

## №11-СӨЖ

### Адсорбциялық тепе – теңдіктер.

Адсорбция шамасы адсорбент бетінің табиғатына, адсорбат табиғатына және концентрациясына (қысымына) температураға жыне т.б. байланысты. Берілген температурадағы адсорбцияның адсорцияланатын заттың көлемдік фазадағы концентрациясына тәуелділігі адсорбция изотермасы деп аталады.

Шексіз сұйытылған ерітінділердің немесе газдар қоспасынан адсорбция Генри заңына бағынады:

$$A = K_r \cdot c \quad \text{немесе} \quad A = K'_r \cdot p$$

мұндағы:  $K_r$  және  $K'_r$  – Генри тұрақтылары;  $C$  – көлемдік фазадағы адсорбат концентрациясы;  $p$  – адсорбаттың буының қысымы.

Жоғарылау концентрациялардағы және тегіс беттегі дарамолекулалық адсорбция изотермасының аналитикалық өрнегі Ленгмюр изотермасының теңдеуі болып табылады:

$$A = A_\infty \frac{K_c}{1 + K_c} \quad \text{немесе} \quad A = A_\infty \frac{K'_p}{1 + K'_p}$$

мұндағы:  $A_\infty$  – шектік дарамолекулалық адсорбция – дара қабат сыйымдылығы;  $K$  және  $K'$  – адсорбциялық тепе – теңдік константалары, адсорбция энергиясын сипаттайды.

Будың жоғары қысымдарында адсорбция изотермасы Ленгмюрдің біріктірілген теориясының жалпы теңдеуімен – БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер) көпмолекулалық адсорбция теңдеуімен өрнектеледі:

$$A = \frac{A_\infty C \cdot \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_s}\right]}$$

мұндағы:  $C$  – конденсирленген адсорбаттың адсорбент бетімен әрекеттесу энергиясын сипаттайтын тұрақты;  $p_s$  – адсорбаттың қаныққан буының қысымы.

Ленгмюр және БЭТ теңдеулері адсорбент, катализатордың және т.б. дисперстік жүйелердің меншіктік бетін анықтауда кең қолданылады.

Меншікті беттің  $S_M$  дарақабат сыйымдылығымен байланысты:

$$S_M = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0$$

мұндағы:  $N_A$  – Авогадро саны;  $S_0$  – қаныққан адсорбциялық қабатта адсорбаттың бір молекуласы алатын ауданы.

Өтпелі кеуектері бар қатты денелердегі (мезокеукті адсорбенттер) адсорбцияны сипеттау үшін Кельвиннің капиллярлық конденсация теңдеуін қолданады. Оның көмегімен кеуектердің өлшемін анықтауға болады. Егер денеде негізінен микрокеуектер болса, онда микрокеуектердің көлемдік толтырылу теориясының теңдеуі қолданылады:

$$\ln V = \ln V_0 - \frac{R^n T^n}{\beta^n E^n} \left[ \ln \frac{p_s}{p} \right]^n$$

мұндағы:  $V$  – берілген қысымда толтырылған кеуектер көлемі;  $V_0$  – адсорбенттегі кеуектердің жалпы көлемі;  $\beta$  – адсорбат табиғатын сипаттайтын аффин коэффициенті;  $E$  – адсорбцияның сипаттамалық энергиясы;  $n - 1$  – ден  $b - 6$  – ға дейінгі бүтін сандар болатын дәреже көрсеткіші.

Адсорбцияның энергетикалық параметрлерін ( $\Delta H, \Delta S, \Delta G$ ) әдетте адсорбцияның температуралық тәуелділіктерінен есептейді. Мысалы, Клайперон – Клаузиус немесе Вент – Гофф теңдеулерінен келесі изотераны ( $A = const$ ) алуға болады:

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT} + const$$

мұндағы:  $\Delta H$  – адсорбция кезінде энтальпия өзгерісі.

Осы теңдеудің координаталарында тұрғызылған тәжірибелік тәуелділік бойынша (қисаю бұрышының тангенсі бойынша) (берілген  $A - da$ ) берілген толтырылу дәріжесіндегі адсорбция энтальпиясының дифференциалдық мольдік шамаларын анықтауға болады.

Адсорбцияның стандарттық Гиббс энергиясы  $\Delta G$  адсорбция тепе – теңдік константасымен  $K$  келесі қатынас арқылы байланысады:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Стандарттық энтальпия мен Гиббс энергияларын біле отырып, адсорбция энтропиясын оңай есептеуге болады.

