

Адсорбция на пористых адсорбентах

Пористые адсорбенты – твердые тела, внутри которых имеются поры, обуславливающие наличие внутренней межфазной поверхности. Поры могут быть заполнены газом или жидкостью. Тип таких систем Г/Т или Ж/Т. В отличие от адсорбции на телах с ровной поверхностью, адсорбция на пористых телах значительно выше и зависит от строения и размера пор. Увеличение пористости сорбента приводит не только к увеличению удельной поверхности $S_{уд}$, но и обеспечивает конденсацию пара при давлениях меньших, чем для ровной поверхности. Кроме того в микропористых телах наблюдается увеличение энергии адсорбции и резкое возрастание величины адсорбции. По этой причине пористые сорбенты широко применяются в промышленности: в гетерогенном катализе, при улавливании выбросов предприятий (экология) и т.д.

Основные характеристики пористых материалов

1. Удельная поверхность

$$s_{sp} = \frac{S}{V}; \quad s'_{sp} = \frac{S}{m} = \frac{S}{V\rho} = \frac{s_{sp}}{\rho}$$

2. Пористость

$$П = \frac{V_p}{V} \cdot 100\%; \quad П' = \frac{V_p}{m} = \frac{V_p}{V\rho} = \frac{П}{\rho}$$

3. Радиус (размер) пор r_p (распределение пор по размерам)

Получение пористых материалов

I. В качестве исходного материала используется вещество в высокодисперсном состоянии (золь, порошок и др.).

а). Из золя SiO_2

Золь $\xrightarrow{\text{Сушка}}$ Гель $\xrightarrow{\text{Прокалка}}$ Ксерогель \rightarrow Адсорбент
Адсорбент с *корпускулярной структурой* (силикагель).

б). Из порошка (например, оксида металла)

Порошок Al_2O_3 $\xrightarrow{\text{Формовка}}$ Паста $\xrightarrow{\text{Прокалка}}$ Гранулы $\xrightarrow{\text{Сушка}}$
 \rightarrow Пористый материал

в). Из золя алюмосиликата

Золь $\xrightarrow{\text{Кристаллизация}}$ Гель $\rightarrow \rightarrow \rightarrow$ Адсорбент с *кристаллической структурой*

Пример: цеолиты, поры 0,4-1,2 нм;
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

II. В качестве исходного используется непористый материал.

- а). Никель Рэнея (*губчатая структура*);
- б). Активированный уголь (*губчатая структура*).

В соответствии с классификацией дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз пористые тела относятся к дисперсным системам с твердой дисперсионной средой и газообразной или жидкой дисперсной фазой.

Свободнодисперсные системы с твердой дисперсной фазой (порошки, суспензии) и пористые тела можно рассматривать как своеобразные обращенные системы. Если в системах первого типа твердым телом является **дисперсная фаза**, то в системах второго типа — **дисперсионная среда**.

Пористые тела классифицируются в соответствии с размерами пор (классификация М.М. Дубинина):

1. Макропористые тела (радиус пор >200 нм). Для количественного описания используют уравнения Лэнгмюра.

2. Мезопористые (переходнопористые) тела (радиус пор 2 – 200 нм). В порах – полимолекулярная адсорбция, которая заканчивается капиллярной конденсацией (силикагели, алюмогели). Процесс адсорбции описывается теориями Поляни и БЭТ.

3. Микропористые тела ($r = 0,5 - 2$ нм) – молекулярные сита (цеолиты – алюмосиликаты, обладающие строго регулярной кристаллической структурой, активированные угли).

Адсорбция на пористых материалах

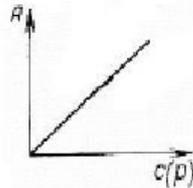
Классификация пор по Дубинину

Макропоры

$$r_p \geq 200 \text{ nm}$$

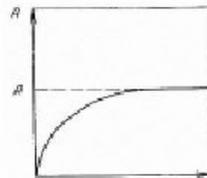
1. Уравнение Генри

$$A = K_{\Gamma} c$$



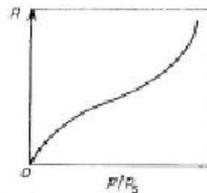
2. Уравнение Ленгмюра

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}$$



3. Уравнение БЭТ

$$A = \frac{A_{\infty} C (p/p_s)^n}{(1 - p/p_s) [1 + (C - 1) p/p_s]}$$



ПОРЫ

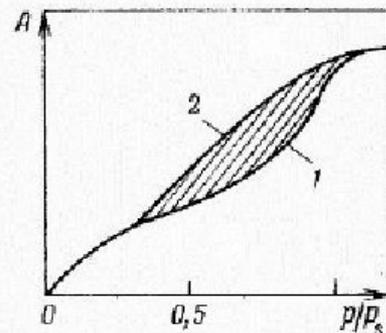
Мезопоры

$$2 < r_p < 200 \text{ nm}$$

Теория капиллярной конденсации

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V_M \cos \theta}{RT r_p}$$

Уравнение капиллярной конденсации



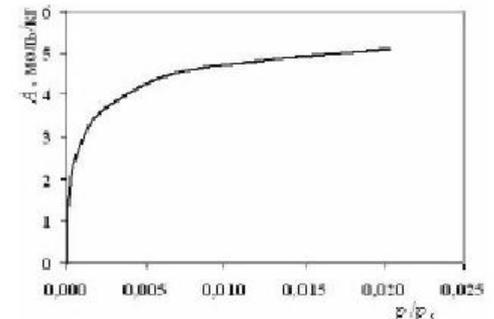
Микропоры

$$r_p \leq 2 \text{ nm}$$

Теория объемного заполнения микропор
Дубинина

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

Обобщенное уравнение изотермы адсорбции





МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ ДУБИНИН (1901–1993 г.г.)

советский физико-химик, академик АН СССР (1943), Герой Социалистического Труда (1969). В 1921 окончил химический факультет МВТУ, ученик Н. А. Шилова.

