

УДК 541.183.26

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Е. ОСТРОВСКИЙ, А. Н. АБДРАХИМОВА, К. И. САКОДЫНСКИЙ
АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ
БУТАНА НА ПОЛИДИВИНИЛБЕНЗОЛЕ *

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 28 VI 1972)

Теория полимолекулярной адсорбции паров БЭТ ⁽¹⁾ приводит к известному уравнению изотермы адсорбции, содержащему постоянную c , которая связана с теплотой адсорбции в первом слое E_1 , и теплотой испарения адсорбата E_L равенством

$$c = \exp(E_1 - E_L) / RT. \quad (1)$$

Величину c определяют графически из опытных данных.

Рассмотрим вопрос о том, как в рамках теории БЭТ определить значение E_1 из непосредственных измерений теплот адсорбции. Из теории БЭТ следует, что количество газа, адсорбированного на поверхности в первом слое,

$$V' = cuS_0(1 + u + u^2 + \dots)v_0, \quad (2)$$

где S_0 — площадь поверхности, свободной от адсорбированного газа; v_0 — количество газа, которое требуется, чтобы покрыть монослоем единичную поверхность адсорбента; u — отношение равновесного давления p к упругости пара адсорбата p_0 при температуре измерений. Из уравнения (2) следует, что

$$V' = cuS_0v_0 / (1 - u). \quad (3)$$

Полное количество адсорбированного газа в соответствии с ⁽¹⁾

$$v = S_0v_0 \frac{cu}{(1 - u)^2}. \quad (4)$$

Разделив (3) на (4), получаем

$$V' = v(1 - u). \quad (5)$$

Количество газа, адсорбированного в слоях выше первого,

$$v - V' = vu. \quad (6)$$

Согласно теории БЭТ, газ в первом слое адсорбируется с теплотой адсорбции E_1 , а во всех последующих — с теплотой конденсации E_L . Поэтому интегральная теплота адсорбции Q в расчете на единицу количества адсорбированного газа

$$Q/v = E_1 - (E_1 - E_L)u. \quad (7)$$

Уравнение позволяет определить E_1 из калориметрических измерений. Сравнение величин E_1 из уравнений (7) и (1) может служить для проверки представлений, лежащих в основе теории БЭТ.

Нами проведены прямые калориметрические измерения теплот адсорбции и десорбции и определены изотермы адсорбции бутана на полидивинилбензоле (ДВБ) при 25° при ступенчатом повышении давления и ступенчатом снижении давления. ДВБ используется в качестве сорбента

* В работе принимала участие Л. Д. Глазунова.

в газовой хроматографии⁽²⁾. Результаты дают возможность осуществить указанное выше сопоставление значений E_1 , а также определить значение E_L и сравнить его с теплотой испарения бутана. Калориметрические измерения выполнены с помощью микрокалориметра ФОСКА⁽³⁾ с чувствительностью $3,35 \cdot 10^{-6}$ кал/сек (на 1 мм шкалы выходного прибора). Точность измерений количеств выделяющегося или поглощающегося тепла была в пределах 1%, а точность определения адсорбции и десорбции в каждом опыте — в пределах 5%.

Удельная поверхность ДВБ, измеренная по адсорбции азота после адсорбционных опытов, составляла 290 м²/г (принималось $(\sigma_0)_{N_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$),

Рис. 1. Дифференциальные теплоты адсорбции бутана на ДВБ. а — I серия, б — II серия. Светлые точки — адсорбция, темные — десорбция

Рис. 2. А — зависимость интегральной теплоты адсорбции от давления, Б — проверка изотермы БЭТ. Здесь и на рис. 3 и 4 обозначения те же, что на рис. 1

