

Лекция 4. Экспериментальные методы измерения изотерм адсорбции

- Рассмотрены определения и методы измерения *изотерм*, *изобар* и *изостер* адсорбции, взаимосвязь между ними, некоторые особенности адсорбции из растворов, теплоты адсорбции

Экспериментальные методы измерения изотерм адсорбции

Величина адсорбции $a = f(P, T, \Sigma \xi_i)$, где P - давление (или концентрация) адсорбтива G ; T - температура, ξ_i - другие характеристики G и H (природа поверхности, текстура и др.).

Величину адсорбции a обычно относят к единице массы адсорбента и выражают как мМоль/г, нсм³газа/г, см³ж/г, мг/г и т.д.

Используют также a мкмоль/м² поверхности и т.д.

Изотермы, изобары и изостеры адсорбции

при ξ_i - Const $a = f(P, T)$

Изотерма адсорбции – зависимость $a = a(P)$ при $T = \text{const}$;

Изобара адсорбции – зависимость $a = a(T)$ при $P = \text{const}$;

Изостера адсорбции – зависимость $P = P(T)$ при $a = \text{const}$;

Изотермы адсорбции CO_2 и N_2 на цеолите 13X

CO_2

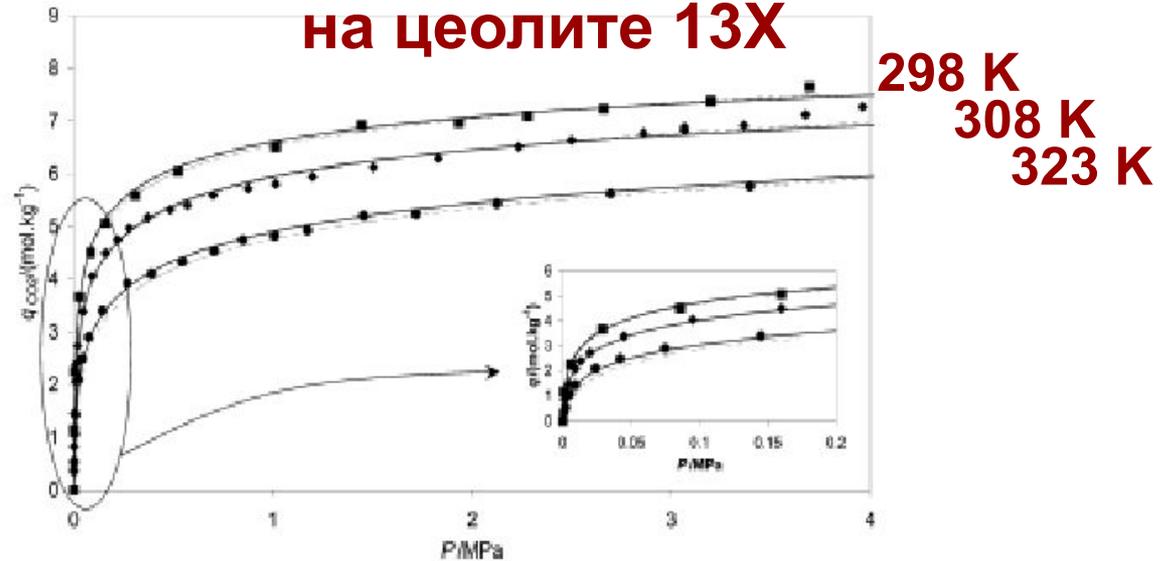


Figure 5. Carbon dioxide adsorption equilibrium on zeolite 13X. ■, $T = 298 \text{ K}$; ◆, $T = 308 \text{ K}$; ●, $T = 323 \text{ K}$; solid lines, Toth model; dotted lines, multisite Langmuir.

