

Содержание

1. Термодинамика адсорбции.	2
1.1. Введение	2
1.2. Адсорбция на границах раздела флюид–флюид.	2
1.3. Адсорбция на границах раздела флюид–твёрдое тело.	6
1.4. Уравнения состояния адсорбата	10
1.5. Локализованная адсорбция	13
1.6. Адсорбция в тонких порах	15
1.7. Адсорбция из растворов	17
2. Статистические модели в адсорбции	19
2.1. Канонический ансамбль	19
2.2. Большой канонический ансамбль	20
2.3. Решёточные модели	21
2.4. Модель Ленгмюра	22
2.5. Решёточные модели со взаимодействием	23
2.6. Модель БЭТ	25

© Himer, 2004

Вопросы, замечания и комментарии можно отправлять по e-mail himer2001@mail.ru или бросать в ICQ 227457884.

1. Термодинамика адсорбции.

1.1. Введение

Определение: *адсорбцией* называется изменение концентрации вещества на поверхности раздела фаз. Необходимо различать адсорбцию и *сорбцию* (поглощение жидкостью) или *абсорбцию* (поглощение всем объёмом фазы).

Определение: *адсорбентом* называют адсорбирующее вещество, а *адсорбатом* — то вещество, которое адсорбируется.

Типы связей, возникающих при адсорбции: ван-дер-ваальсовы (взаимодействие наведённых диполей), поляризационные (ион-дипольное взаимодействие), водородные, координационные (взаимодействие донор-акцептор).

Классификация молекул в адсорбции: тип А (неполярные молекулы); тип В (электрон-донорные молекулы), тип С (молекулы, имеющие по крайней мере один положительно заряженный атом), тип D (электрон-донорные молекулы, содержащие гидроксильную группу).

Типы адсорбентов: неспецифические и неполярные (графит, полиэтилен); адсорбенты, имеющие близко расположенные положительные и отрицательные заряды; специфические адсорбенты, имеющие на поверхности только отрицательно заряженные ионы.

Методы изучения адсорбции: адсорбционные (*объёмные* или *весовые* — измерение количества адсорбированного вещества по изменению давления газа или массы образца), калориметрические (измерение теплоты адсорбции), спектроскопические, хроматографические, расчётные (теоретическое моделирование процесса адсорбции).

Описание процессов адсорбции с помощью аппарата феноменологической термодинамики может быть проведено двумя путями: *метод слоя конечной толщины* предполагает выделение вблизи поверхности раздела фаз слоя, вне которого взаимное влияние граничащих фаз можно считать пренебрежимо малым (другими словами, вне слоя каждую из фаз можно рассматривать по отдельности). В этом случае внутри слоя вводятся обычные термодинамические функции, но их значения невозможно определить из эксперимента.

Иной подход предлагает *метод избыточных величин Гиббса*, в котором вводится *система сравнения* — равновесный набор фаз, помещённых в сосуд того же объёма и разделённых неадсорбирующей границей, положение которой совпадает с реальной поверхностью раздела. Иными словами, в системе сравнения каждая фаза рассматривается индивидуально, но при тех же внешних условиях (объём, состояние равновесия), что и в реальной системе. Для произвольной величины Y *избыточное значение* вводится как

$$Y^s = Y - Y^\alpha - Y^\beta; \quad (1.1.1)$$

очевидно, что при таком определении все избыточные величины определены с точностью до выбора поверхности раздела, то есть большинство соотношений может быть выведено лишь для конкретных случаев. Заметим, что $V^s = 0$, поэтому $H^s = U^s$, $G^s = F^s$.

Обозначения: *молярное (среднемольное)* значение экстенсивной величины Y записывается как $\tilde{Y} = \frac{Y}{n}$. Верхний индекс s обозначает избыточное значение (Y^s), а нижний индекс s — избыточное значение на единицу площади поверхности (Y_s).

1.2. Адсорбция на границах раздела флюид–флюид.

Начнём применение формализма Гиббса к адсорбционным системам с простейшего случая адсорбции на границах раздела флюид–флюид, то есть границах жидкость–газ или жидкость–жидкость (*флюидом* обычно называют любые газообразные и жидкие фазы). Особенностью таких систем является наличие чёткой поверхности раздела, которую можно с достаточно высокой точностью описать математически (ввести в систему сравнения как границу раздела).

Заметим, что в системе сравнения все компоненты изолированы и помещены в сосуды, соответствующие их объёму, а потому уравнения для системы сравнения не содержат вклада поверхностного натяжения. Все дальнейшие выкладки (кроме обобщённого правила фаз) будут проведены для двухфазной системы.