БАЗ – дың адсорбциялық қабілеті жоғары болады, олар үшін  $A \cong \Gamma$ . Сондықтан БАЗ – ға қатысты Гиббс және Генри теңдеуін шешуге болады. ерітіндіде БАЗ – ң төменгі концентрациядағы  $\sigma - n$  сызықтық изотермасын береді:

$$\sigma = \sigma_0 - K_f RTc$$

мұндағы:  $\sigma_0$  – еріткіштің беттік керілуі.

$$\sigma - \sigma_0 = \pi - \text{беттік (екі өлшемді) қысым десек, } \pi S_M = RT$$

мұндағы:  $S_M - 1$  моль БАЗ таралған бет.

Гиббс және Ленгмюр теңдеуін бірге шешу Шишковский теңдеуін береді:

$$\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(1 + K_c)$$

Екі өлшемді газ теңдеуі бұл жағдайда:  $\pi(S_M - S_{M,0}) = RT$

### Есептерді шығару үлгілері.

Мысал №1. 75К температурада азоттың  $TiO_2$  (рутил) бетіндегі адсорбциясының тәжірибелік нәтижелері төмендегідей:

$p \cdot 10^{-2}, Pa$	60,94	116,41	169,84	218,65	272,25
$A, \text{ моль/кг}$	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

БЭТ сызықтық теңдеуіне сәйкес сызбанұсқа тұрғызыңыз.  $A_\infty$  және  $C$  константаларын табыңыз. Адсорбенттің меншікті бетін есептеңіз. Берілген температурадағы азоттың қаныққан буының қысымы  $p_s = 78,3 \cdot 10^3 Pa$ , азоттың бір молекуласының ауданы  $S_0 = 0,16 \text{ нм}^2$ .

Шығарылуы: БЭТ теңдеуінің сызықтық түрі:

$$\frac{\frac{p}{P_s}}{A\left(1-\frac{p}{P_s}\right)} = \frac{1}{A_\infty \cdot C} + \frac{C-1}{A_\infty \cdot C} \cdot \frac{p}{P_s}$$

Әуелі  $\frac{p}{P_s}$  және  $\frac{\frac{p}{P_s}}{A\left(1-\frac{p}{P_s}\right)}$  мәндерін есептейміз:

p/ps	0,078	0,149	0,217	0,279	0,348
(p/ps)/[ A(1-p/ps)]	0,219	0,420	0,593	0,756	0,941

Осы нәтижелер бойынша БЭТ теңдеуі координаталарында сызбанұсқа тұрғызады. Одан табамыз:

$$a = \frac{1}{A_\infty \cdot C} = 0,027 \quad \text{tg} \alpha = \frac{C-1}{A_\infty \cdot C}$$

Бұдан  $A_\infty = 37,9 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ ,  $C=97,7$ . адсорбенттің меншікті бетін есептейміз:

$$S_M = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0 = 37,9 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20} = 36,51 \cdot 10^3 \frac{\text{м}}{\text{кг}}$$

**Мысал №2.** 293К – де бензол буларының капиллярлық конденсациялануының тәжірибелік мәліметтерін пайдаланып, капиллярлы конденсация қисығын және актилендірілген көмір үшін кеуектердің интегралдық таралу қисығын тұрғызыңыз.

$p \cdot 10^{-2}, \text{Па}$	19,8	29,9	39,8	59,6	79,7	89,4	98,3
A, моль/кг							
Адсорбция	4,5	5,4	6,5	10,2	14,4	17,0	20,0
Десорбция	4,5	6,0	9,0	13,9	17,5	19,0	20,0

Осы температураа бензол үшін мольдік көлем  $V_M = 89 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ , беттік керілу

$$\sigma = 28,9 \frac{\text{МДж}}{\text{м}} \quad \text{қаныққан бу қысымы } p_s = 99,3 \cdot 10^3 \text{ Па}.$$

**Шығарылуы:** Кеуектердің өлшем бойынша таралуының интегралдық қисығын есептеу үшін десорбция қисығын тұрғызамыз. Кеуектердің өлшемін Кельвин теңдеуі бойынша есептеуіміз:

$$r = \frac{2\sigma \cdot V_M}{RT \ln \frac{p_s}{p}}$$

Адсорбаттың берілген тепе – теңдік қысымында толтырылған адсорбент кеуектерінің адсорбенттің масса бірлігіндегі көлемі  $V_{II}$  келесі қатынастан табылады:

$$V_{II} = A \cdot V_{II}$$

Есептеулер нәтижелері:

p/ps	5,01	3,32	2,49	1,67	1,25	1,11	1,01
Ln(p/ps)	1,61	1,20	0,91	0,51	0,22	0,10	0,01
r, нм	1,31	1,76	2,32	4,14	9,59	21,1	211,1
$V_{II} \cdot 10^5 \text{ м}^3/\text{кг}$	4,01	5,34	8,01	12,4	15,6	16,9	17,8
$V_{II} / V_{II, \text{макс}}, \%$	22,5	30,0	45,0	69,7	87,6	94,9	100