С 1921 изучал адсорбцию растворённых веществ

В 1930—46 разработал основы расчёта процессов адсорбции газов и паров из тока воздуха. Изучил пористую структуру адсорбентов, развил представления о разновидностях пор (микропоры, переходные поры и макропоры) и разработал методы определения их параметров. Дубининым создана теория [адсорбции](#)

В 1930—46 разработал основы расчёта процессов адсорбции газов и паров из тока воздуха. Изучил пористую структуру адсорбентов, развил представления о разновидностях пор (микропоры, переходные поры и макропоры) и разработал методы определения их параметров. Дубининым создана

теория адсорбции газов и [паров](#) В 1930—46 разработал основы расчёта процессов адсорбции газов и паров из тока воздуха. Изучил пористую структуру адсорбентов, развил представления о разновидностях пор (микропоры, переходные поры и макропоры) и разработал методы определения их параметров. Дубининым создана теория адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами, разработаны методы расчёта адсорбционных равновесий в широких интервалах [температур](#) и давлений, а также способы получения адсорбентов с заданными параметрами пористой структуры.

С 1946 заведующий отделом сорбционных процессов Института физической химии АН СССР. Бюро по стандартизации СССР (1949–1950). Член Президиума

Макропористые тела имеют поры радиусом больше 100,0 – 200,0 нм, удельная поверхность макропористых тел находится в пределах 0,5 — 2 м²/г. В связи с тем, что такие поры намного больше адсорбируемых молекул, то их стенки по сравнению с молекулами можно рассматривать как ровные поверхности, поэтому для макропористых тел применима обобщенная теория адсорбции Ленгмюра.

В адсорбентах и катализаторах макропоры играют роль транспортных каналов, и адсорбцией в них можно пренебречь.

Переходнопористые тела (или капиллярно-пористые, или мезопористые) имеют размеры пор в пределах от 1,5 до 100,0 — 200,0 нм их удельная поверхность составляет от 10 до 500 м²/ г.

На стенках этих пор при малых давлениях происходит полимолекулярная адсорбция паров, которая с увеличением давления заканчивается капиллярной конденсацией, Из промышленных адсорбентов и катализаторов к переходнопористым можно отнести силикагели, алюмогели, алюмосиликагели.

Микропористые тела обладают порами, соизмеримыми с размерами адсорбируемых молекул. Радиусы пор лежат в пределах от 0,5 до 1,5 нм. Удельная поверхность таких тел 500—1000 м² /г и выше.

Отличительной чертой микропор является настолько близкое расположение противоположных стенок, что их поля поверхностных сил перекрываются и они действуют во всем объеме микропор. К микропористым телам применима адсорбционная теория объемного заполнения микропор. Суммарный объем микропор промышленных адсорбентов не превышает 0,5 см³ /г.

Подобно тому, как с повышением дисперсности суспензии переходят в золи, а затем в истинные растворы, макропористые тела с ростом дисперсности переходят в микропористые тела. Размеры пор становятся соизмеримыми с размерами молекул, в этом случае представление о внутренней поверхности теряет физический смысл, как и для истинных растворов.

Наиболее распространенные пористые сорбенты

Углеродные сорбенты получают из всевозможного сырья, которое при определенных условиях может давать твердый углеродный остаток – ископаемых углей, торфа, древесины, ореховой скорлупы, фруктовых косточек и животных костей. Лучшими считаются угли, полученные из скорлупы кокосовых орехов и абрикосовых косточек.

Для повышения адсорбционной способности углеродных сорбентов их дополнительно активируют, выдерживая при повышенной температуре в присутствии паров воды и углекислого газа. В процессе активации выгорает смола, заполняющая поры углей, удельная поверхность адсорбента, а следовательно, и его адсорбционная способность, возрастают.

Удельная поверхность активированного угля, включая поверхность всех его пор, может достигать 1000 м²/г.

Углеродные сорбенты применяют для очистки воды, пищевых масс; очистки и разделения газов; в медицине.

Силикагель получают высушиванием студня поликремниевой кислоты; по химическому составу – это SiO_2 . Выпускается в виде пористых крупинок, удельная поверхность составляет ~ 500 м²/г.

Бентониты – предварительно активированные кислотой глины, применяют для очистки сиропов, соков, растительных масел.

Пористые стекла получают при удалении из стекол щелочных и щелочноземельных металлов.

Цеолиты (в переводе с греческого «кипящий камень» из-за способности вспучиваться при нагревании) – природные и синтетические алюмосиликатные материалы. Кристаллическая структура их образована тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами, в которых находятся молекулы воды и катионы металлов I, II групп.

Цеолиты проявляют адсорбционные свойства после удаления воды из их полостей (при нагревании). Цеолиты различных марок имеют строго определенный размер входов в полости и каналы. Поэтому их называют еще «молекулярными ситами» за способность сорбировать лишь определенные компоненты.

Используются для выделения и очистки углеводородов нефти; очистки, осушки и разделения газов (в т.ч. воздуха); осушки фреонов; извлечения радиоактивных элементов.

Одной из основных характеристик пористой структуры тела является **пористость** — отношение объема пор к общему объему тела

$$\Pi = V_n / V_{\text{общ}}$$

Экспериментальное определение плотности и пористости тел обычно проводят с помощью пикнометра. Для этого измеряют объем пикнометра массу пробы пористого тела и общую массу пористого тела и жидкости, смачивающей пористое тело в пикнометре

Для определения пористости и удельной поверхности пористых тел широко используются адсорбционные методы.

РТУТНАЯ ПОРОМЕТРИЯ

Метод разработан для определения размеров микропор, для которых метод адсорбции газов непригоден.

Краевой угол смачивания твердой поверхности ртутью равен примерно 140 градусов, поэтому требуется избыточное давление для ее вдавливания в поры и преодоление капиллярного давления.

Расчет (радиуса) размера пор проводят по уравнению Уошборна

$$r = - \frac{2\sigma \cos \theta}{P}$$

Определяя давление, которое необходимо для вдавливания ртути в предварительно вакуумированное пористое тело и ее объем, можно рассчитать радиус и объем пор, принимая их форму цилиндрической.

Такой метод позволяет определить размер пор от 3,5 нм (заполняемых при постоянном давлении 200 МПа) до примерно 7,5 мкм (заполняемых при атмосферном давлении).

