

### 7.5.2. Фотоэлектрический метод (по Фаулеру)

Максимальная кинетическая энергия, которую приобретает электрон, поглощая квант излучения  $h\nu$ , падающего на поверхность металла и имеющего энергию выше, чем барьер  $W$ , согласно Эйнштейну, равна

$$E_{\max} = h\nu - h\nu_0 \quad (7.8)$$

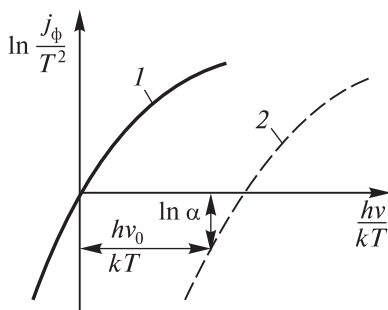
где  $h\nu_0$  — минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из металла; следовательно, работа выхода электрона  $\Phi = h\nu_0$ ,  $\nu_0$  — «красная граница» фотоэффекта. Эту величину вычисляют с помощью функции Фаулера [32], которая отражает зависимость плотности фототока от частоты падающего излучения при постоянной температуре:

$$\ln\left(\frac{j}{T^2}\right) = B + \ln f\left[\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}\right] \quad (7.9)$$

Явный вид функции  $f$  известен; при  $\delta < 0$  и при  $\delta = h(\nu - \nu_0)/kT$

$$f(\delta) = \frac{\pi}{6} + \frac{1}{2} \delta^2 - \left[ e^{-\delta} - \frac{1}{2^2} e^{-2\delta} + \frac{1}{3^2} e^{-3\delta} \pm \dots \right]$$

Для определения работы выхода при заданной температуре измеряют фототоки  $i_\Phi$ , поток излучения  $j$  и число фотонов излучения  $h\nu/j$



**Рис. 7.19.** Метод изотерм Фаулера для определения работы выхода электрона (пояснения см. в тексте)

при различных значениях частот, вычисляют плотность фототока  $j_{\phi} = (i_{\phi}/j)/h\nu$  — количество выделяющихся электронов в секунду на  $1 \text{ см}^2$ . Строят зависимость  $\ln(j_{\phi}/T^2)$  от  $h\nu/kT$  (кривая 1 на рис. 7.19); в том же масштабе строят график  $\ln f(\delta)$  от  $\delta$  (штриховая кривая 2 на рис. 7.19). Далее совмещают обе кривые путем переноса осей.

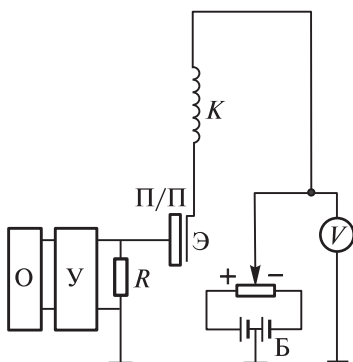
Сдвиг вдоль оси ординат представляет постоянную  $B = \ln \alpha A$ ; сдвиг вдоль оси абсцисс дает  $h\nu_0/kT = \Phi/kT$ .

### 7.5.3. Контактная разность потенциалов (КРП)

Можно показать, что контактная разность потенциалов  $V_{12}$  двух металлов или металла и полупроводника, находящихся в электрическом контакте, определяется разностью значений работы выхода

$$V_{12} = \Phi_1 - \Phi_2 \quad (7.10)$$

Если электрод сравнения со значением  $\Phi_2$  сохраняет свое состояние, изучаемый образец при адсорбции на его поверхности изменяет величину  $\Phi_1$ , что вызывает изменение потенциала  $V_{12}$ . Рост КРП означает, что поверхность адсорбента заряжается отрицательно, а уменьшение — положительно. Существует несколько методов измерения КРП. Один из таких методов показан на рис. 7.20. Отсчетный металлический электрод Э — вибрирующая обкладка конденсатора, П/П — вторая обкладка конденсатора — изучаемый полупроводник,



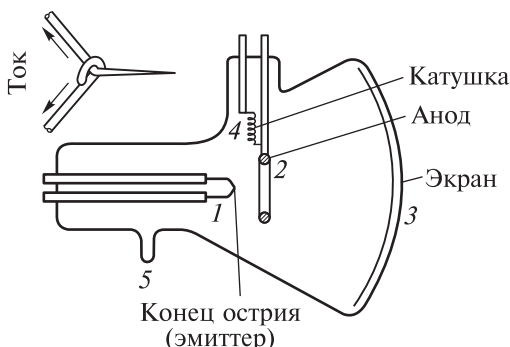
**Рис. 7.20.** Схема измерения контактной разности потенциалов. [Ляшенко В. И. и др. Электронные явления на поверхности полупроводников. — Киев: Наукова думка, 1968]



К — катушка электромагнита, создающего вибрацию электрода Э,  $R$  — сопротивление; на сопротивлении создается переменная разность потенциалов, которая усиливается усилителем У и передается на осциллограф О. Контактная разность потенциалов может быть компенсирована батареей Б, она отсчитывается по вольтметру  $V$ , при этом осциллограф используется в качестве нуля-инструмента.