Случай плоской границы раздела: обозначая фазы в системе сравнения через α и β , запишем соответствующие уравнения Гиббса

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha, \quad (1.2.1)$$

$$dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta. \quad (1.2.2)$$

Система сравнения находится в состоянии равновесия, поэтому $T^\alpha = T^\beta = T$, $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$; поверхность раздела является плоской, а потому условием механического равновесия является $p^\alpha = p^\beta = p$. С другой стороны, легко записать уравнение Гиббса реальной системы, учитывая наличие поверхностного натяжения σ (A — площадь поверхности раздела):

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1.2.3)$$

Вычитая из (1.2.3) (1.2.1) и (1.2.2), получим *уравнение Гиббса для избыточных величин* ($V = V^\alpha + V^\beta$)

$$dU^s = TdS^s + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s. \quad (1.2.4)$$

Аналогично уравнения Гиббса-Дюгема (см. лекции по физической химии, 2.4) позволяют получить *уравнение Гиббса-Дюгема для избыточных величин*

$$S^s dT + Ad\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i = 0 \quad (1.2.5)$$

(заметим, что вид этого уравнения не зависит от формы границы раздела). Теперь можно определить избыточное значение внутренней энергии как

$$U^s = TS^s + \sigma A + \sum_i \mu_i n_i^s \Rightarrow U_s = \frac{U^s}{A} = TS_s + \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i, \quad (1.2.6)$$

где введена *величина адсорбции* $\Gamma_i = \frac{n_i^s}{A}$. Разделив обе части (1.2.5) на A , находим

$$S_s dT + d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0, \quad \Gamma_i = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_T. \quad (1.2.7)$$

Выписывая полный дифференциал U_s и используя (1.2.7), находим уравнение Гиббса для поверхностной плотности внутренней энергии

$$dU_s = TdS_s + \sum_i \mu_i d\Gamma_i. \quad (1.2.8)$$

Наконец, запишем уравнение Гиббса для поверхностной плотности свободной энергии

$$dF_s = dU_s - TdS_s - S_s dT = -S_s dT + \sum_i \mu_i d\Gamma_i. \quad (1.2.9)$$

Однокомпонентные системы: не будем ограничиваться случаем плоской поверхности раздела, имея в виду, что форма уравнения Гиббса-Дюгема (1.2.5) сохранится. Для системы сравнения

$$-S^\alpha dT + V^\alpha dp + n^\alpha d\mu = 0, \quad -S^\beta dT + V^\beta dp + n^\beta d\mu = 0;$$

запишем эти уравнения в расчёте на единицу объёма (шляпки обозначают объёмную плотность энтропии)

$$dp = \hat{S}^\alpha dT - c^\alpha d\mu, \quad dp = \hat{S}^\beta dT - c^\beta d\mu \Rightarrow d\mu = \frac{\hat{S}^\beta - \hat{S}^\alpha}{c^\beta - c^\alpha} dT$$

— это означает, что μ и T не являются независимыми переменными. Подставляя полученный результат в (1.2.7), найдём

$$-d\sigma = S_s dT + \Gamma \frac{\hat{S}^\beta - \hat{S}^\alpha}{c^\beta - c^\alpha} \cdot dT, \quad \frac{d\sigma}{dT} = -S_s - \Gamma \frac{\hat{S}^\beta - \hat{S}^\alpha}{c^\beta - c^\alpha}. \quad (1.2.10)$$

Можно выбрать такую поверхность раздела, что $\Gamma = 0$ и $\frac{d\sigma}{dT} = -S_s^e$ (индекс e обозначает эквимолярность этой поверхности). Как следует из (1.2.6),

$$U_s^e = TS_s^e + \sigma, \quad F_s^e = U_s^e - TS_s^e = \sigma \Rightarrow U_s^e = \sigma + TS_s^e = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \quad (1.2.11)$$

— это аналог уравнения Гиббса-Гельмгольца (см. лекции по физической химии, 2.1), позволяющий определять значения U_s^e экспериментально. Заметим, что σ имеет смысл работы создания единицы поверхности, а $T \frac{d\sigma}{dT}$ — поглощённой в этом процессе теплоты; соответственно, соотношение (1.2.11) имеет смысл закона сохранения энергии.