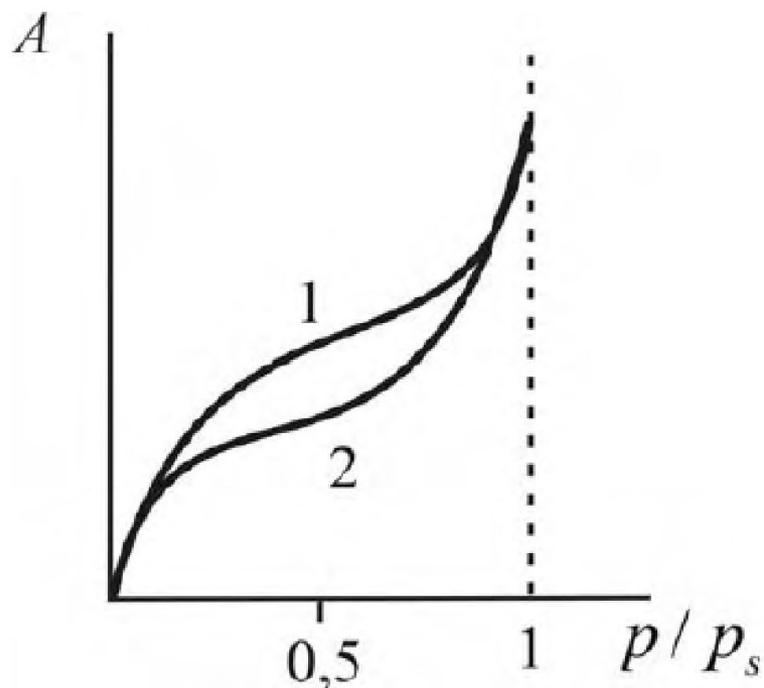
11. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Наряду с адсорбцией в пористых телах наблюдается явление *капиллярной конденсации*. Капиллярная конденсация представляет собой конденсацию пара адсорбата при давлениях, меньших давления насыщенного пара. В результате адсорбции стенки пор оказываются покрытыми тонкой пленкой адсорбированного вещества. Это обеспечивает хорошее смачивание стенок жидким сорбатом и поэтому в порах легко образуется вогнутый мениск жидкости. Согласно уравнению Томсона (Кельвина) давление пара, равновесное вогнутой поверхности, меньше упругости насыщенного пара:

$$\ln p / p_s = - 2 \sigma V / (r RT) .$$

Поэтому конденсация пара в порах над вогнутым мениском начинается при давлениях, меньших давления насыщенного пара ($p < p_s$), т.е. при относительном давлении меньше единицы ($p / p_s < 1$).

Для адсорбентов с переходными порами (мезопорами) характерна изотерма адсорбции с петлей капиллярно - конденсационного гистерезиса

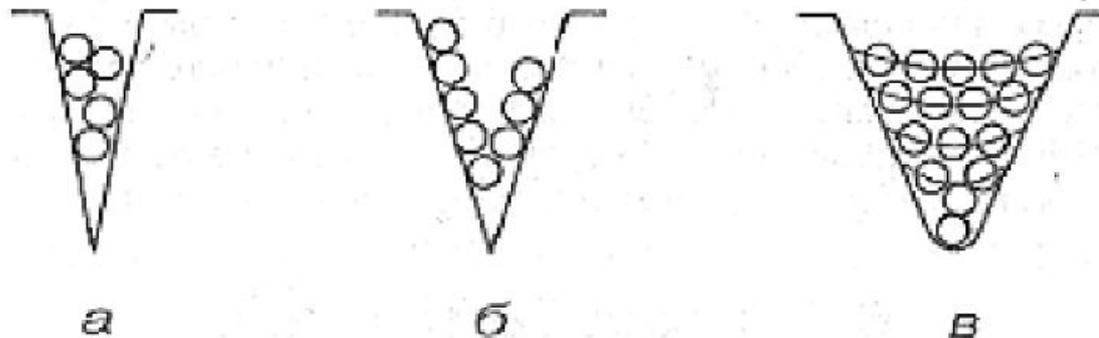


Адсорбции соответствует нижняя кривая (1.) , а десорбции - верхняя (2); десорбция как бы “запаздывает”, она происходит при меньших по сравнению с адсорбцией давлениях. При малых давлениях, когда не происходит капиллярной конденсации, гистерезиса не наблюдается. Начало его появления зависит от природы адсорбента и адсорбата.