#### 7.5.4. Автоэлектронная эмиссия

Если к поверхности металла приложить сильное электрическое поле ( $10^7$  В/см), можно изменить потенциальный барьер у поверхности металла так, что станет возможным туннельный переход электронов через него и возникнет эмиссия электронов. Этот эффект регистрируется в сверхвысоком вакууме, причем в качестве катода используется тонкий стержень из исследуемого тугоплавкого металла (W, Ir, Pd, Pt). На рис. 7.21 показана схема автоэлектронного эмиссионного микроскопа (по Мюллеру): в стеклянную сферу впаян анод, имеется флуоресцентный экран, катод (стержень) соединен с нагревателем.



**Рис. 7.21.** Схема автоэлектронного эмиссионного микроскопа: 1 — катод, 2 — анод, 3 — экран, 4 — нагреватель, 5 — соединение со сверхвысоковакуумной откачкой. На врезке — увеличенное изображение острия катода

Плотность тока эмиссии  $j$  описывается уравнением Фаулера–Нордгейма:

$$j = \frac{A}{E^2} \exp \left( - \frac{B\Phi^{3/2}}{E} \right) \quad (7.11)$$

где  $E$  — напряжение между катодом и анодом. В линейных координатах  $\ln(j/E^2) - 1/E$  по экспериментальным значениям  $E$  и  $j$  можно найти работу выхода  $\Phi$ . На флуоресцентном экране можно наблюдать отражения от разных граней кристалла.

### 7.5.5. Поляризация адсорбата на островковых пленках металла

В работе [33] было показано, что для островковых металлических пленок, которые состоят из частиц размером 0,5–20 нм, не контактирующих друг с другом, измерение электропроводности пленки позволяет определить температурную зависимость сопротивления  $r$  от энергии активации  $\varphi$  по уравнению:

$$r = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (7.12)$$

Величина  $\varphi$  линейно связана с работой выхода электрона  $\Phi$ :

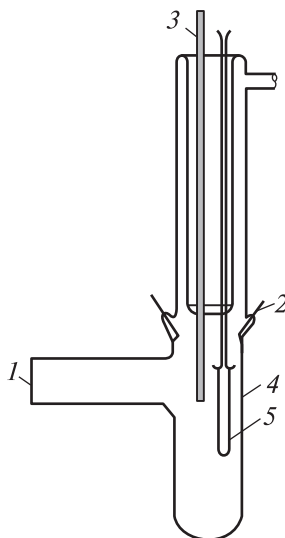
$$\varphi = \Phi - \omega - \varphi_{\text{im}} \quad (7.13)$$

где  $\omega$  — сродство электрона к диэлектрической подложке, на которую напылена пленка;  $\varphi_{\text{im}}$  — потенциал электрического изображения (малая величина, несколько процентов от  $\Phi$ ). Величина  $\omega$  не зависит от адсорбции на диэлектрической поверхности подложки (кварцевого стекла), поскольку перенос электронов между частицами металла происходит через объем диэлектрика. Следовательно, знаки изменения величины  $\Phi$  и  $\varphi$  при адсорбции должны совпадать. Это означает, что при адсорбции знак  $\Delta\varphi$  дает ту же информацию о зарядении частиц адсорбата, что и знак  $\Delta\Phi$ . Специальная проверка подтверждает этот вывод. На рис. 7.22 показана ячейка, с помощью которой одновременно на одном и том же образце пленки измеряли методом Фаулера влияние адсорбции на работу выхода электрона и на величину  $\varphi$  кондуктометрическим методом. Путем накаливания током проволоки (5) из изучаемого металла (Au, Ag и другие металлы) в вакууме на стенки колбы (4) напыляли пленку, с помощью вплавленных в стенки платиновых электродов (2) измеряли сопротивление пленки при нескольких температурах от 20 до 35 °С. Величину  $\Phi$  определяли по методу Фаулера.