Двухкомпонентные системы: вновь запишем уравнения Гиббса-Дюгема фаз системы сравнения для единицы объёма

$$dp = \hat{S}^\alpha dT - c_1^\alpha d\mu_1 - c_2^\alpha d\mu_2, \quad dp = \hat{S}^\beta dT - c_1^\beta d\mu_1 - c_2^\beta d\mu_2 \Rightarrow d\mu_1 = \frac{\hat{S}^\beta - \hat{S}^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} dT - \frac{c_2^\beta - c_2^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} d\mu_2.$$

С учётом этого соотношения легко переписать (1.2.7)

$$-d\sigma = \left(S_s + \Gamma_1 \frac{\hat{S}^\beta - \hat{S}^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} \right) dT + \left(\Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{c_2^\beta - c_2^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} \right) d\mu_2 \quad (1.2.12)$$

— в двухкомпонентной системе σ является функцией двух независимых переменных (T, μ_2). Задавая эквимолярную поверхность условием $\Gamma_1 = 0$, найдём

$$-d\sigma = S_s^e dT + \Gamma_2^e d\mu_2. \quad (1.2.13)$$

В частности, при $T = \text{const}$ $d\sigma = -\Gamma_2^e d\mu_2$, а приближённые соотношения $\mu_2 = RT \ln p_2$ ($\mu_2 = RT \ln c_2$) для идеального газа (раствора — см. лекции по физической химии, 2.3, 2.4) приводят к

$$\Gamma_2^e = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln p_2} = -\frac{p}{RT} \frac{d\sigma}{dp}, \quad \Gamma_2^e = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c_2} = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\sigma}{dc_2}. \quad (1.2.14)$$

Полученные соотношения могут быть полезны при расчёте значений величин адсорбции и термодинамических функций двухкомпонентных систем.

Обобщённое правило фаз: формально можно считать, что уравнение (1.2.7) задаёт в системе новую фазу – фазу адсорбированного вещества. Более того, на одной и той же поверхности раздела возможно существование сразу нескольких фаз, свойства которых существенно различны. Другими словами, появляются новые уравнения связи, а потому изменяется правило фаз (см. лекции по физической химии, 2.5). Пусть в системе можно выделить r объёмных и r' поверхностных фаз, а также p поверхностей раздела; значит, можно записать $r + r'$ уравнений Гиббса-Дюгема, r из которых будут относиться к объёмным фазам (рассматриваемым индивидуально в системе сравнения), а r' – к поверхностным фазам. Если n – число компонентов, то общее число независимых переменных равно $n + p + 2$ (все химические потенциалы, поверхностные натяжения, а также давление и температура). Таким образом, число степеней свободы системы (см. лекции по физической химии, 2.5)

$$f^s = (n + p + 2) - (r + r') = f - r' + p, \quad (1.2.15)$$

где $f = n - r + 2$ – число степеней свободы в системе сравнения. Если каждой поверхности раздела соответствует только одна поверхностная фаза, то $r' = p$, $f^s = f$; если же $p < r'$, то $f^s < f$, то есть число степеней свободы системы понижается.

Случай неплоской границы раздела: откажемся от условия $p = p^\alpha = p^\beta$; тогда, вычитая (1.2.1) и (1.2.2) из (1.2.3), найдём

$$\begin{aligned} dU^s &= TdS^s + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s - pdV + p^\alpha dV^\alpha + p^\beta dV^\beta = \\ &= TdS^s + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s + (p^\alpha - p^\beta)dV^\alpha \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

($V = \text{const} \Rightarrow dV = 0$, $dV^\alpha = -dV^\beta$). Возникновение разности давлений $\Delta p = p^\alpha - p^\beta$ связано с тем, что в случае неплоской поверхности раздела силы поверхностного натяжения некомпенсированы. Пусть ρ_1 , ρ_2 – радиусы кривизны участков поверхности, угловые размеры которых равны θ_1 и θ_2 соответственно. Считая эти углы малыми, можно записать A как площадь прямоугольника

$$A = 2\rho_1 \sin \frac{\theta_1}{2} \cdot 2\rho_2 \sin \frac{\theta_2}{2} \approx \rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2$$

Объём тонкого слоя $\Delta V = A\Delta\rho = \rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2 \Delta\rho$. С другой стороны, изменение площади поверхности при увеличении радиусов кривизны на $\Delta\rho$ можно записать в виде

$$\Delta A = \theta_1 \theta_2 (\rho_1 + \Delta\rho)(\rho_2 + \Delta\rho) - \theta_1 \theta_2 \rho_1 \rho_2 \approx \theta_1 \theta_2 (\rho_1 + \rho_2) \Delta\rho.$$