Теория капиллярной конденсации

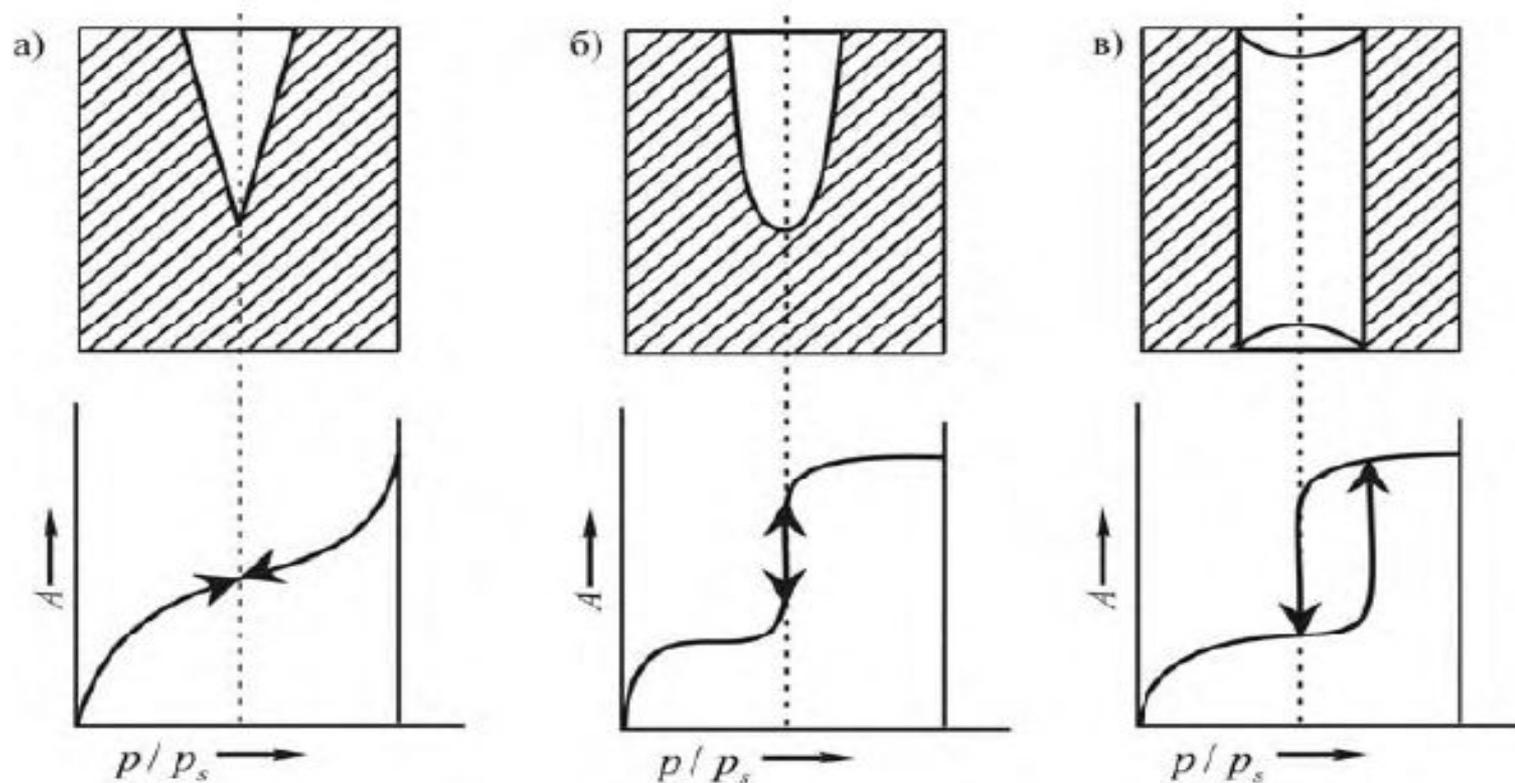
Капиллярная конденсация занимает особое место среди сорбционных процессов.

Сущность: в поры (или тонкие капилляры) твердого тела проникают пары вещества, которые образуют сначала монослой (либо полимолекулярный слой) адсорбата. Затем происходит конденсация паров этого вещества, в результате чего образуется жидкость, которая заполняет капилляры.



Механизм объемного заполнения пор (а) и стадии капиллярной конденсации (б, в).

Считается, что пористую структуру адсорбента можно смоделировать тремя видами пор: а) конусообразными, б) цилиндрическими с одним открытым концом и в) цилиндрическими с двумя открытыми концами



Виды пор в пористой структуре адсорбентов

Конденсация в *конусообразных* порах начинается со дна пор, где кривизна наибольшая. По мере заполнения поры радиус мениска увеличивается (уменьшается кривизна), поэтому для дальнейшего заполнения пор необходимо увеличивать давление (рис. а). Процесс десорбции идет в обратном направлении и описывается той же кривой.

В *цилиндрических порах с одним открытым концом* конденсация начинается также со дна пор, где кривизна сферическая и поэтому наибольшая (рис. б). Так как пора цилиндрическая, то она заполняется целиком при определенном радиусе мениска, что отвечает и определенному давлению пара. Капиллярная конденсация в этих порах тех же размеров также происходит обратимо.

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V_M \cos \theta}{RT r_p}$$

Уравнение капиллярной конденсации
(для сферического вогнутого мениска)

$$\frac{ds}{dV} = -\frac{2 \cos \theta}{r_p}$$

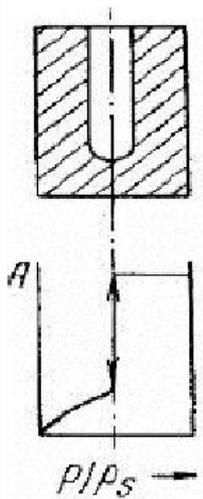
$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V_M \cos \theta}{RT r_p}$$

Капиллярная конденсация возможна при:

- 1) наличии мезопор;
- 2) полимолекулярной адсорбции на стенках пор, что ведет к возникновению пленки жидкости;
- 3) смачивании жидким адсорбатом стенок пор; $\theta < 90^\circ$; $\ln (p_s / p) > 0$;
 $p_s > p$.

Форма мезопор и уравнение капиллярной конденсации

Цилиндрические закрытые

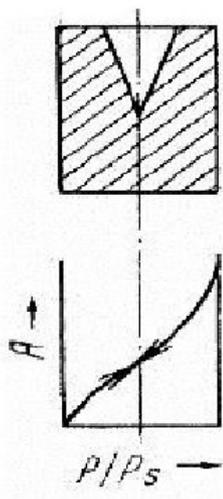


$\frac{ds}{dV} = \text{const}$

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V_M \cos \theta}{RT r_p}$$

Адсорбция и десорбция

Конические закрытые

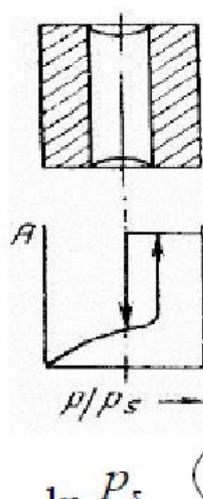


$\frac{ds}{dV} \neq \text{const}$

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V_M \cos \theta}{RT r_p}$$

Адсорбция и десорбция

Цилиндрические открытые



$\frac{ds}{dV} = \text{const}$

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{\textcircled{2} \sigma V_M \cos \theta}{RT r_p}$$

Адсорбция

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{\textcircled{1} \sigma V_M \cos \theta}{RT r_p}$$

Десорбция

Явление гистерезиса – изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) не совпадают.

