Доклады Академии наук СССР
1974. Том 216, № 6

УДК 541.183 *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

М. И. ТЕМКИН, В. Е. ОСТРОВСКИЙ

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 4 II 1974)

Ван-дер-Ваальсовы силы, в отличие от химических сил, не обладают свойством насыщаемости, поэтому физическая адсорбция паров не ограничена мономолекулярным слоем. Широкое признание получила теория полимолекулярной адсорбции паров Брунауэра, Эммета и Теллера ([1]) (БЭТ). Эта теория приводит к изотерме адсорбции

$$v = \frac{v_m c p}{(p^0 - p)[1 + (c-1)p/p^0]}, \tag{1}$$

где v — адсорбированное количество, v_m — количество адсорбата, отвечающее заполненному мономолекулярному слою, p — давление адсорбата, p^0 — давление насыщенного пара жидкого адсорбата, c — постоянная.

Теория БЭТ может быть обобщена, если отказаться от содержащегося в ней предположения об однородности поверхности. Основным в трактовке БЭТ является, как указывает Гуггенгейм ([2]), следующее упрощающее допущение: вероятность для данного места поверхности быть занятым 0, 1, 2 и т. д. молекулами не зависит от того, как заняты другие, в частности соседние, места *. Именно эта особенность теории БЭТ позволяет непосредственно распространить ее на неоднородные поверхности. Чтобы учесть взаимодействие молекул, адсорбированных на соседних местах неоднородной поверхности, не в среднем (чему отвечает указанное упрощающее допущение БЭТ), а более точно, недостаточно знать функцию распределения мест поверхности по адсорбционной способности, нужно, кроме того, знать коррелирована ли и в какой мере адсорбционная способность соседних мест.

Мономолекулярная адсорбция газа на однородной поверхности описывается изотермой Лэнгмюра

$$v = v_m \frac{ap}{1 + ap}, \tag{2}$$

где a — адсорбционный коэффициент **. Постоянная c уравнения (1), как можно видеть из вывода этого уравнения, связана с адсорбционным коэффициентом первого слоя, который также обозначим через a, равенством

$$c = ap^0. \tag{3}$$

Подставляя это выражение в уравнение (1), находим, после несложных преобразований, что

$$v\left(1 - \frac{p}{p^0}\right) = v_m \frac{ap/(1-p/p^0)}{1 + ap/(1-p/p^0)}. \tag{4}$$

* Гуггенгейм отмечает, что это допущение, как и ряд других составных частей теории БЭТ, уже содержались ранее в работе Лэнгмюра ([3]) при обсуждении случая VI. Лэнгмюр, однако, не принимал константу, отвечающую p^0 в уравнении (1), равной давлению насыщенного пара.

** Применяют также постоянную $b = 1/a$ — упругость десорбции.

Сопоставление уравнений (4) и (2) показывает, что (2) переходит в (4) при замене v на $v(1-p/p^0)$ и p на $p/(1-p/p^0)$.

В теории БЭТ доля занятых мест, т. е. отношение числа мест, занятых 1, 2 и т. д. молекулами, к общему числу мест, выражается равенством

$$\theta=\frac{v(1-p/p^0)}{v_m}. \tag{5}$$

При мономолекулярной адсорбции

$$\theta=v/v_m. \tag{6}$$

Согласно уравнениям (4)–(6), при полимолекулярной адсорбции на однородной поверхности

$$\theta=\frac{ap/(1-p/p_0)}{1+ap/(1-p/p^0)}, \tag{7}$$

а при мономолекулярной адсорбции

$$\theta=ap/(1+ap). \tag{8}$$

Уравнение (6) переходит в (5), а (8) – в (7) при указанной выше замене переменных. Обратный переход от уравнений полимолекулярной адсорбции к уравнениям мономолекулярной адсорбции происходит, если положить $p/p^0=0$.

Для характеристики неоднородности поверхности при полимолекулярной адсорбции используем стандартную гиббсову энергию адсорбции в первом слое, ΔG_a^0. Место поверхности находится в стандартном состоянии по отношению к адсорбции в первом слое, если давление адсорбата таково, что это место с равной вероятностью занято одной молекулой или свободно, т. е. если $p=1/a$.

При мономолекулярной адсорбции ΔG_a^0 становится просто стандартной гиббсовой энергией адсорбции. Величины ΔG_a^0 и a связаны равенством

$$\Delta G_a^0=-RT\ln a. \tag{9}$$

Количество вещества v, адсорбированное на неоднородной поверхности при данном p, является суммой вкладов отдельных мест, или, поскольку число мест весьма велико, соответствующим интегралом ([4, 5]). Аналогичное утверждение справедливо для величины $v(1-p/p^0)$, поскольку $1-p/p^0$ при данном p – постоянная величина. Поэтому изотерма полимолекулярной адсорбции, отвечающая определенной функции распределения мест поверхности по значениям ΔG_a^0, может быть получена непосредственно из соответствующей изотермы мономолекулярной адсорбции путем замены p на $p/(1-p/p^0)$ и v — на $v(1-p/p^0)$.