N_2

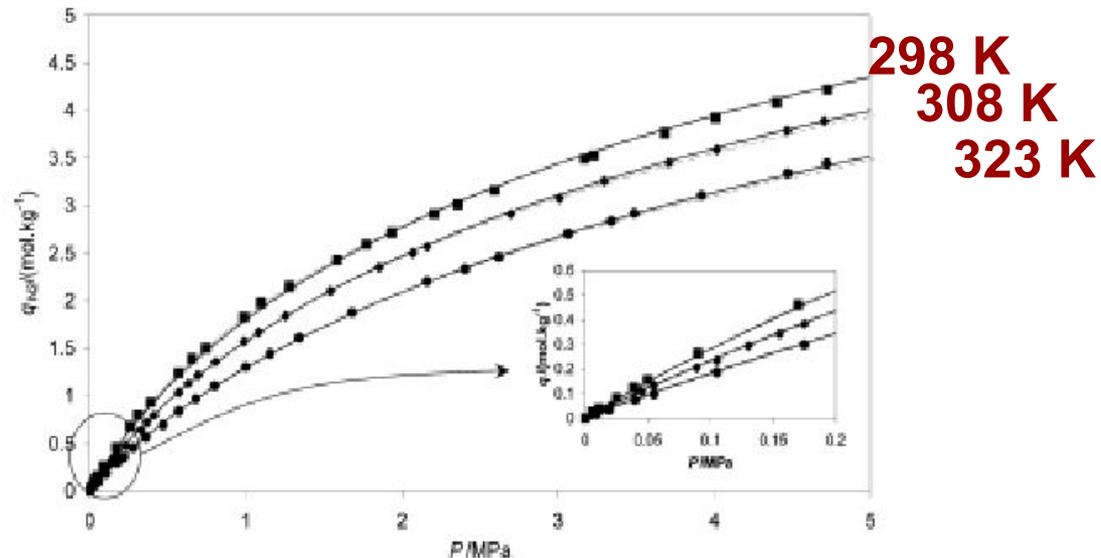
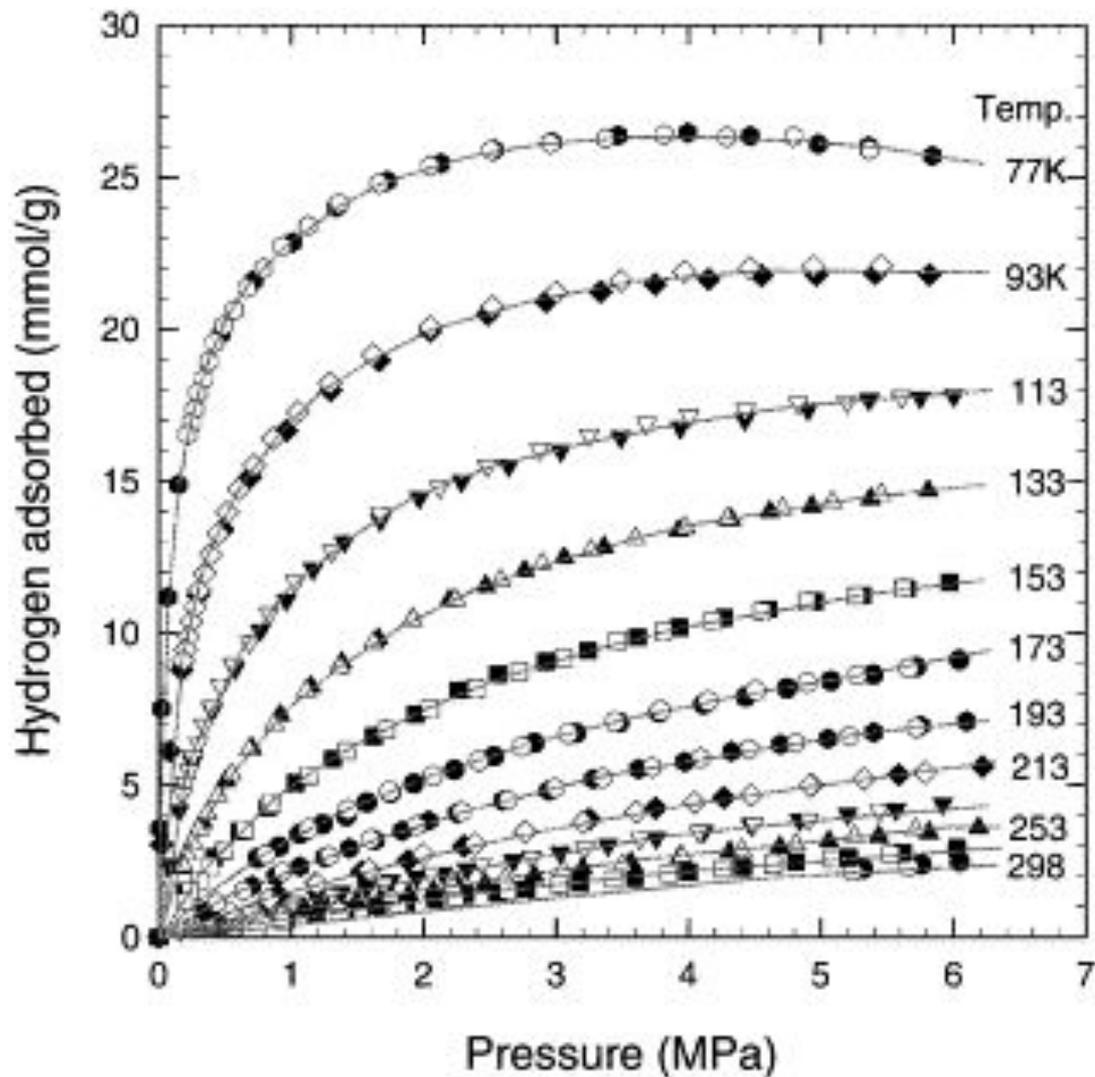