Характеризация зависимости:

OA – показатель влаги;

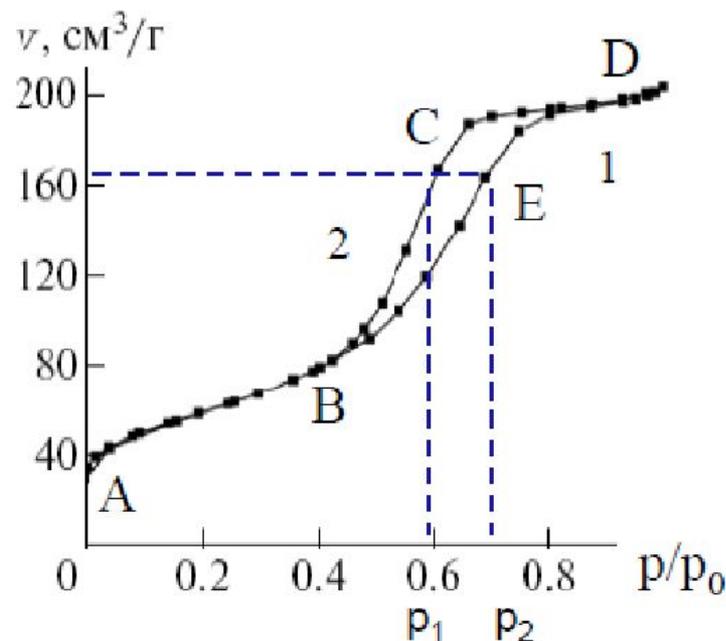
$p_2 > p_1$ – проявление конденсации;

BEDC – наклон петли;

Тип пор, их однородность.

Давление, при котором происходит испарение жидкости из пор, определяется не радиусом пор, а радиусом мениска пор.

Уменьшение радиуса мениска по сравнению с радиусом пор означает, что десорбция может начаться при меньшем давлении, чем адсорбция.



Если *цилиндрическая пора* тех же размеров имеет *оба открытых конца* (рис.в), то конденсация начинается на стенках цилиндра, имеющего кривизну в два раза меньше, чем у сферы того же радиуса.

Поэтому заполнение поры происходит при большем давлении пара в соответствии с соотношением

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{\sigma V}{r R T}$$

Конденсация на стенках цилиндрической поры уменьшает диаметр поры, что приводит к ее мгновенному заполнению при давлении, отвечающем началу конденсации. На концах поры образуются сферические мениски

Десорбция может начаться только при давлении, соответствующем радиусам кривизны этих менисков.

Таким образом, опорожнение капилляра происходит при меньшем давлении, чем его заполнение. Этим объясняется появление петли капиллярно - конденсационного гистерезиса. Так как реальные адсорбенты имеют поры различных форм и размеров, которые заполняются и опорожняются при разных давлениях, то реальные изотермы адсорбции имеют представленный вид.

В уравнение Томсона (Кельвина), описывающего капиллярную конденсацию, входит радиус кривизны мениска и это позволяет использовать его для расчета *функции распределения пор по размерам*.

Чтобы получить функцию распределения для данного адсорбента, нужно знать зависимость dV_{Π}/dr от r , где V_{Π} - общий объем пор, r - значения радиусов пор. Эта зависимость называется дифференциальной кривой распределения.

Кривые распределения пор по размерам

Интегральная и дифференциальная кривые распределения пор по размерам рассчитываются по **изотерме десорбции**, поскольку в этом случае форма кривизны менисков одинакова (сферическая) во всех порах и можно использовать одно и тоже уравнение:

$$\ln \frac{p_s}{p_i} = \frac{2\sigma V_M \cos \theta}{RT r_{pi}}$$

$$r_{pi} = \frac{2\sigma V_M \cos \theta}{RT \ln \frac{p_s}{p_i}}$$

$$V_{pi} = A_i V_M$$

Интегральная кривая

$$V_p = f(r_p)$$

$$r_{pi}$$

Дифференциальная кривая

$$\frac{dV_p}{dr_p} = f(r_p)$$

Для получения кривых распределения используют десорбционную ветвь изотермы адсорбции, так как именно она отвечает сферическим менискам для всех без исключения пор. Каждой точке кривой соответствует определенная величина адсорбции A и относительное давление пара p/p_s . Зная величину A , можно вычислить объем заполненных пор при данном давлении:

$$V_{\Pi} = A \cdot V_M ,$$

где V_M - мольный объем адсорбата в конденсированном состоянии.

Эффективный радиус сферического мениска $r_э$, соответствующий данному относительному давлению p / p_s , находят по уравнению (11.1). Так как при заполнении пор капиллярной конденсации предшествует адсорбция, то истинное значение радиуса пор равно сумме радиуса мениска при полном смачивании и толщины адсорбционного слоя $t_{адс}$

$$r = r_э + t_{адс} .$$

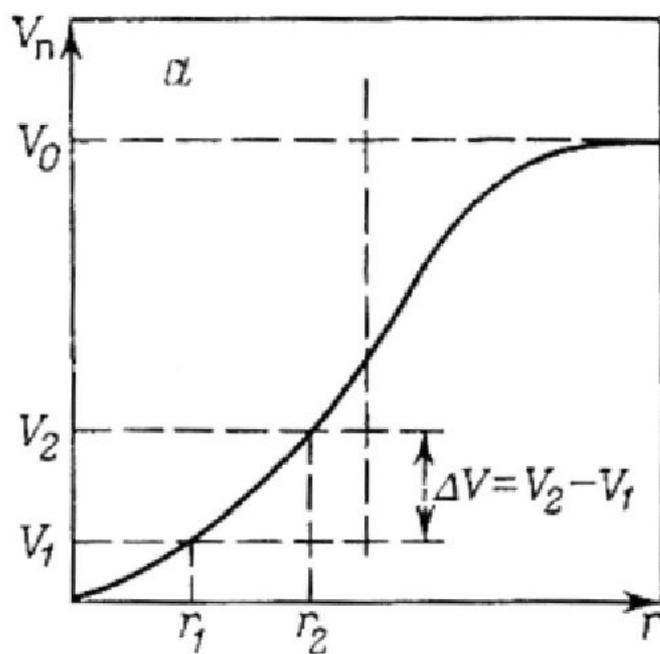
Толщину адсорбционного слоя $t_{адс}$ обычно определяют в отдельном эксперименте на непористом адсорбенте той же природы (то есть при отсутствии капиллярной конденсации):