При адсорбции муравьиной кислоты на островковой пленке Au:  $\Delta\Phi = 0,03$  эВ, а  $\Delta\varphi = 0,017$ . При адсорбции  $\text{N}_2\text{O}$  на пленке Ag:  $\Delta\Phi = 0,017$  эВ, а  $\Delta\varphi = 0,007$  эВ.

### 7.5.6. Примеры определения работы выхода при адсорбции

**Металлы.** Хемосорбция водорода на пленке никеля сопровождается диссоциацией на атомы. При малых покрытиях поверхности



**Рис. 7.22.** Ячейка для одновременного измерения работы выхода электрона и энергии активации электропроводности. 1 — кварцевое окно для пропускания излучения от спектрофотометра, 3 — анод из молибденового стержня, катодом при измерении  $\Phi$  служила пленка (остальные пояснения см. в тексте). [Ягодковский В. Д., Зубарев Ю. А., Денисов Г. Н. // Журн. физ. химии, 1973, т. 47, № 12, с. 3077]

работа выхода увеличивается, а затем с ростом степени покрытия уменьшается. Это означает, что сначала преобладают отрицательно поляризованные атомы водорода, а затем положительно поляризованные [34].

Методом автоэлектронной эмиссии показано [27], что адсорбция азота на разных гранях монокристалла W изменяет работу выхода электрона: на грани (100)  $\Delta\Phi < 0$ , на гранях (110), (111), (310)  $\Delta\Phi > 0$ . При исследовании адсорбции CO на чистой грани Pd(111) было установлено, что молекула CO образует мостиковую связь через атом углерода с двумя атомами металла и заряжается отрицательно [28].

Методом фотоэмиссии было обнаружено [35] увеличение работы выхода при увеличении количества адсорбированной муравьиной кислоты на островковых пленках золота. На пленках серебра при

низкой температуре ( $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) наблюдалась аналогичная зависимость, а при  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходило частичное разложение кислоты; изменение работы выхода сложным образом зависело от количества адсорбата.

Была изучена диффузия водорода через палладиевую мембрану [36]. Методом фотоэмиссии по изменению величины  $\Phi$  в стационарных условиях переноса газа на поверхности мембраны был обнаружен отрицательно заряженный водород  $\text{H}^{\delta-}$  (доля центров, на которых он формируется, составляла 5–6% общей поверхности), а также положительно заряженный  $\text{H}^{\delta+}$  (доля таких центров 4–8%). Было установлено, что лимитирующей стадией переноса водорода является рекомбинационная десорбция отрицательно заряженных атомов водорода.

**Полупроводники.** На монокристаллическом германии (полупроводник  $n$ -типа) наблюдалось уменьшение работы выхода электрона при увеличении количества адсорбированного ацетона и оксида углерода (метод КРП). Это указывало на положительное зарядение молекул этих веществ при адсорбции; при адсорбции кислорода работа выхода увеличивалась [37].

Были исследованы [38] свойства арсенида галлия методом КРП, и по изменению проводимости установлено образование на поверхности GaAs комплекса  $\text{H}_2\text{O}^{\delta+}-\text{M}^{\delta-}$ , где  $\text{M}$  — поверхностный атом Ga или As; при этом поверхность полупроводника заряжалась положительно. Аналогичный эффект наблюдался и при адсорбции аммиака, при адсорбции же кислорода работа выхода увеличивалась.

## 7.6. ВОПРОСЫ

1. Какую информацию дают ИК-спектры о состоянии адсорбированных молекул? Что означает смещение полосы  $3750\text{ см}^{-1}$  силикагеля при адсорбции на нем таких веществ, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ?
2. Какую информацию можно получить при анализе электронных спектров поглощения адсорбированных молекул ароматических соединений на поверхности кремнезема?
3. После термической обработки некоторых полупроводников на основе индия в спектрах ЭПР наблюдали синглет со значением  $g = 2,003$ . Что это означает?