Figure 6. Nitrogen adsorption equilibrium on zeolite 13X. ■, $T = 298 \text{ K}$; ◆, $T = 308 \text{ K}$; ●, $T = 323 \text{ K}$; solid lines, Toth model; dotted lines, multisite Langmuir.

Изотермы адсорбции H_2 на микропористом углеродном адсорбенте АХ 21



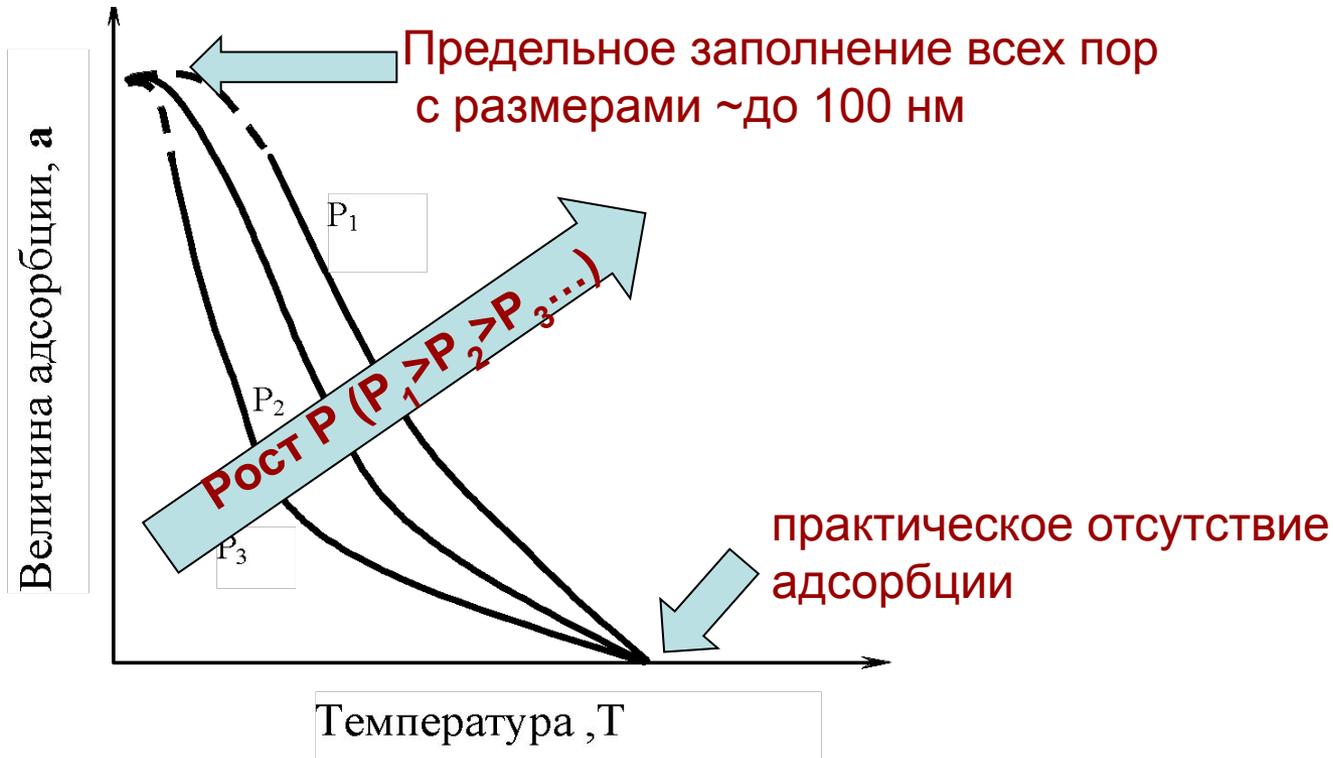
Изотерма адсорбции- зависимость a от P при $T=Const$