$$t_{адс} = A_{нп} \cdot V_M / S_{уд} ,$$

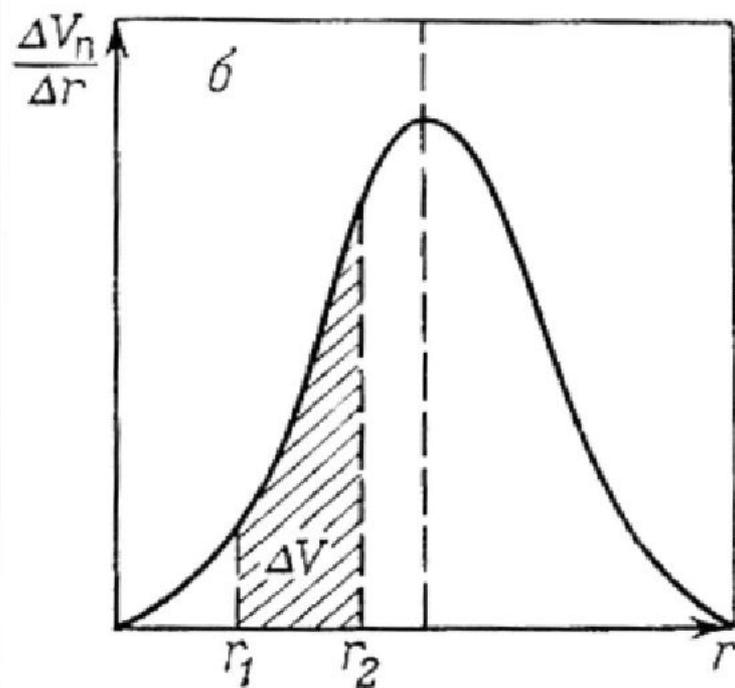
где $A_{нп}$ - величина адсорбции на непористом адсорбенте при соответствующем давлении.

Кривые распределения пор по размерам

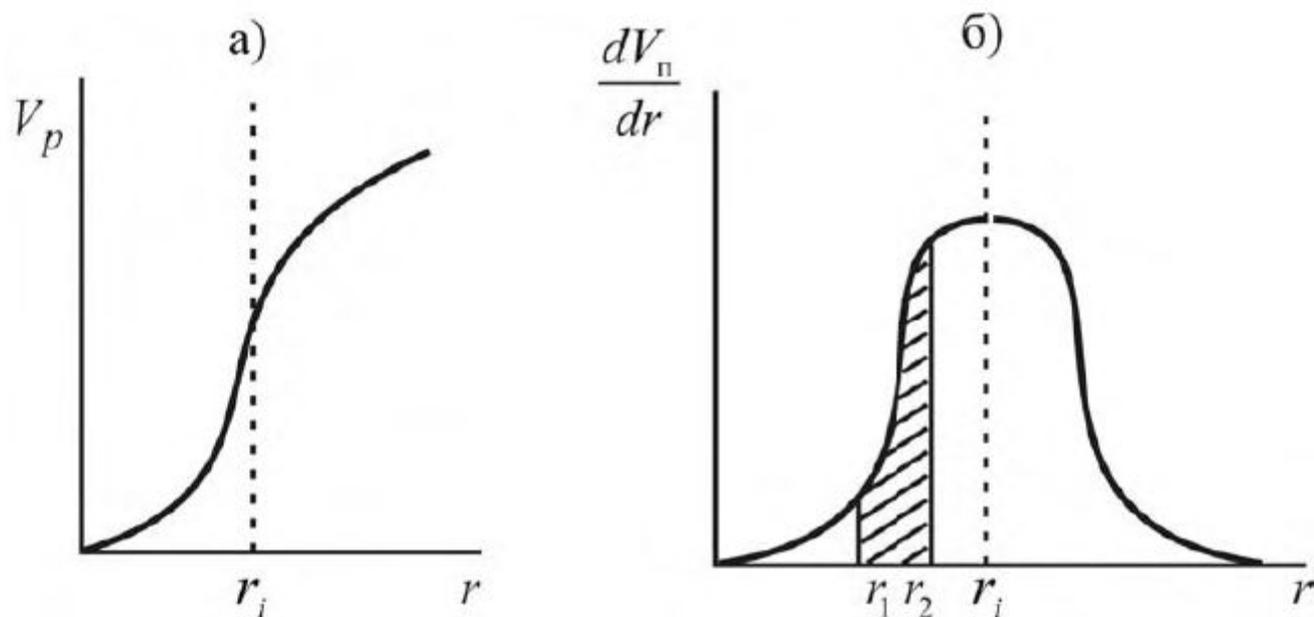
Интегральная кривая



Дифференциальная кривая



Зная объем заполненных пор при данном давлении V_{II} и соответствующие значения радиусов, строят интегральную кривую распределения объема пор $V_{II} = f(r)$ (рис. а). Затем с помощью графического дифференцирования строится дифференциальная кривая распределения (рис. б).



Интегральная (а) и дифференциальная (б)
кривые распределения

10. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ АДСОРБЦИИ И ТЕОРИЯ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР

Практически одновременно с работами Ленгмюра венгерский физико-химик Поляни предложил совершенно оригинальную модель адсорбции газа на твердом адсорбенте. Согласно этой модели над поверхностью твердого тела существует потенциальное поле, убывающее с удалением от поверхности. Если над поверхностью находится газ, то его молекулы притягиваются к поверхности. По мере приближения к поверхности благодаря влиянию этого поля концентрация газа возрастает. Если температура ниже критической температуры адсорбтива, то на каком-то расстоянии от поверхности давление газа станет равным давлению насыщенного пара p_s и газ будет конденсироваться в жидкость. Этот процесс и является процессом адсорбции. Таким образом, адсорбционные силы совершают обратимое изотермическое сжатие газа от давления p (вдали от поверхности, где адсорбционными силами можно пренебречь) до p_s непосредственно над слоем сжиженного газа, то есть адсорбционной пленки.