4. Что такое метод «спиновых ловушек»? С какой целью он используется? Что такое «парамагнитный зонд»?
5. Объясните основы методов РФЭС и оже-спектроскопии. Какую информацию дают эти методы при изучении адсорбции?
6. Что такое «энергия связи» в методе РФЭС? Объясните смысл символов  $Cl_s$ ,  $S2p_{3/2}$ ,  $S2p_{1/2}$ ,  $Pt4f_{7/2}$ .
7. Что такое «химический сдвиг»? С какой целью введено это понятие?
8. Охарактеризуйте сущность метода ДМЭ. При каких условиях возможно его применение? Какую информацию дает этот метод при исследовании адсорбции?
9. Объясните смысл записи  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  для адсорбции CO на грани Pt(111).
10. Что такое работа выхода электрона? Опишите методы ее определения: КРП, термоэлектронная эмиссия, фотоэлектронная эмиссия, автоэлектронная эмиссия.
11. Какое заключение о состоянии адсорбированной молекулы можно сделать, если при адсорбции работа выхода увеличивается? Уменьшается?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Теренин А. Н. // Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 9–10, с. 1362.
2. Теренин А. Н. // Избранные труды. Спектроскопия молекул и поверхностных соединений. Т. 3. — Л.: Наука, 1975.
3. Филимонов В. Н. // Кинетика и катализ, 1963, т. 3, № 2, с. 367.
4. Tsyganenko A. A., Rodionova T. A., Filimonov V. N. // *Reakt. Kinet. Catal. Lett.*, 1979, v. 11, № 2, p. 113.
5. Цыганенко А. А., Поздняков Л. В., Филимонов В. Н. // Успехи фотоники. Вып. 5. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. С. 150.
6. Киселев А. В., Лыгин В. И. // Инфракрасные спектры поверхностных соединений. — М.: Наука, 1972.
7. Давыдов А. А. ИК-спектроскопия поверхностных окислов. — Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1984.
8. Губина Л. Н., Киселев А. В., Лыгин В. И. // Коллоидн. журн., 1976, т. 38, № 1, с. 144.
9. Губина Л. Н., Киселев А. В., Лыгин В. И. // Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 5, с. 1343.
10. Губина Л. Н., Лыгин В. И. // Журн. физ. химии, 1977, т. 51, № 1, с. 250.

11. Губина Л. Н., Киселев А. В., Лыгин В. И. // Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 1, с. 161.
12. Лыгина И. Д., Губина Л. Н. // Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 6, с. 1510.
13. Кировская И. А., Штабнова В. Л., Вятинова И. К. // Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы, 1983, т. 19, № 8, с. 1250.
14. Лунина Е. В., Захарова М. Н. // IV Всесоюзная конференция по механизму химических реакций. Москва. 1986. С. 386–390.
15. Лунина Е. В., Лебедева О. В. // Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе. Тез. доклада на IX Всесоюзной школе-семинаре. Иркутск, 1986. С. 88–89.
16. Михаленко И. И. Дисс. д-ра хим. наук. Росс. университет дружбы народов, 1998.
17. Ягдовский В. Д. // Журн. физ. химии, 1983, т. 54, № 2, с. 257.
18. Вонсовский С. В. Магнетизм. — М.: Наука, 1971.
19. Денисов Г. Н., Кузьмин С. К., Темко С. В., Ягдовский В. Д. // Физика металлов и металловедение, 1976, т. 41, с. 339.
20. Свирков Ю. А. Исследование методом РФЭС наночастиц серебра, полученных восстановлением из растворов солей / Материалы V (XXXVII) Международной научной конференции студентов и молодых ученых. — Кемеровский гос. ун-т, 2010.
21. Dolbak A. E., Olshanetsky B. Z., Stenin S. I. // Surf. Sci., 1989, v. 213, p. 37.
22. Долбак А. П., Ольшанецкий Б. З., Тийс С. А., Жичук Р. А. // Письма в ЖЭТФ, 1977, т. 66, вып. 9, с. 611.
23. Галимова Н. А., Псху З. В., Наумкин А. В., Волков И. О., Ягдовская Т. В., Ягдовский В. Д. // Журн. физ. химии, 2009, т. 83, № 10, с. 1.
24. Галимова Н. А., Псху З. В., Наумкин А. В., Волков И. О., Ягдовская Т. В., Платонов И. А., Ягдовский В. Д. // Журн. физ. химии, 2010, т. 84, № 11, с. 2093.
25. Праттон М. Введение в физику поверхности. — Москва–Ижевск: R&C Dynamics PXD, 2000.
26. Новое в исследовании поверхности твердого тела. Вып. 2 / Под ред. Т. Джайядевайя и Р. Ванселола. — М.: Мир, 1977.
27. Wedler G. Chemisorption. An Experimental Approach. — Butterworths, London–Boston, 1976.
28. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. // Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. — Алма-Ата: Изд-во «Наука» Каз. ССР, 1979.
29. Ягдовский В. Д. // Статистическая термодинамика в физической химии. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005.
30. Mignolet J. C. P. // Bull. Soc. Chem. Belgique, 1956, v. 65, p. 837.