- Типовые изотермы адсорбции по классификации IUPAC



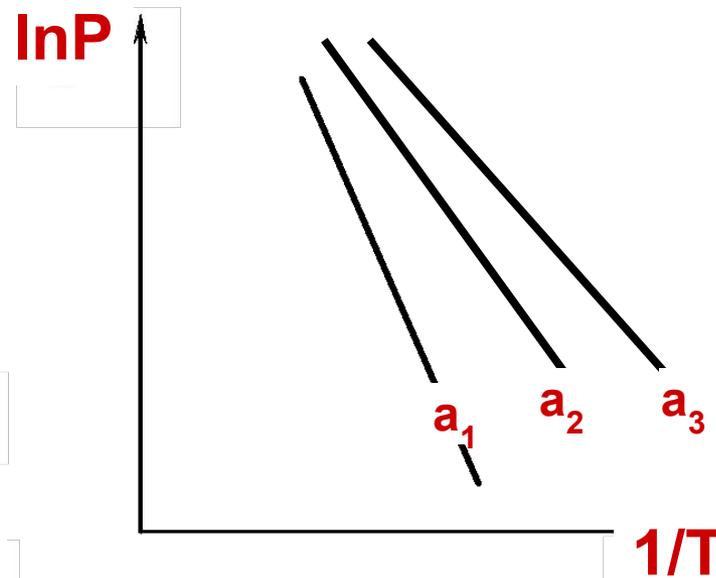
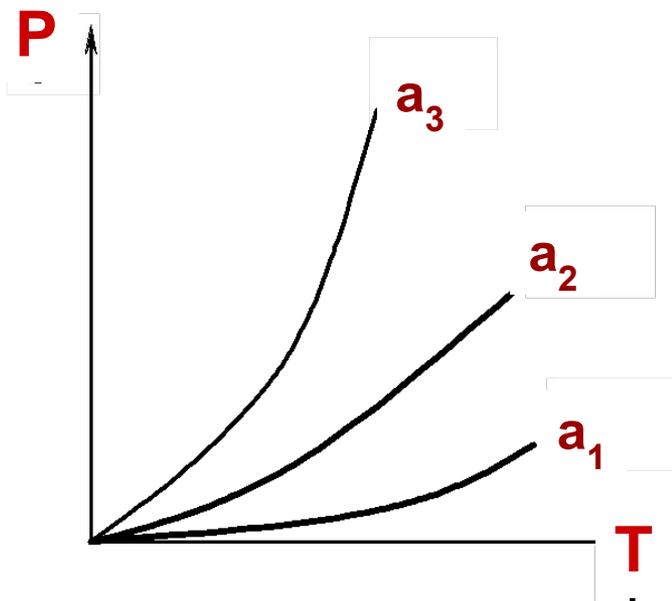
Относительное давление P/P_0