ПОЛЯНИ (Polanyi), Майкл

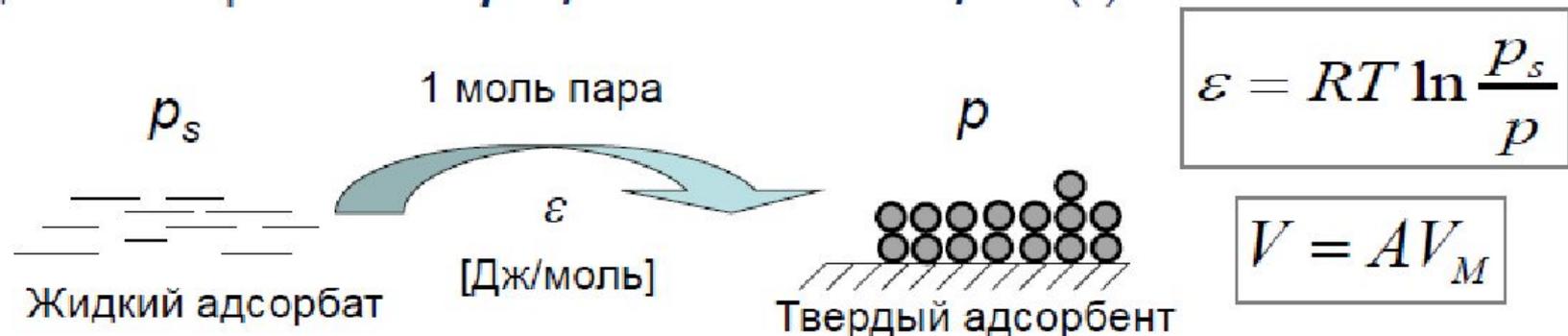
12 марта 1891 г. – 22 февраля 1976 г.



Майкл Поляни (Полани) – венгерско-английский физикохимик. Родился в Будапеште; окончил Будапештский университет в 1913 г. со степенью доктора медицины. Изучал химию в Высшей технической школе в Карлсруэ. В 1914-1915 гг. – врач в австро-венгерской армии. С 1919 г. работал в Будапештском университете, в 1920-1933 гг. – в Институте физической химии кайзера Вильгельма в Берлине. В 1933-1958 гг. – профессор физики (до 1948) и общественных наук в Манчестерском университете; в 1959-1961 гг. – в Оксфордском университете. В 1962 г. жил в США; в 1962-1963 гг. работал в Исследовательском центре в Пало-Альто (штат Калифорния), в 1964 г. – профессор теологии в университете Дюка в Дурхеме (штат Северная Каролина), в 1965-1966 гг. – в Уэслеянском университете в Миддлтауне (штат Коннектикут). Сын М. Поляни Джон Чарльз Поляни – лауреат Нобелевской премии по химии 1986 г.

Потенциальная теория Майкла Поляни (1915)

Теория предложена для описания полимолекулярной адсорбции. В соответствии с этой теорией, адсорбат на поверхности адсорбента рассматривается как жидкость, находящаяся в поле действия молекулярных сил адсорбента. За меру интенсивности адсорбционного взаимодействия принят **адсорбционный потенциал** (ε).



Адсорбционный потенциал представляет собой работу переноса 1 моля пара адсорбата, находящегося в равновесии с чистым жидким адсорбатом в отсутствие адсорбента (**давление p_s**), в равновесную с адсорбентом паровую фазу (**давление p**).

Адсорбционный потенциал является функцией адсорбционного объема V как меры расстояния от поверхности адсорбента до адсорбированных молекул.

Основные положения теории Поляни:

1. Адсорбция вызвана чисто физическими силами.
2. Поверхность адсорбента однородна (нет активных центров); адсорбционные силы образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента.
3. Адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбата. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объём, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбата.
4. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция
5. Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не меняется.

За меру интенсивности адсорбционного взаимодействия принят *адсорбционный потенциал* ε , равный работе переноса 1 моля газа от равновесного давления p в объемной фазе вдали от поверхности в область поверхностного слоя с давлением насыщенного пара p_s :

$$\varepsilon = R T \ln (p_s / p)$$

Этому значению адсорбционного потенциала соответствует величина адсорбции A , равная произведению объема адсорбционной пленки V на плотность жидкости ρ :

$$A = V \cdot \rho \quad .$$

С ростом давления p адсорбция A будет расти и при $p \rightarrow p_s$ достигнет максимального значения A_0 (то есть относительное заполнение поверхности $\theta = A / A_0$ достигнет единицы). Зависимость адсорбционного потенциала ε от заполнения θ можно проиллюстрировать рис. 10.1.

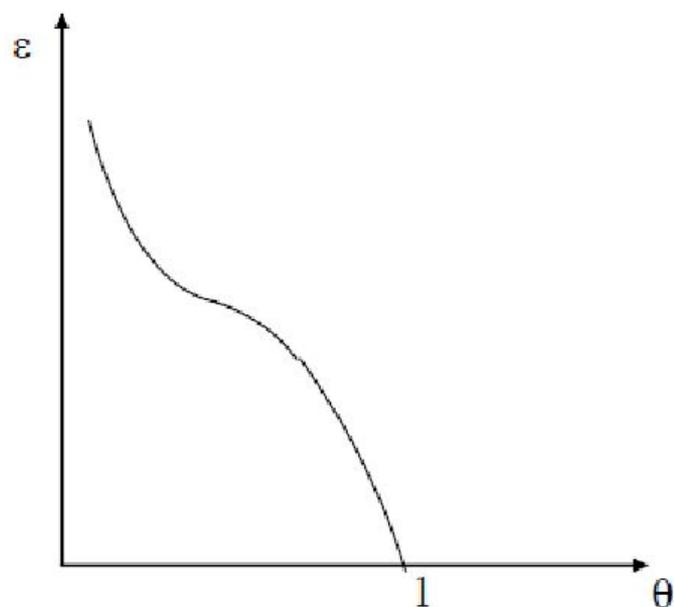
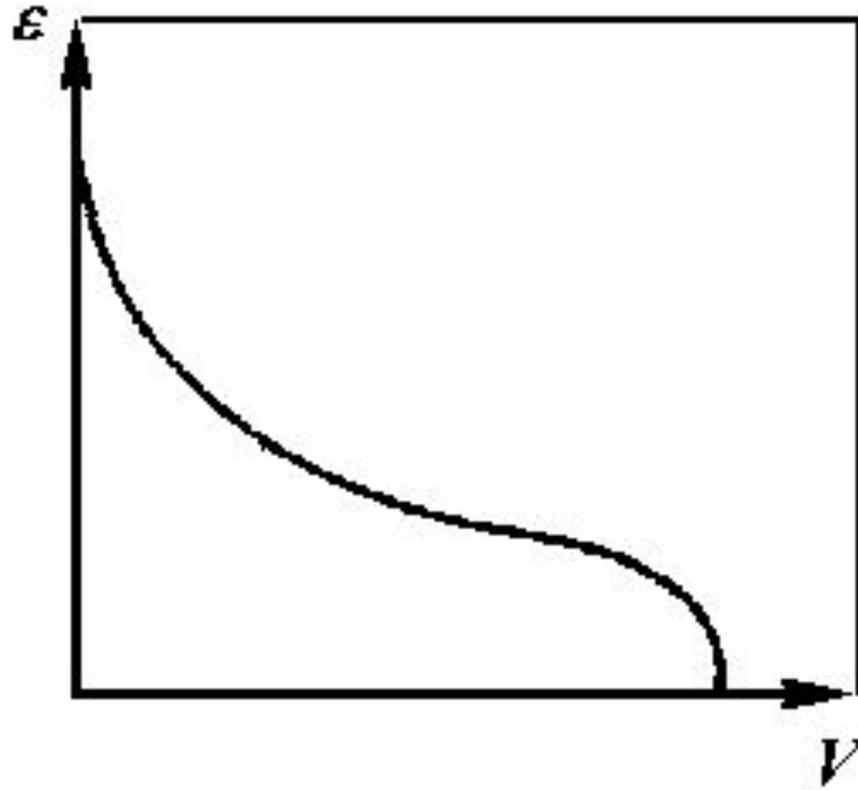