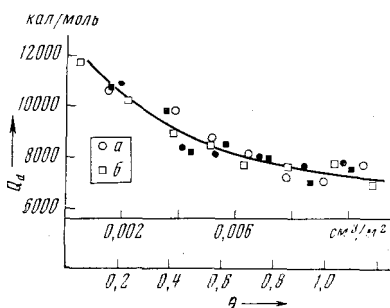


Рис. 1

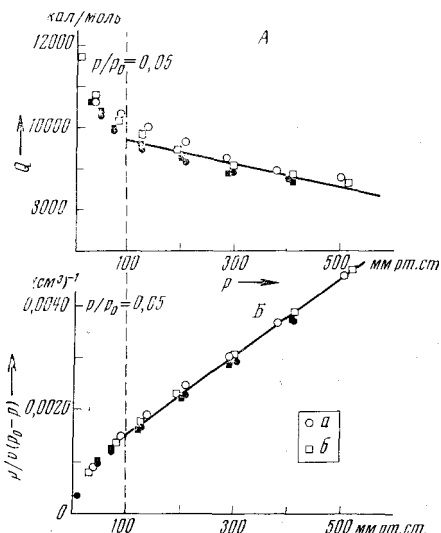


Рис. 2

поры радиусом до 50 Å практически отсутствовали. Результаты не осложнялись капиллярной конденсацией.

На рис. 1 приведены результаты определения дифференциальной теплоты адсорбции бутана на ДВБ (Q_d). По оси абсцисс отложена адсорбция (в нсм³/м²) и отношение θ адсорбции к адсорбции, отвечающей монослою. Последняя вычислена в предположении, что площадь, занимаемая одной молекулой, составляет 40,7 Å². Значение Q_d снижается, по мере увеличения адсорбции, от ~12 до ~7 ккал/моль * при адсорбции ~0,11 нсм³ С₄Н₁₀ на 1 м² ДВБ ($\theta \approx 1,2$). Для сравнения укажем, что теплота испарения бутана при 25° равна 5,00 ккал/моль⁽⁹⁾. На рис. 2А представлена зависимость интегральной теплоты адсорбции от давления. Результаты в области $p/p_0 > 0,05$ ($p > 100$ мм рт. ст.) описываются уравнением

$$\frac{Q}{v} = 9,968 - 5,116 \frac{p}{p_0}, \quad (8)$$

полученным в результате обработки опытных данных по методу наименьших квадратов на машине М-20. Среднее отклонение измеренных значений Q/v от их наиболее вероятных значений составляет 0,201 ккал/моль, что находится в пределах точности измерений. Таким образом, в области:

* Точность определения адсорбции в опыте при давлении 5,8 мм рт. ст., а следовательно, и точность расчета дифференциальной теплоты адсорбции значительно ниже, чем в других опытах. Поэтому, хотя соответствующая точка и нанесена всюду на графиках, при расчете прямых ее не принимали во внимание.

значений $0,05 < p/p_0 < 0,3$ линейная зависимость, требуемая уравнением (7), выполняется, причем $E_1 = 9,968$ ккал/моль. Более высокие теплоты адсорбции в области $p/p_0 < 0,05$ не описываются уравнением (7), отвечающим теории БЭТ. Значение E_L , рассчитанное из прямой на рис. 2А, равно 4,852 ккал/моль, если считать, что при 25° $p_0 = 1870$ мм рт. ст. (получено интерполяцией по данным (*)). Величина E_L не очень сильно отличается от приведенной выше теплоты испарения жидкого бутана при 25° . Полученные из калориметрических измерений величины E_1 и E_L после подстановки в уравнение (1) дают $c = 5480$.

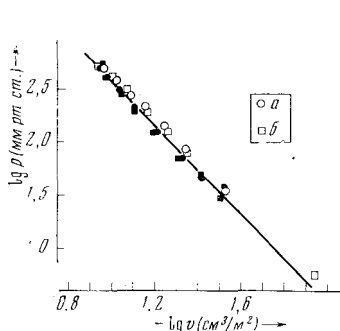


Рис. 3. Проверка изотермы Фрейндлиха

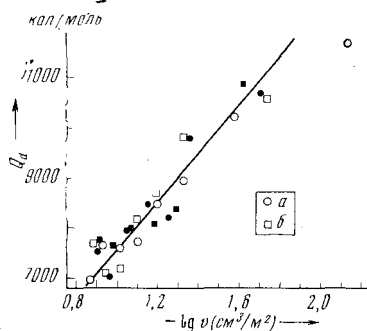


Рис. 4. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от логарифма адсорбции

На рис. 2В представлена изотерма адсорбции бутана в координатах, обычно используемых для проверки изотермы БЭТ. Видно, что адсорбция полностью обратима. В области $p/p_0 > 0,05$ прямая описывается уравнением