31. *Miller A. R.* // *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1946, v. 42, p. 292.
32. *Каминский М.* Атомные ионные столкновения на поверхности металла. — М.: Мир, 1967.
33. *Ягодовский В. Д., Портилья М.* // *Журн. физ. химии*, 1967, т. 41, № 2, с. 164.
34. Поверхностные свойства твердых тел. (под ред. М. Грина). — М.: Мир, 1972.
35. *Ягодовский В. Д., Денисов Г. Н., Степанов В. М.* // *Журн. физ. химии*, 1973, т. 47, № 12, с. 3081.
36. *Зубарев Ю. А., Михаленко И. И., Ягодовский В. Д.* // *Кинетика и катализ*, 1983, т. 24, вып. 5, с. 1194.
37. Электронные явления на поверхности полупроводников. (Под ред. В. И. Ляшенко). — Киев: Наукова думка, 1968.
38. *Кировская И. Л.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. — Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1988.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1. МЕТОД ВОЗМУЩЕНИЙ

Межъядерные взаимодействия в молекуле определяются с использованием приближенных квантово-химических методов (например, МО ЛКАО). В этом случае мы имеем дело с сильными межъядерными взаимодействиями, и собственные значения энергии и волновых функций молекулы резко отличаются от тех же параметров для атомов, входящих в состав молекулы. Энергия межмолекулярного взаимодействия мала по сравнению с собственной энергией молекул, и поэтому к этой задаче применяется **метод возмущений**. В этом методе задача сводится к вычислению поправок к точному решению для молекулы (под точным решением понимается результат, полученный для молекул при использовании заранее выбранного определенного приближения).

### **Метод возмущений для стационарных систем с дискретным энергетическим спектром**

Пусть для «невозмущенной» системы, имеющей точное решение, оператор Гамильтона равен  $\hat{H}_0$ , а его собственные значения составляют совокупность  $E_1^0, E_2^0, \dots, E_n^0$ , соответствующие собственные функции  $\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_n^0$ .

Эти функции удовлетворяют уравнению Шрёдингера

$$\hat{H}_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (\text{П.1})$$

Оператор Гамильтона «возмущенной» системы  $\hat{H}$  мало отличается от  $\hat{H}_0$ , и поэтому его можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}^{(1)} \quad (\text{П.2})$$



Здесь  $\lambda$  — малый безразмерный параметр,  $\lambda\hat{H}^{(1)}$  — оператор «возмущения», малый по сравнению с оператором  $\hat{H}_0$ .

Оператор возмущения — это либо часть оператора Гамильтона, которая не учитывается в идеализированной задаче, либо потенциальная энергия внешнего поля. Задача сводится к определению энергии и волновых функций стационарных состояний системы через известные значения энергии  $E_n^0$  и волновых функций  $\psi_n^0$  «невозмущенной» задачи. С этой целью необходимо решить уравнение Шрёдингера вида

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}^{(1)})\psi_n = E_n\psi_n \quad (\text{П.3})$$

При  $\lambda \rightarrow 0$  уравнение (П.3) сводится к уравнению (П.1), это дает основание предполагать, что при малых  $\lambda$  действие оператора  $\lambda\hat{H}^{(1)}$  лишь в незначительной степени изменяет «невозмущенные» собственные значения  $E_n^0$  и собственные функции  $\psi_n^0$ . Поэтому, если  $\psi_n$  и  $E_n$  — собственные волновые функции и собственные значения энергии «возмущенной» задачи, при малых  $\lambda$  они близки к  $\psi_n^0$  и  $E_n^0$  и их можно представить как функцию  $\lambda$  в виде степенных рядов

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots \quad (\text{П.4})$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (\text{П.5})$$

Принимается, что нет состояний с двумя одинаковыми значениями  $E_n^0$ . Здесь  $\psi_n^{(1)}$  и  $\psi_n^{(2)}$  — поправки к волновой функции различных порядков, и энергии возмущения различных порядков  $E_n^{(1)}$ ,  $E_n^{(2)}$ ... не зависят от  $\lambda$ . Подставим эти ряды (П.4) и (П.5) в уравнение (П.3).

$$\begin{aligned} \hat{H}_0\psi_n^0 + \lambda(\hat{H}^{(1)}\psi_n^0 + \hat{H}_0\psi_n^{(1)}) + \lambda^2(\hat{H}^{(1)}\psi_n^{(1)} + \hat{H}_0\psi_n^{(2)}) + \dots = \\ = E_n^0\psi_n^0 + \lambda(E_n^{(1)}\psi_n^0 + E_n^0\psi_n^{(1)}) + \lambda^2(E_n^{(2)}\psi_n^0 + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^0\psi_n^{(2)}) + \dots \end{aligned} \quad (\text{П.6})$$