Интегралдық қисық тұрғызамыз. Коррдинаталары:  $\frac{V_{II}}{V_{II, max}} \sim r$

**Мысал №3.** Графиттелген көмір бетінде этанның адсорбциясының (толтырылу дәрежесі  $\theta = 1$ ) изотермалық жылуын келесі берілгендер бойынша есептеңіз:

$p \cdot 10^{-2}, Pa$	251,2	89,9	33,1	12,6
T, K	200	182	166	154

**Шығарылуы:** Адсорбцияның дифференциалдық (изотермалық) жылуын есептеу үшін

$$\ln p = -\frac{q}{RT} + C_1$$

теңдеуін пайдаланамыз. Мұндағы:  $q$  – адсорбцияның изотерикалық жылуы;  $C_1$  – интегралдау тұрақтысы.

$\ln p$  және  $\frac{1}{T}$  мәндерін есептейміз:

$\ln p$	5,52	4,5	3,50	2,53
1/T	5,00	5,49	6,02	6,49

Сызбанұсқа тұрғызамыз.  $\ln p \sim \frac{1}{T}$  және түзудің қисаю бұрышының тангенсін анықтауымыз:

$$tg = -\frac{q}{k} q = -tg \alpha \cdot k = 2,01 \cdot 10^3 \cdot 8,31 = 16,7 \cdot 10^3 \frac{Дж}{моль}$$

**Мысал №4:** Суда еріген БАЗ – ң сынап – су бетінде адсорбциясы Ленгмюр теңдеуіне бағынады. БАЗ концентрациясы 0,2 моль/л болғанда беттің толтырылу дәрежесі  $\theta = 0,5$ , 298 К – де

**Шығарылуы:** Шишковский теңдеуі бойынша ( $\sigma \sim C_{БАЗ}$ ):

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + K_C)$$

Ленгмюр теңдеуінен:  $K$  табамыз.

$$\theta = \frac{K_C}{1 + K_C} K = \frac{\theta}{C(1 - \theta)} = \frac{0,5}{0,2 \cdot 0,5} = 5 \frac{л}{моль}$$

$$A_{\infty} = \frac{I}{S_0 \cdot N_A} = \frac{I}{20 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 8,3 \cdot 10^{-6} \frac{моль}{м^2}$$

$$\sigma = 0,373 - 8,3 \cdot 10^{-6} \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \ln(1 + 5 \cdot 0,1) = 0,373 - 2,05 \cdot 10^{-2} \cdot \ln 1,5 = 0,365 \frac{Дж}{м^2}$$

### Есептер.

1. Азоттың төменгі температуралық адсорбция әдісімен табылған силикогельдің меншікті беті  $4,1 \cdot 10^5 \frac{м^2}{кг}$ . Силикогельдің тығыздығы  $2,2 \frac{г}{см^3}$ . Силикогель бөлшектерінің орташа диаметрін есептеңіз.

2. Бөлме температурасында макропоралы силикогельдің су буының адсорбциясының мәліметтері төмендегідей:

$p \cdot 10^{-2}, \text{Па}$	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77
A, моль/кг	4,04	6,28	9,22	11,67	13,22	14,89

Ленгмюр теңдеуін пайдаланып, силикогельдің шектік сыйымдылығын анықтаңыз.

3. Кеуексіз күйенің меншікті беті  $473,7 \cdot 10^5 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$ . 293К – де осы адсорбентте

бензолдың адсорбциясы нәтижелері бойынша тығыз дарақабат бензол молекуласының ауданын есептеңіз:

$p \cdot 10^{-2}, \text{Па}$	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
A, моль/кг	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58

Адсорбция изотермасы Ленгмюр теңдеуімен өрнектеледі.

4. БЭТ теориясын пайдаланып, бензолдың адсорбция изотермасы бойынша адсорбенттің меншікті бетін есептеңіз:

$p \cdot 10^{-2}, \text{Па}$	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27	0,36	0,46
A, моль/кг	0,348	0,483	0,624	0,724	0,805	0,928	0,13

Бензолдың молекуласының ауданы  $0,49 \text{ нм}^2$ .

5. 293К – де силикогельде метанолдың капиллярлық конденсациясының тәжірибелік нәтижелері берілген:

$p \cdot 10^{-2}, \text{Па}$	16	32	64	79	96	110	128
A, моль/кг							
Адсорбция	2,5	3,5	4,8	6,3	13,0	19,0	22,5
Десорбция	2,5	3,5	4,8	6,5	17,5	21,2	22,5

Гистерезис тұзағын және өлшем бойынша кеуектер көлемінің таралуының интегралдық қисығын тұрғызыңыз.