Для данной поверхности существуют некоторые наименьшее и наибольшее значения ΔG_a^0, а следовательно, согласно уравнению (9), наибольшее и наименьшее значения a, которые обозначим через a_0 и a_1.

Простое предположение о характере неоднородности поверхности состоит в том, что дифференциальная функция распределения мест по значениям ΔG_a^0, в указанных выше пределах, постоянна. Такую неоднородность называют равномерной. Изотерма мономолекулярной адсорбции на равномерно неоднородной поверхности имеет вид ([4])

$$v=\frac{v_m}{f}\ln\frac{1+a_0p}{1+a_1p}, \tag{10}$$

где

$$f=\ln\frac{a_0}{a_1}. \tag{11}$$

Для сильно неоднородной поверхности, т. е. при $a_0 \gg a_1$, существует область значений p, называемая областью средних покрытий, в которой одновременно $a_0 p \gg 1$ и $a_1 p \ll 1$. Если выполнены эти неравенства, вероятность быть занятыми для наиболее сильно адсорбирующих мест близка к 1, а для наиболее слабо адсорбирующих — близка к 0. В области средних покрытий можно заменить уравнение (10) логарифмической изотермой адсорбции ([4]).

$$v = \frac{v_m}{f} \ln a_0 p. \tag{12}$$

Эта изотерма многократно применялась для описания экспериментальных данных по химической адсорбции. Из вида так называемых характеристических кривых теории Поляни было сделано заключение ([4]), что эта изотерма приложима и в ряде случаев физической адсорбции.

Заменяя переменные в уравнении (10), получаем изотерму полимолекулярной адсорбции при равномерной неоднородности:

$$v = \frac{v_m}{f(1-p/p_0)} \ln \frac{1+a_0 p/(1-p/p^0)}{1+a_1 p/(1-p/p^0)}. \tag{13}$$

Логарифмической изотерме (12) при полимолекулярной адсорбции соответствует изотерма для области средних покрытий

$$v = \frac{v_m}{f(1-p/p^0)} \ln \frac{a_0 p}{1-p/p^0}. \tag{14}$$

Под областью средних покрытий при полимолекулярной адсорбции нужно понимать область, в которой $a_0 p/(1-p/p^0) \gg 1$ и $a_1 p_0 (1-p/p^0) \ll 1$. Как и в случае мономолекулярной адсорбции, эти неравенства означают, что наиболее сильно адсорбирующие места практически полностью заняты, а наиболее слабо адсорбирующие практически свободны.

Более общим, чем предположение о равномерной неоднородности, является предположение, что поверхность экспоненциально неоднородна, т. е. что для значений ΔG_a^0, лежащих между наименьшим и наибольшим, число мест со стандартной гиббсовой энергией адсорбции в пределах от ΔG_a^0 до $\Delta G_a^0 + d(\Delta G_a^0)$ пропорционально $e^{\Delta G_a^0 R\Theta}$, где Θ — постоянная. Введем обозначение

$$\gamma = T/\Theta. \tag{15}$$

Если $\gamma=0$, имеем равномерную неоднородность, так что последнюю можно считать частным случаем экспоненциальной неоднородности. При $0<\gamma<1$ мономолекулярной адсорбции в области средних покрытий отвечает изотерма Фрейндлиха

$$v = Cp^{\gamma}, \tag{16}$$

где C — постоянная,

$$C = \frac{\gamma\pi}{\sin\gamma\pi} \frac{v_m}{a_1^{-\gamma} - a_0^{-\gamma}}. \tag{17}$$

Произведя замену переменных, получаем соответствующую изотерму полимолекулярной адсорбции:

$$v = C \frac{p^{\gamma}}{(1-p/p^0)^{1+\gamma}}. \tag{18}$$

Сравнение изотерм полимолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях с опытными данными будет предметом другого сообщения. Здесь отметим лишь, что уравнение (1) чаще всего применяют в области $\theta \cong 1$, где различие между однородной и неоднородной поверхностью не проявляется.

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

Поступило
21 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *B. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller,* J. Am. Chem. Soc., v. 60, 309 (1938). [2] *E. A. Guggenheim,* Applications of Statistical Mechanics, Oxford, 1966, Ch. 11. [3] *I. Langmuir,* J. Am. Chem. Soc., v. 40, 1361 (1918). [4] *М. И. Темкин,* ЖФХ, т. 15, 296 (1941). [5] *М. И. Темкин, В. Г. Левич,* ЖФХ, т. 20, 1441 (1946). [6] *Я. Б. Зельдович,* Acta Physicochimica URSS, v. 1, 961 (1935).