Рис. 10.1. Зависимость адсорбционного потенциала от заполнения

В теории Поляни рассматривается нелокализованная физическая адсорбция за счет сил Ван-дер-Ваальса, то есть принимается, что в адсорбционном пространстве действуют только дисперсионные силы. Эти силы аддитивны, поэтому в ходе заполнения поверхности адсорбента характер взаимодействия между молекулами адсорбата не изменяется, а лишь увеличивается его плотность. Кроме того, дисперсионные силы не зависят от температуры, и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется. Это не противоречит тому, что с повышением температуры адсорбция уменьшается – снижение адсорбции вызывается не уменьшением дисперсионных сил, а увеличением в резуль-

тате нагревания интенсивности теплового движения адсорбированных молекул, что приводит к увеличению десорбции. Поэтому при одном и том же значении адсорбционного потенциала ε степень заполнения θ будет иметь постоянное значение. Другими словами кривая $\varepsilon = f(\theta)$ - Поляни назвал ее характеристической кривой - *не зависит от температуры*. Характеристическую кривую легко построить, исходя из экспериментально полученной изотермы адсорбции. Каждая точка изотермы соответствует определенным значениям A и p/p_s , которые позволяют получить соответствующие значения ε и θ . Таким образом, хотя Поляни и не получил изотермы адсорбции, он успешно разрешил одну из важнейших практических задач - нахождение изотермы адсорбции данного вещества на данном адсорбенте при любой температуре, если известна эта изотерма при какой-нибудь одной температуре.



Потенциальная характеристическая кривая адсорбции

Концепция Поляни вызывает ряд возражений, главным из которых является следующее : в каждой тонкой поре адсорбента может находиться лишь несколько молекул адсорбата. Приписывать этим нескольким молекулам свойства нормальной жидкой фазы (например, плотность, давление насыщенного пара) совершенно некорректно.

В середине 30-х годов на основании теории Поляни Дубининым была создана *теория объемного заполнения микропор*. Дубинин постулировал, что его теория относится только к самым тонкопористым адсорбентам (например, к активным углям) с размерами пор не более 2 - 3 нм (такие поры были названы микропорами). В случае дисперсионной природы адсорбционных сил весь объем таких пор заполнен адсорбционным полем. При этом поля, создаваемые противоположными стенками пор при перекрывании усиливают друг друга. Поэтому адсорбция в таких порах реализуется не за счет последовательного образования адсорбционных слоев, а происходит заполнение всего объема микропор.

Совершенно другой физический смысл приписывается величине, которую Поляни назвал адсорбционным потенциалом.

Для расчета термодинамических свойств адсорбента выбирается стандартное состояние (точка отсчета). За такое состояние принимается нормальная жидкая фаза, химический потенциал которой равен $\mu_{ст} = \mu_o(T) + RT \ln p$. Разность химических потенциалов (то есть обратимая изотермическая работа перехода 1 моль из стандартного состояния в данное) равна:

$$W = \mu_{ст} - \mu_{адс} = RT \ln (p_s / p).$$

Таким образом, характеристическая кривая Поляни предстает как зависимость $\Delta \mu$ (а не ε) от θ . Эта кривая *позволяет делать пересчет изотерм адсорбции с одной температуры на другую.*

Известно, что дисперсионные силы пропорциональны поляризуемости молекул. Следовательно, ординаты любой точки характеристической кривой для двух разных адсорбатов будут относиться друг другу как поляризуемость их молекул. Обозначим это отношение поляризуемостей через β ; его называют коэффициентом аффинности. Тогда, если мы имеем изотерму какого-нибудь вещества на определенном адсорбенте, то умножением его характеристической кривой на коэффициент аффинности можно построить характеристическую кривую для второго адсорбата (на том же адсорбенте). Поскольку характеристические кривые зависят от температуры, то возможен пересчет изотермы адсорбции на любую другую температуру.

Считая адсорбционное поле внутри пор неоднородным и вводя функцию распределения адсорбционного объема по значениям адсорбции A , Дубинин получил уравнение изотермы адсорбции:

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

где E - константа, называемая характеристической энергией адсорбции; n - константа, для активных углей обычно равная 2, для цеолитов - 3. Построение прямой в координатах $\ln A - \ln [(p_s/p)]^n$ дает возможность вычислить эти константы. Кроме того, величина максимальной адсорбции $A_0 = V_0 \rho$, где V_0 - объем микропор, а ρ - плотность жидкости. Таким образом, определив из одной изотермы одного адсорбата на данном адсорбенте величины V_0 и E , можно по уравнению (10.4) вычислить адсорбцию для другого адсорбата при любых давлении и температуре.