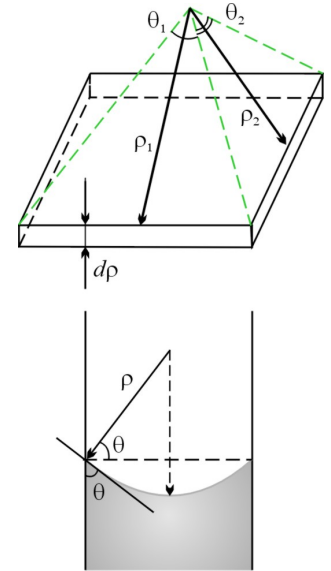
Свяжем Δp и σ через равенство совершаемых работ:

$$\Delta p \Delta V = \sigma \Delta A \Rightarrow \Delta p = \sigma \frac{\theta_1 \theta_2 (\rho_1 + \rho_2) \Delta\rho}{\theta_1 \theta_2 \rho_1 \rho_2 \Delta\rho} = \sigma \frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho_1 \rho_2} \quad (1.2.17)$$

– *уравнение Лапласа*. В частности, для капилляра $\rho_1 = \rho_2 = \rho$, причём радиус капилляра можно определить как $r = \rho \cos \theta$ (θ – угол смачивания); тогда

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta. \quad (1.2.18)$$

Последнее уравнение используется в *методе ртутной порометрии*, позволяющем определять размеры пор по количеству ртути, поглощённой при данном давлении.



1.3. Адсорбция на границах раздела флюид–твёрдое тело.

Сложная форма поверхности твёрдого тела не позволяет непосредственно использовать формализм, развитый в предыдущем параграфе; более того, измерение поверхностного натяжения твёрдых тел является очень сложной задачей. Тем не менее, формализм Гиббса может быть применён и для таких систем с той лишь разницей, что построение системы сравнения и, соответственно, всех термодинамических функций будет существенно связано с решаемой задачей, то есть конкретными условиями эксперимента. Рассмотрим такое построение на примере объёмного метода исследования адсорбции, позволяющего определять величину адсорбции по изменению давления адсорбирующегося газа, находящегося в замкнутом объёме.

Система сравнения и избыточные величины: пусть реальная система содержит n_A моль адсорбента и смесь n_1, \dots, n_k моль адсорбата – всего $(k + 1)$ компонент; общий объём равен V . Система сравнения строится как изолированные друг от друга n_A моль адсорбента (фаза β) и смесь n_1^0, \dots, n_k^0 моль адсорбата (фаза α). Все величины с верхними индексами α или β относятся к системе сравнения, без этих индексов – к реальной адсорбционной системе. Принимаются условия $p^\alpha = p^\beta = p$ (для адсорбента в системе сравнения давление p^α создаётся неадсорбирующимся газом), $V^\alpha + V^\beta = V$, $\mu_i^\alpha = \mu_i \forall i = \overline{1, k}$; $\mu_A^\beta \neq \mu_A$, но $n_A^s = n_A - n_A^\beta = 0$, поскольку адсорбент не адсорбируется сам на себе.

По аналогии с 1.2 уравнения Гиббса приводят к соотношению

$$dU^s = TdS^s + \sum_i \mu_i dn_i^s + \Delta\mu_A dn_A, \quad \Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^\beta \quad (1.3.1)$$

(вклад поверхностного натяжения отсутствует, поскольку в системе сравнения адсорбент контактирует с газом и $\sigma^\beta = \sigma$). Условимся рассматривать только однокомпонентные системы, а потому перепишем (1.3.1) в виде

$$dU^s = TdS^s + \mu_a dn_a^s + \Delta\mu_A dn_A, \quad (1.3.2)$$

где индексом a обозначен адсорбат. В ряде случаев удобнее рассчитывать $\Delta\mu_A$ на единицу массы, что не изменит общую форму уравнения. Наконец, будем считать, что поверхность адсорбента пропорциональна его количеству ($A = \alpha n_A$), и введём величину $\varphi = -\frac{\Delta\mu_A}{\alpha}$, имеющую смысл двумерного давления (см. 1.4). Перепишем (1.3.2) как

$$dU^s = TdS^s + \mu_a dn_a^s - \varphi dA, \quad (1.3.3)$$

тогда уравнение Гиббса-Дюгема для избыточных величин принимает вид

$$S^s dT - A d\varphi + n_a^s d\mu_a = 0, \quad (1.3.4)$$

а избыточная энергия определяется как

$$U^s = TS^s - \varphi A + \mu_a n_a^s. \quad (1.3.5)$$

Условие равновесия: определим химические потенциалы фаз адсорбционной системы; (1.3.4) можно переписать в виде

$$d\mu_a = -\tilde{S}^s dT + \frac{1}{\Gamma} d\varphi \left(\Gamma = \frac{n_a^s}{A} = \frac{1}{\tilde{A}} \right),$$