Изобара адсорбции- зависимость а от Т при P = Const



Изостера адсорбции – зависимость P от T при $a = \text{Const}$

$$a_3 > a_2 > a_1$$

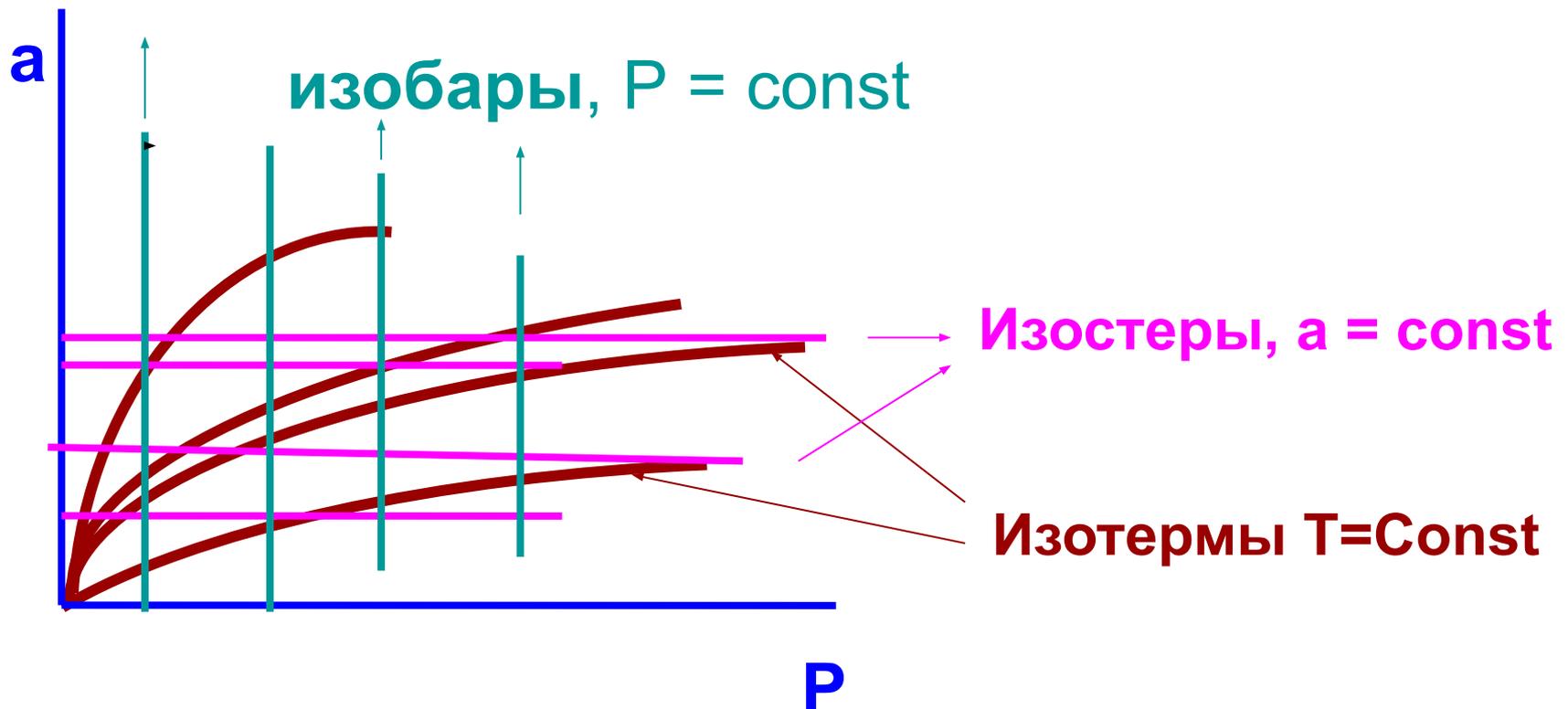


Из наклона графика изостеры в координатах Клаузиуса-Клайперона ($\ln P$ от $1/T$) - изостерическая теплота адсорбции