Чтобы (П.6) удовлетворялось для всех значений  $\lambda$ , необходимо равенство коэффициентов при одинаковых степенях  $\lambda$  слева и справа. Из этого требования вытекает следующий ряд базисных уравнений:

$$\hat{H}_0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0 \quad (\text{П.7})$$

$$(\hat{H}_0 - E_n^0)\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^0 - \hat{H}^{(1)}\psi_n^0 \quad (\text{П.8})$$

$$(\hat{H}_0 - E_n^0)\psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\psi_n^0 - \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} \quad (\text{П.9})$$

Уравнение (П.7) для «невозмущенной» системы уже решено. Если будет найдено решение уравнения (П.8), то будут определены величины поправок  $\psi_n^{(1)}$  и  $E_n^{(1)}$ , а решение уравнения (П.9) даст значения  $\psi_n^{(2)}$  и  $E_n^{(2)}$ . Если продолжить ряды (П.4) и (П.5), можно получить поправки к энергии и волновой функции более высоких порядков.

Для решения уравнения (П.8) функцию  $\psi_n^{(1)}$  разложим в ряд по ортонормированной системе функций  $\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_n^0$ :

$$\psi_n^{(1)} = A_1\psi_1^0 + A_2\psi_2^0 + A_3\psi_3^0 + \dots + A_n\psi_n^0 \quad (\text{П.10})$$

Функцию  $\hat{H}^{(1)}\psi_n^0$  также можно разложить в ряд по той же системе волновых функций<sup>1)</sup>:

$$\hat{H}^{(1)}\psi_n^0 = H_{1n}^{(1)}\psi_1^0 + H_{2n}^{(1)}\psi_2^0 + \dots + H_{nn}^{(1)}\psi_n^0 \quad (\text{П.11})$$

$$H_{mn}^{(1)} = \int \psi_m^{0*} \hat{H}^{(1)} \psi_n^0 d\mathbf{q} \quad (\text{П.12})$$

Величины  $H_{mn}^{(1)}$  представляют собой матричные элементы оператора  $\hat{H}^{(1)}$ , который можно записать в матричной форме так:

$$\hat{H}^{(1)} = \begin{vmatrix} H_{11}^{(1)} & H_{12}^{(1)} & \dots & H_{1n}^{(1)} \\ H_{21}^{(1)} & H_{22}^{(1)} & \dots & H_{2n}^{(1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1}^{(1)} & H_{n2}^{(1)} & \dots & H_{nn}^{(1)} \end{vmatrix}$$

Как видно из выражения (П.12), по своему физическому смыслу матричные элементы представляют собой значения энергии возмущения, усредненные между состояниями  $m$  и  $n$ . Подставив ряды

<sup>1)</sup>Напомним, откуда следуют уравнения (П.11) и (П.12). Пусть некоторая функция  $f(x)$  разлагается в ряд по системе функций  $\psi_1^0(x), \psi_2^0(x), \dots, \psi_m^0(x)$ :

$$f(x) = C_1\psi_1^0(x) + C_2\psi_2^0(x) + \dots + C_m\psi_m^0(x)$$

Если умножить обе части этого выражения на комплексно сопряженную функцию  $\psi_m^{0*}(x)$  и проинтегрировать обе части, получим выражение

$$\int \psi_m^{0*}(x)f(x)d\mathbf{x} = \int C_1\psi_m^{0*}(x)\psi_1^0(x)d\mathbf{x} + \int C_2\psi_m^{0*}(x)\psi_2^0(x)d\mathbf{x} + \dots + \int C_m\psi_m^{0*}(x)\psi_m^0(x)d\mathbf{x}$$

В последнем выражении равны нулю все члены, кроме последнего, в котором интеграл равен 1 и, следовательно,  $C_m = \int \psi_m^{0*}(x)f(x)d\mathbf{x}$ , что аналогично выражению (П.12).

(П.10) и (П.11) в уравнение (П.8), получаем

$$(\hat{H}_0 - E_n^0)(A_1\psi_1^0 + A_2\psi_2^0 + \dots) = E_n^{(1)}\psi_n^0 - H_{1n}^{(1)}\psi_1^0 - H_{2n}^{(1)}\psi_2^0 \quad (\text{П.13})$$

Используя уравнение (П.7), можно преобразовать уравнение (П.13) к виду

$$(E_1^0 - E_n^0)(A_1\psi_1^0 + (E_2^0 - E_n^0)A_2\psi_2^0 + \dots) = E_n^{(1)}\psi_n^0 - H_{1n}^{(1)}\psi_1^0 - H_{2n}^{(2)}\psi_2^0 \quad (\text{П.14})$$

Теперь следует приравнять коэффициенты при каждой  $\psi_n^0$  слева и справа.