где тильды обозначают величины, отнесённые к одному молю адсорбата (к единице n_a^s). С другой стороны, для газовой фазы легко преобразовать уравнение Гиббса-Дюгема

$$S_g dT - V_g dp + n_g d\mu_g = 0 \Rightarrow d\mu_g = -\tilde{S}_g dT + \tilde{V}_g dp$$

(здесь тильды имеют смысл отнесения к одному молю газа). В соответствии с определением химического потенциала (см. лекции по физической химии, 2.3) можно записать

$$\mu_a = \tilde{H}^s - T\tilde{S}^s, \quad \mu_g = \tilde{H}_g - T\tilde{S}_g.$$

При равновесии между газовой фазой и адсорбатом

$$\mu_a = \mu_g \Rightarrow \tilde{S}_g - \tilde{S}^s = \frac{\tilde{H}_g - \tilde{H}^s}{T} = \frac{\Delta\tilde{H}^s}{T} = \frac{q_{int}}{T}, \quad (1.3.6)$$

$$d\mu_a = d\mu_g \Rightarrow -\tilde{S}^s dT + \frac{1}{\Gamma} \cdot d\varphi = -\tilde{S}_g dT + \tilde{V}_g dp, \quad (1.3.7)$$

где введена $q_{int} = \Delta\tilde{H}^s$ — интегральная теплота адсорбции.

Соотношения (1.3.6), (1.3.7) упрощаются для некоторых частных случаев:

1) $\varphi = \text{const}$, тогда

$$\tilde{V}_g \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\varphi = \tilde{S}_g - \tilde{S}^s = \frac{q_{int}}{T}, \quad (1.3.8)$$

то есть q_{int} имеет смысл теплоты адсорбции при постоянном давлении φ и может быть рассчитана по зависимости $p(T)$. Для идеального газа $\tilde{V}_g = \frac{RT}{p}$, поэтому

$$\tilde{S}_g - \tilde{S}^s = RT \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\varphi, \quad q_{int} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\varphi. \quad (1.3.9)$$

2) $T = \text{const}$. В соответствии с (1.3.7) $d\varphi = \Gamma \cdot \tilde{V}_g dp$, что позволяет определять значения φ . Например, для идеального газа

$$(d\varphi)_T = \Gamma RT d \ln p \Rightarrow \varphi = \varphi_{p=0} + RT \int_0^p \frac{\Gamma}{p} \cdot dp. \quad (1.3.10)$$

3) $p = \text{const}$. (1.3.7) принимает вид

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p = \Gamma(\tilde{S}^s - \tilde{S}_g) \Rightarrow T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p = -\Gamma \cdot q_{int} \quad (1.3.11)$$

— это соотношение является аналогом (1.3.8). Отметим, что адсорбционная фаза более упорядочена, чем газовая, поэтому $\tilde{S}^s < \tilde{S}_g$; соответственно, $q_{int} > 0$, а $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p < 0$.

Дифференциальные избыточные величины: запишем (1.3.4) в расчёте на единицу площади

$$S_s dT - d\varphi + \Gamma d\mu_a = 0. \quad (1.3.12)$$

Таким образом, μ_a является функцией T и φ ; по аналогии с обычной термодинамикой можно перейти к объёмной переменной (A или \tilde{A} , соответствующей Γ). Формально запишем

$$d\mu_a = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T} \right)_\Gamma dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \Gamma} \right)_T d\Gamma.$$

С другой стороны, согласно (1.3.5) и (1.3.12),

$$\begin{aligned} U_s = TS_s - \varphi + \mu_a \Gamma &\Rightarrow dU_s = TdS_s + S_s dT - d\varphi + \mu_a d\Gamma + \Gamma d\mu_a = TdS_s + \mu_a d\Gamma = 0, \\ dF_s = dU_s - TdS_s - S_s dT &= -S_s dT + \mu_a d\Gamma \end{aligned} \quad (1.3.13)$$

– уравнение Гиббса для поверхностной плотности свободной энергии. Это уравнение позволяет переписать одну из производных μ_a как

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right)_\Gamma = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F_s}{\partial \Gamma}\right)_T = \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left(\frac{\partial F_s}{\partial T}\right)_\Gamma = -\left(\frac{\partial S_s}{\partial \Gamma}\right)_T = -\left(\frac{\partial S^s}{\partial n_a^s}\right)_{T,A} = -\bar{S}^s, \quad (1.3.14)$$

где \bar{S}^s – дифференциальная избыточная энтропия адсорбции. Для произвольной величины Y дифференциальное избыточное значение определяется как

$$\bar{Y}^s = \left(\frac{\partial Y^s}{\partial n_a^s}\right)_{T,A} = \left(\frac{\partial Y_s}{\partial \Gamma}\right)_T, \quad (1.3.15)$$

то есть по аналогии с парциальными значениями (см. лекции по физической химии, 2.3).