$$q = - R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_a$$

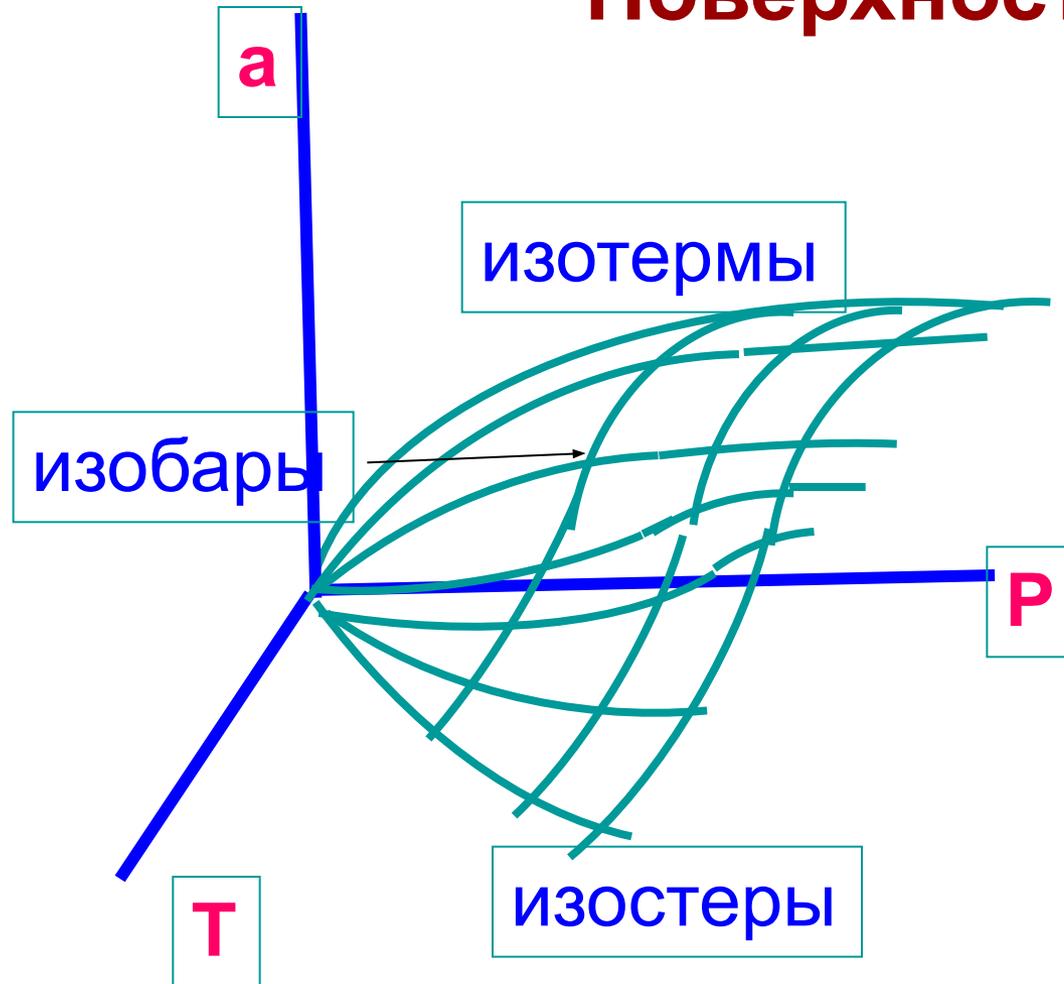
Построение изобар и изостер по изотермам адсорбции

Обычно на практике измеряют **изотермы** адсорбции при разных T , по которым рассчитывают **изобары** и **изостеры**



Связь изотерм, изостер и изобар

Поверхность (a, P, T)



Связь изотерм, изостер и изобар

Принимая, что при $\xi_i = \text{Const}$ зависимость $a(P, T)$ – непрерывная независимая функция P и T , из свойств полного дифференциала непрерывной функции следует

$$da = \left| \frac{\partial a}{\partial P} \right|_T dP + \left| \frac{\partial a}{\partial T} \right|_P dT$$

ИЛИ

$$\left| \frac{\partial a}{\partial P} \right|_T \left| \frac{\partial P}{\partial T} \right|_a \left| \frac{\partial a}{\partial T} \right|_P = -1$$

$\left| \frac{\partial a}{\partial P} \right|_T$ – производная *изотермы*;

$\left| \frac{\partial P}{\partial T} \right|_a$ – “-----” *изостеры*

$\left| \frac{\partial a}{\partial T} \right|_P$ – “-----” *изобары*

адсорбции

Равновесные величины адсорбции

- В общем случае равновесные величины адсорбции **a** могут быть измерены по:
- Изменению массы адсорбента **Δm** (гравиметрия);
- Изменению давления газа **P** при **$V = \text{Const}$** (волюметрия);
- Изменению объема газа **V** при **$P = \text{Const}$** ;
- Изменению концентрации раствора **ΔC** ;
- **Косвенные методы**, обычно требующие калибровки, - по изменению специфических свойств: электрических, магнитных, оптических, методами калориметрии, спектроскопии, ЭПР, ЯМР и т.д.