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = 8,02 \cdot 10^{-4} + 1,39 \cdot 10^{-2} \frac{p}{p_0}, \quad (9)$$

которое было получено тем же методом, что и уравнение (8). Среднее отклонение измеренных значений ординат их от наиболее вероятных значений составляет $7,98 \cdot 10^{-5}$. Постоянная c , рассчитанная из изотермы рис. 2В, составляет 18,34, что соответствует $E_1 - E_L = 1715$ кал. (соответствующая величина, найденная из рис. 2А равна 5116 кал.). Таким образом, хотя характер зависимостей на рис. 2 соответствует теории БЭТ, значения коэффициента c и значения теплоты адсорбции в первом слое E_1 , найденные из этих рисунков, существенно различаются. Подобные различия для других систем отмечались и раньше и связывались либо с неоднородностью поверхности (*), либо с отличием теплоты адсорбции во втором и в нескольких последующих слоях от теплоты конденсации пара на поверхности жидкости (*). Значение v_m , определенное из рис. 2В равно $26,5$ нсм³/г. Чтобы величина поверхности согласовалась с определенной по адсорбции азота при температуре жидкого азота в предположении $(\sigma_0)_{N_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$, надо принять, что $(\sigma_0)_{C_4H_{10}} = 40,7 \text{ \AA}^2$. Площадь, занимаемая молекулой бутана, рассчитанная исходя из плотности жидкого бутана при 0° , составляет $32 \text{ \AA}^2$. Учитывая возможность температурного расширения двумерного газа, можно считать, что полученное значение $(\sigma_0)_{C_4H_{10}}$ при 25° не слишком отличается от значения, рассчитанного из плотности жидкости, в отличие от данных (*), где эта величина для адсорбции бутана на TiO_2 была получена равной $56,6 \text{ \AA}^2$. Возможно, различие результатов связано с тем, что TiO_2 содержал более мелкие поры, недоступные для молекул бутана.

Из рис. 3 видно, что опытные данные по изотерме адсорбции бутана на ДВБ описываются прямой линией в билогарифмических координатах, т. е.

выполняется уравнение Фрейндлиха:

$$v = Cp^{1/n}, \quad (10)$$

где c и n — постоянные, причем $n > 1$.

Если изотерму Фрейндлиха интерпретировать как отвечающую поверхности, экспоненциально неоднородной по теплотам адсорбции, то дифференциальная теплота адсорбции

$$Q_d = c_2 - 2,3nRT \lg v \text{ } (^{\circ}), \quad (11)$$

где c_2 — константа.

Как видно из рис. 4, уравнение (11) формально описывает опытные данные во всем изученном интервале изменения степени покрытия поверхности. Однако значение постоянной c , полученное из графика рис. 3, составляет 2,08, а из графика рис. 4 оно равно 3,59. Таким образом, с помощью модели однослойной адсорбции на неоднородной поверхности, так же как и с помощью теории БЭТ, нельзя полностью объяснить полученные результаты. Возможно, наилучшим способом описания результатов была бы картина полимолекулярной адсорбции на неоднородной поверхности.

В заключение авторы выражают благодарность проф. М. И. Темкину за интерес к работе и помощь при обсуждении результатов и А. С. Снаговскому за машинную обработку результатов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
15 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948. ² К. И. Сакодинский, Л. И. Мосева, Сборн. Газовая хроматография, М., в. 7, 1967. ³ В. Е. Островский, Н. Н. Добровольский и др., ЖФХ, 42, 2, 550 (1968). ⁴ Handbook of Chem. and Phys., 37-th Ed., 1955—1956. ⁵ С. Брунауэр, Л. Коуплен, Д. Кантро, Сборн. Межфазовая граница газ — твердое тело, М., 1970, гл. 3. ⁶ В. Н. Clampritt, D. E. German, J. Phys. Chem., 62, 438 (1958). ⁷ П. Эммет, Катализ. Вопросы теории и методы исследования, М., 1955, стр. 328. ⁸ Д. Хелси, Катализ. Вопросы теории и методы исследования, М., 1955, стр. 244. ⁹ М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, М.—Л., 1953, стр. 216.