Дифференциальные избыточные значения позволяют, имея в виду (1.3.13) и (1.3.14), переписать выражения для μ_a и $d\mu_a$ как

$$\mu_a = \left(\frac{\partial F_s}{\partial \Gamma}\right)_T = \bar{F}^s = \bar{U}^s - T\bar{S}^s, \quad d\mu_a = -\bar{S}^s dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \Gamma}\right)_T d\Gamma.$$

Теперь можно переписать условия равновесия (1.3.6), (1.3.7)

$$\mu_a = \mu_g \Rightarrow \bar{U}^s - T\bar{S}^s = \tilde{H}_g - T\tilde{S}_g \Rightarrow \tilde{S}_g - \bar{S}^s = \frac{\tilde{H}_g - \bar{U}^s}{T} = \frac{q_{st}}{T}, \quad (1.3.16)$$

$$d\mu_a = d\mu_g \Rightarrow -\bar{S}^s dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \Gamma}\right)_T d\Gamma = -\tilde{S}_g dT + \tilde{V}_g dp, \quad (1.3.17)$$

где введена *изостерическая теплота адсорбции* q_{st} . Можно вновь рассмотреть несколько частных случаев:

1) $\Gamma = \text{const}$, тогда

$$\tilde{S}_g - \bar{S}^s = \tilde{V}_g \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Gamma = \frac{q_{st}}{T}, \quad (1.3.18)$$

то есть q_{st} имеет смысл теплоты адсорбции при постоянстве Γ (что соответствует постоянству объёма); эта теплота, по аналогии с (1.3.8), может быть рассчитана по зависимости $p(T)$. В частности, для идеального газа

$$q_{st} = T(\tilde{S}_g - \bar{S}^s) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Gamma. \quad (1.3.19)$$

2) $T = \text{const}$: в этом случае

$$(d\mu_a)_T = \tilde{V}_g dp \Rightarrow \mu_a - \mu_a^0 = \tilde{V}_g \cdot \int_{p^0}^p dp = -\varepsilon, \quad (1.3.20)$$

где верхний индекс 0 обозначает состояние, выбранное в качестве стандартного (обычно – отсутствие адсорбции), а величина ε называется *работой адсорбции*. Для идеального газа

$$(d\mu_a)_T = \frac{RT}{p} \cdot dp \Rightarrow -\varepsilon = \mu_a - \mu_a^0 = RT \ln \frac{p}{p^0}. \quad (1.3.21)$$

Связь между интегральными и дифференциальными величинами: $Y_s = \Gamma \tilde{Y}^s$, поэтому, в соответствии с определением (1.3.15), можно записать

$$\bar{Y}^s = \left(\frac{\partial(\Gamma \tilde{Y}^s)}{\partial \Gamma}\right)_T = \tilde{Y}^s + \Gamma \left(\frac{\partial \tilde{Y}^s}{\partial \Gamma}\right)_T. \quad (1.3.22)$$

Для того, чтобы связать интегральное и дифференциальное значения энтропии, вычислим соответствующую производную. Согласно (1.3.3),

$$dF^s = dU^s - TdS^s - S^s dT = -S^s dT - \varphi dA + \mu_a dn_a^s \Rightarrow d\tilde{F}^s = -\tilde{S}^s dT - \varphi d\tilde{A} + \mu_a d\ln n_a^s,$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}^s}{\partial \Gamma}\right)_T = -\frac{1}{\Gamma^2} \left(\frac{\partial \tilde{S}^s}{\partial \left(\frac{1}{\Gamma}\right)}\right)_T = -\frac{1}{\Gamma^2} \left(\frac{\partial \tilde{S}^s}{\partial \tilde{A}}\right)_T = \frac{1}{\Gamma^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \tilde{A}} \left(\frac{\partial \tilde{F}^s}{\partial T}\right)_{\tilde{A}} = -\frac{1}{\Gamma^2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_\Gamma.$$

Таким образом,

$$\bar{S}^s = \tilde{S}^s + \Gamma \left(\frac{\partial \tilde{S}^s}{\partial \Gamma}\right)_T = \tilde{S}^s - \frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_\Gamma. \quad (1.3.23)$$

Последнее соотношение позволяет связать дифференциальное и интегральное избыточные значения внутренней энергии: в соответствии с (1.3.19) и (1.3.23)

$$RT \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Gamma = \tilde{S}_g - \tilde{S}^s + \frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_\Gamma = \frac{\tilde{H}_g - \tilde{H}^s}{T} + \frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_\Gamma = \frac{\tilde{H}_g - \tilde{U}^s - \varphi \tilde{A}}{T} + \frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_\Gamma,$$