Необходимые условия для корректного измерения адсорбции газов и паров

Измерения адсорбции проводятся после:

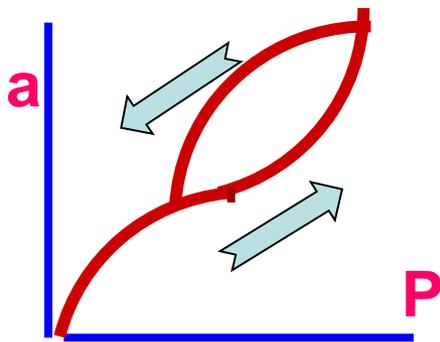
- очистки системы от посторонних газов (вакуумная откачка, продувка инертным газом, и т.п.);
- тренировки образца при заданных T и минимальном остаточном (парциальном) давлении адсорбируемых компонентов P (менее 10^{-2} мм Hg)
- калибровки (в волюметрическом методе) свободного объема измерительной ампулы по He при комнатной температуре (принимается, что He в этих условиях не адсорбируется).

Стандартные измерения для определения текстурных характеристик обычно основаны на адсорбции N_2 при 77К.

изотерма адсорбции

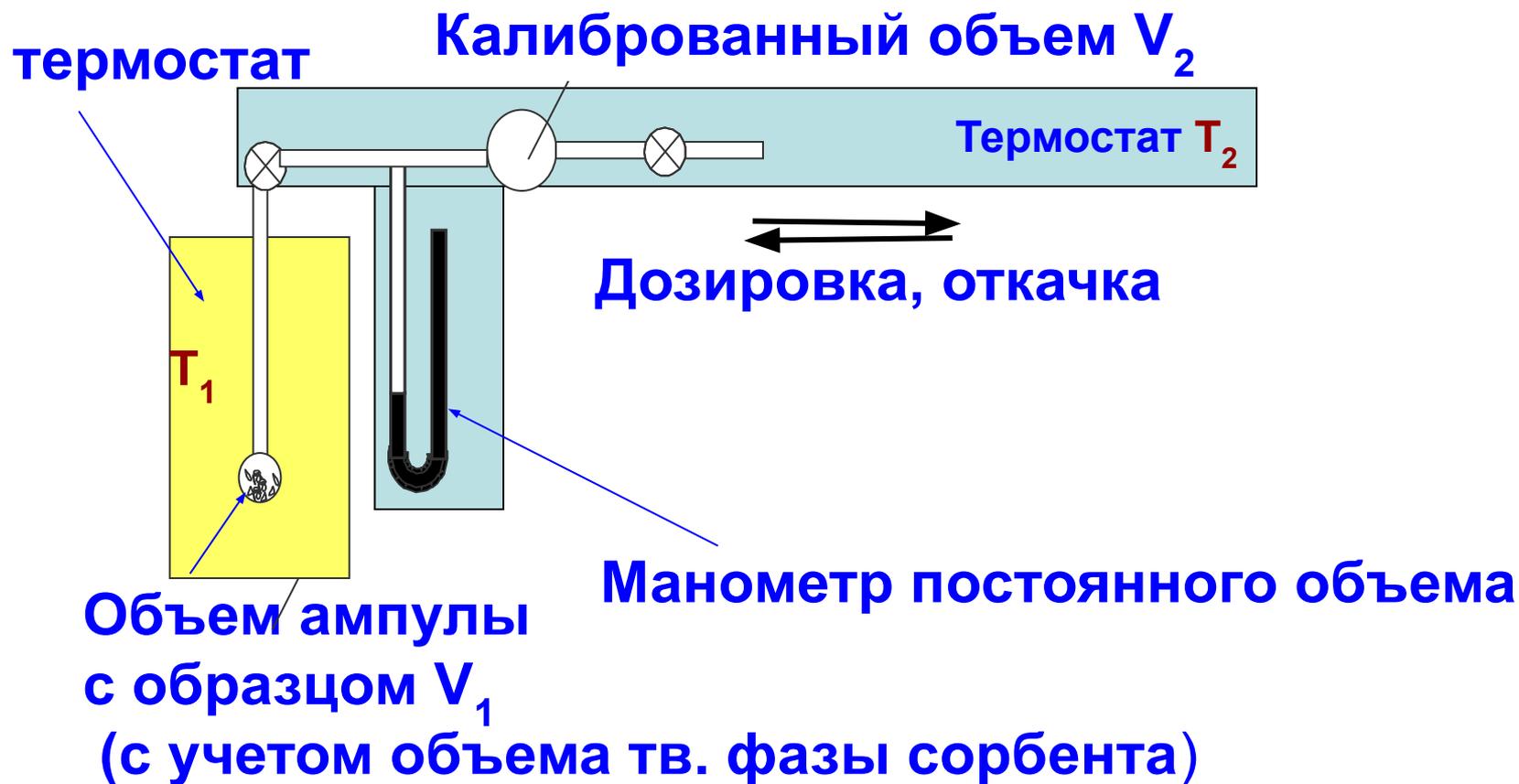
Адсорбционная ветвь изотермы измеряется путем последовательного напуска порций адсорбтива с возрастающим давлением P .