Коэффициент при  $\psi_n^0$  слева равен нулю, а в правой части  $E_n^{(1)} - H_{nn}^{(1)} = 0$ . Отсюда следует выражение для энергии возмущения первого порядка

$$E_n^{(1)} = H_{nn}^{(1)} = \int \psi_n^{0*} \hat{H}^{(1)} \psi_n^0 dq \quad (\text{П.15})$$

Если приравнять друг к другу коэффициенты при  $m \neq n$ , получим выражения для всех коэффициентов  $A_m$ , кроме  $A_n$ :

$$A_m = \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \quad (\text{П.16})$$

Предполагая, что не только функции  $\psi_n^0$ , но и функции  $\psi_n$  являются ортонормированными, можно показать, что  $A_n = 0$  (доказательство опускаем). Окончательный результат для энергии системы в первом приближении, с точностью до первой степени  $\lambda$  и волновой функции, получаем в виде:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \lambda H_{nn}^{(1)} + \lambda^2(\dots) + \\ \psi_n &= \psi_n^0 + \lambda \sum_m \left[ \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \right] \psi_m^0 + \lambda^2(\dots) \end{aligned} \quad (\text{П.17})$$

Здесь знак  $\sum_m$  означает, что суммирование проводится по всем членам за исключением  $m = n$ .

Поправки второго порядка вычисляются аналогичным образом. Разложим  $\psi_n^{(2)}$  в ряд по ортонормированной системе функций  $\psi_1^0, \dots, \psi_n^0$ :

$$\psi_n^{(2)} = B_1\psi_1^0 + B_2\psi_2^0 + \dots + B_m\psi_m^0 + \dots + B_n\psi_n^0 \quad (\text{П.18})$$

С помощью этого ряда получаем

$$(\hat{H}_0 - E_n^0)\psi_n^{(2)} = (E_1^0 - E_n^0)B_1\psi_1^0 + (E_2 - E_n^0)B_2\psi_2^0 + \dots$$

Из соотношений (П.8), (П.11), (П.13) вытекает выражение:

$$E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} = \sum_m \left[ \frac{H_{nn}^{(1)}H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \right] \psi_m^0 \quad (\text{П.19})$$

а из тех же формул и формулы (П.12) следует

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(1)}\psi_n^{(1)} &= \sum_m \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \hat{H}^{(1)}\psi_m^0 = \sum_m \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \sum_k H_{km}^{(1)}\psi_k^0 = \\ &= \sum_k \sum_m \frac{H_{km}^{(1)}H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \psi_k^0 \end{aligned} \quad (\text{П.20})$$

Формулы (П.18)–(П.20) позволяют преобразовать базисное уравнение (П.9) к следующему виду:

$$\sum_k (E_k^0 - E_n^0)B_k\psi_k^0 = E_n^{(2)}\psi_n^0 + \sum_m \frac{H_{nn}^{(1)}H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 - \sum_m \sum_k \frac{H_{km}^{(1)}H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \psi_k^0 \quad (\text{П.20}')$$

Приравнявая коэффициенты при  $\psi_n^0$  в левой и правой части уравнения (П.20') при  $n = k$ , находим выражение для энергии возмущения второго порядка:

$$E_n^{(2)} = \sum_m \frac{H_{nm}^{(1)}H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \quad (\text{П.21})$$

Если приравнять коэффициенты при  $\psi_k^0$ , когда  $k \neq n$ , получим выражение для коэффициентов  $B_k$ :

$$B_k = \sum_m \frac{H_{km}^{(1)}H_{mn}^{(1)}}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \frac{H_{nn}^{(1)}H_{kn}^{(1)}}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \quad (\text{П.22})$$

Нормирование  $\psi_n$  показывает, что  $B_n = 0$ .

Окончательный результат для энергии системы имеет вид

$$E_n = E_n^0 + \lambda H_{nn}^{(1)} + \lambda^2 \sum_m \frac{H_{nm}^{(1)}H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} + \lambda^3(\dots) \quad (\text{П.23})$$

и для волновой функции

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \sum_m \frac{H_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} + \lambda^2 B_k \psi_k^0 + \lambda^3 (\dots). \quad (\text{П.24})$$

В большинстве случаев удобно положить  $\lambda = 1$ , т. е. включить его в функцию  $\hat{H}^{(1)}$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2. НЕКОТОРЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Скорость света	$c$	$2,99795 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$
Постоянная Планка	$h$	$6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$
	$h/2\pi$	$1,0544 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$
Постоянная Больцмана	$k$	$1,38054 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1}$
Заряд электрона	$e$	$4,80274 \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГСЭ}$
Масса электрона	$m_e$	$9,1083 \cdot 10^{-28} \text{ г}$
Масса протона	$m_p$	$1,67239 \cdot 10^{-24} \text{ г}$
Газовая универсальная постоянная	$R$	$8,31696 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
		$1,9878 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
		$8,31696 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Число Авогадро	$N_0$	$6,0233 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$