где по аналогии с обычным определением энтальпии записано $\tilde{H}^s = \tilde{U}^s + \varphi \tilde{A}$. С другой стороны, имея в виду (1.3.16), заметим, что

$$RT \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Gamma = \frac{\tilde{H}_g - \bar{U}^s}{T};$$

Последние два соотношения приводят к искомой связи дифференциальной и интегральной величин

$$\bar{U}^s = \tilde{U}^s + \frac{\varphi}{\Gamma} - \frac{T}{\Gamma} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_\Gamma = \tilde{U}^s + \frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial \left(\frac{\varphi}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_\Gamma. \quad (1.3.24)$$

Отметим, что для вывода этого выражения было использовано приближение идеального газа.

Теплоты адсорбции: в соответствии со своим названием q_{int} имеет смысл интегральной теплоты адсорбции (теплоты адсорбции, рассчитанной из интегральных величин), в то время как q_{st} является дифференциальной теплотой адсорбции. Между тем, как будет показано ниже, q_{int} и q_{st} не являются интегральным и дифференциальным значениями одной и той же физической величины, что приводит к необходимости введения ещё двух теплот адсорбции.

Вычислим дифференциальную величину \bar{q} , соответствующую q_{int} : согласно (1.3.15)

$$\bar{q} = \left(\frac{\partial(\Gamma q_{int})}{\partial \Gamma}\right)_T = T \left(\frac{\partial(\Gamma \tilde{S}_g)}{\partial \Gamma}\right)_T - T \left(\frac{\partial(\Gamma \tilde{S}^s)}{\partial \Gamma}\right)_T. \quad (1.3.25)$$

Вторая производная известна — это $T\bar{S}^s$; первую вычислим, используя термодинамическое соотношение для энтропии идеального газа (см. лекции по физической химии, 1.5) при $T = \text{const}$ $\tilde{S}_g = \tilde{S}_g^0 - R \ln \frac{p}{p^0}$. Таким образом,

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}_g}{\partial \Gamma}\right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{S}_g}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial \Gamma}\right)_T = -\frac{R}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \Gamma}\right)_T = -\frac{\tilde{V}_g}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial \Gamma}\right)_T.$$

Вспомянув (1.3.20), получим

$$\tilde{V}_g \left(\frac{\partial p}{\partial \Gamma} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \Gamma} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial \tilde{S}_g}{\partial \Gamma} \right)_T = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \Gamma} \right)_T = -\frac{1}{\Gamma T} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \Gamma} \right)_T,$$

где в последнем переходе (1.3.10) переписано в виде $(d\varphi)_T = \Gamma(d\mu_g)_T = \Gamma(d\mu_a)_T$. Подставляя вычисленное значение производной в (1.3.25), окончательно найдём

$$\bar{q} = T\tilde{S}_g - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \Gamma} \right)_T - T\bar{S}^s = q_{st} - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \Gamma} \right)_T \neq q_{st}. \quad (1.3.26)$$

Для того, чтобы определить интегральную величину \tilde{q} , соответствующую изостерической теплоте адсорбции, прибавим к обеим частям (1.3.26) $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \Gamma} \right)_T$ и перепишем \bar{q} в соответствии с определением:

$$\begin{aligned} q_{st} = \bar{q} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \Gamma} \right)_T &= \left(\frac{\partial(\Gamma q_{int})}{\partial \Gamma} \right)_T + \left(\frac{\partial(\Gamma \tilde{A} \varphi)}{\partial \Gamma} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial \Gamma} \left(\Gamma(q_{int} + \tilde{A} \varphi) \right) \right)_T = \left(\frac{\partial \Gamma \tilde{q}}{\partial \Gamma} \right)_T \Rightarrow \\ &\Rightarrow \tilde{q} = q_{int} + \tilde{A} \varphi = \tilde{H}_g - \tilde{H}^s + \tilde{A} \varphi = \tilde{H}_g - \tilde{U}^s. \end{aligned} \quad (1.3.27)$$

Таким образом, для калорической характеристики адсорбционных процессов необходимо вводить четыре теплоты – две, соответствующие постоянству давления (q_{int} , \bar{q}), и две, соответствующие постоянству объёма (\tilde{q} , q_{st}). Это обстоятельство существенно отличает адсорбцию от объёмных процессов, описание которых может быть проведено в терминах двух теплот – одной при постоянном давлении (H) и одной при постоянном объёме (U).