- Десорбционная ветвь изотермы – путем снижения давления P в измерительной ампуле с отводом газа



Объемный (волюмометрический) метод измерения адсорбции газов и паров

- Принципиальная схема



Объемный (волюмометрический) метод измерения адсорбции

- Расчеты адсорбции - через изменение числа молей адсорбтива в объеме
- $\Delta m = (P_1 - P_2)V_a / RT$

Начальное
давление до
дозировки

Равновесное
давление после
дозировки

Измеритель-
ный объем

с учетом «холодного» T_1 и «теплого» T_2 объемов ампулы

ASAP-2020 Micromeritics



ASAP-2420 Micromeritics



Теплота адсорбции q

Дает прямую информацию об энергии связи и природе адсорбционного взаимодействия, отражает энергетическую сторону адсорбции, интенсивность межмолекулярных взаимодействий **G/H**.

Используется два основных экспериментальных метода определения дифференциальных теплот адсорбции:

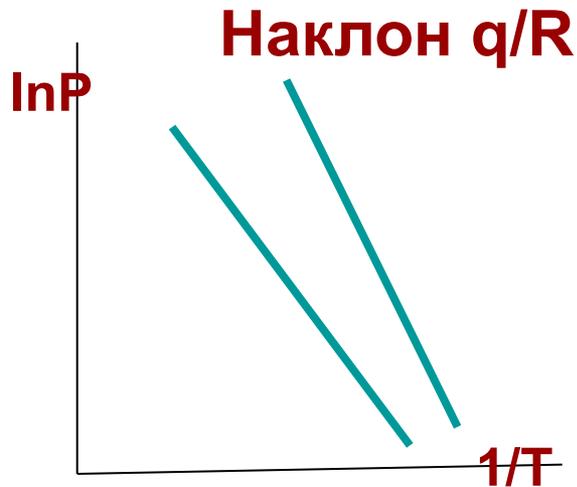
–из изостер адсорбции с расчетом изостерических теплот $q_{ст}$

- прямые измерения $q_{кал}$ на калориметре при введении малых порций адсорбата

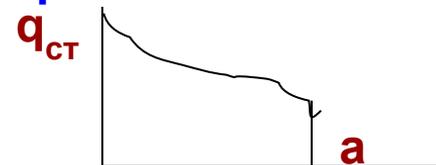
Изостерическая теплота адсорбции $q_{ст}$

Из общих уравнений т/д поверхностных явлений следует применимость уравнения Клаузиуса-Клайперона при условии $a = \text{Const}$

$$q_{ст} = RT^2(\partial \ln P / \partial T)_a = -R(\partial \ln P / \partial (1/T))_a$$



По физическому смыслу $q_{ст}$ соответствует **дифференциальной теплоте**, которая выделяется при бесконечно малом приращении адсорбции при $T = \text{Const}$ и заполнении $a = \text{Const}$. Интегральная теплота q



Теплота адсорбции q

Дифференциальная теплота адсорбции $q_{\text{кал}}$, измеряемая на калориметре при введении малых порций адсорбата, определяется как

$$\bullet q_{\text{кал}} = -\Delta F = RT^2(\partial \ln P / \partial T)_a - RT = q_{\text{ст}} - RT$$

Из общих т/д соотношений также следует

$$- \partial \Delta U_s / \partial a = RT^2(\partial \ln P / \partial T)_a - RT^2 (d \ln P_0 / dT)$$

$q_{\text{ст}}$

Теплота испарения чистого
(конденсации) адсорбата q_L

$$\text{T.e. } q_{\text{ст}} - q_L = - \partial \Delta U_s / \partial a \text{ при } a = \text{const}$$

«чистая» теплота адсорбции

Теплоты адсорбции паров на ГС