### Переводные множители

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж} = 4,184 \cdot 10^7 \text{ эрг}$$

$$1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 23,0693 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$1 \text{ атм} = 1,0133 \cdot 10^6 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$$

# ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1<sup>0</sup>. *Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. — М.: Химия, 1975.
- 2<sup>0</sup>. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика и статистическая механика. — М.: Наука, 1982.
- 3<sup>0</sup>. *Годнев И. Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. — М.: Гостехиздат, 1956.
- 4<sup>0</sup>. *де Бур Я.* Динамический характер адсорбции. — М.: ИЛ, 1962.
- 5<sup>0</sup>. *Дубинин М. М.* Адсорбция и пористость. — М.: Наука, 1972.
- 6<sup>0</sup>. *Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1984.
- 7<sup>0</sup>. *Киселев А. В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. — М.: Высшая школа, 1986.
- 8<sup>0</sup>. *Лопаткин А. А.* Теоретические основы физической адсорбции. — М.: Изд-во МГУ, 1983.
- 9<sup>0</sup>. *Пентин Ю. А., Вилков Л. В.* Физические методы исследования в химии. — М.: Мир, 2006.
- 10<sup>0</sup>. *The Nature of the Surface Chemical Bond.* (Eds T. N. Rhodin, G. Ertl). Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publ. Comp., 1979.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	<b>3</b>
<b>Введение</b> .....	<b>4</b>
<b>Глава 1. Термодинамическое описание адсорбции</b> .....	<b>11</b>
1.1. Метод Гиббса .....	11
1.1.1. Изменение интегральных термодинамических функций при адсорбции .....	18
1.1.2. Изменения дифференциальных молярных 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
<b>Глава 2. Методы определения изотерм адсорбции</b> .....	<b>51</b>
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

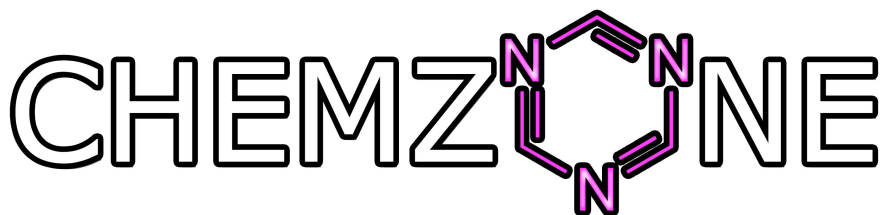
Глава 3. <b>Адсорбционные силы при физической адсорбции</b> . . .	59
3.1. Силы притяжения . . . . .	60
3.1.1. Электронейтральная система зарядов во внешнем поле . . . . .	60
3.1.2. Кулоновское притяжение между диполем и ионом и между двумя диполями . . . . .	62
3.1.3. Индукционное взаимодействие . . . . .	67
3.1.4. Дисперсионное взаимодействие (силы Ван дер Ваальса) . . . . .	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. <b>Пористые адсорбенты</b> . . . . .	87
4.1. Краткие сведения о пористых адсорбентах . . . . .	87
4.1.1. Активные угли . . . . .	87
4.1.2. Нанотрубочные материалы (НУМ) . . . . .	89
4.1.3. Фуллерены . . . . .	89
4.1.4. Силикагели . . . . .	91
4.1.5. Активный оксид алюминия . . . . .	91
4.1.6. Алумосиликаты . . . . .	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. <b>Молекулярно-статистическое описание адсорбции</b> . . .	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. <b>Хемосорбция</b> .....	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. <b>Физические методы исследования адсорбции</b> .....	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
<b>Приложения</b> .....	207
Приложение 1. Метод возмущений .....	207
Приложение 2. Некоторые постоянные .....	212
<b>Общая литература</b> .....	213

<https://vk.com/chemzone>

More chemistry books are available on <https://vk.com/chemzone>



**[vk.com/chemzone](https://vk.com/chemzone)**

*Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"*

*Учебное электронное издание*

Серия: «Учебник для высшей школы»

**Ягдовский 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  $\text{\LaTeX 2\epsilon}$

Подписано к использованию 19.03.15. Формат 125×200 мм

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: [binom@Lbz.ru](mailto:binom@Lbz.ru), <http://www.Lbz.ru>



**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.