1.4. Уравнения состояния адсорбата

Уравнение Генри: простейшее уравнение состояния устанавливает линейную связь величины адсорбции Γ и давления газа ($\Gamma = kp$ – *изотерма Генри*). Величины, рассчитанные по уравнению Генри, обозначаются дополнительным индексом 1. Подставляя $\Gamma = kp$ в (1.3.10) и считая, что $\varphi_{p=0} = 0$, получим

$$\varphi = \int_0^p kpRT \cdot \frac{dp}{p} = kRT \cdot p = \Gamma RT \Rightarrow \varphi \tilde{A} = RT \quad (1.4.1)$$

– уравнение состояния двумерного газа, по форме напоминающее обычное уравнение состояния идеального газа. \tilde{A} – молярную площадь поверхности – можно интерпретировать как молярный объём, поэтому φ имеет смысл двумерного давления.

Подставляя (1.4.1) в (1.3.24), (1.3.26) и (1.3.27), получаем соотношения между интегральными и дифференциальными величинами для уравнения Генри

$$\bar{U}_1^s = \tilde{U}_1^s, \quad q_{st,1} = \tilde{H}_g - \bar{U}_1^s = \tilde{H}_g - \tilde{U}_1^s = \tilde{q}_1, \quad \bar{q}_1 = q_{st,1} - RT = \tilde{q}_1 - \tilde{A} \varphi = \tilde{H}_g - \tilde{H}_1^s = q_{int,1}.$$

Та же подстановка в (1.3.23) позволяет найти соотношения для энтропий и, имея в виду определение (1.3.22), вывести выражение для производной

$$\bar{S}_1^s = \tilde{S}_1^s - R = \tilde{S}_1^s + \Gamma \left(\frac{\partial \tilde{S}_1^s}{\partial \Gamma} \right)_T \Rightarrow \Gamma \left(\frac{\partial \tilde{S}_1^s}{\partial \Gamma} \right)_T = -R. \quad (1.4.2)$$

Интегрируя последнее соотношение, получаем формулу для интегрального значения энтропии при постоянной температуре $\tilde{S}_1^s = -R \ln \Gamma + \text{const}$.

Уравнение Хилла – де Бура: является аналогом газового уравнения Фольмера $p(V_m - b) = RT$, которое учитывает собственные размеры молекулы, выраженные эмпирическим коэффициентом b . Переходя к двумерным давлению и молярной поверхности, получим $\varphi(\tilde{A} - b) = RT$.

Уравнение Хилла: может быть получено путём соответствующей замены в уравнении Ван-дер-Ваальса (все величины, относящиеся к уравнению Хилла обозначены нижним индексом 2)

$$\left(\varphi + \frac{a_2}{\tilde{A}^2}\right)(\tilde{A} - b_2) = RT \Leftrightarrow (\varphi + a_2\Gamma^2) \left(\frac{1}{\Gamma} - b_2\right) = RT. \quad (1.4.3)$$

Подстановка $a_2 = 0$ приводит к уравнению Хилла-де Бура. Выражая φ , найдём

$$\varphi = \frac{RT\Gamma}{1 - b_2\Gamma} - a_2\Gamma^2 \Rightarrow d\varphi = RT \left(\frac{1}{1 - b_2\Gamma} + \frac{b_2\Gamma}{(1 - b_2\Gamma)^2} - \frac{2a_2\Gamma}{RT} \right) d\Gamma = \Gamma RT d \ln p,$$

где последнее равенство получено подстановкой (1.3.10) при условии $T = \text{const}$ (адсорбирующийся газ считаем идеальным). Интегрируя, находим

$$\ln p + \text{const} = \ln \frac{\Gamma}{1 - b_2\Gamma} + \frac{1}{1 - b_2\Gamma} - \frac{2a_2\Gamma}{RT}. \quad (1.4.4)$$

Константа может быть связана с константой Генри, если считать, что в пределе $p \rightarrow 0$, $\Gamma \rightarrow 0$ уравнение Хилла даёт $\Gamma = k_1 p$. При малых $\Gamma \ln k_1 = \ln \frac{\Gamma}{p}$, но из (1.4.4) $\ln \frac{\Gamma}{p} \approx \text{const} - 1 \Rightarrow \text{const} = 1 + \ln k_1$, и

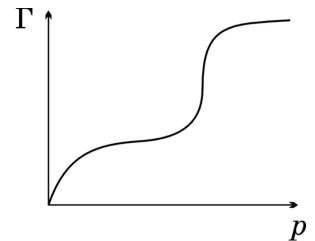
$$\ln p = \ln \frac{\Gamma}{k_1(1 - b_2\Gamma)} + \frac{b_2\Gamma}{1 - b_2\Gamma} - \frac{2a_2\Gamma}{RT}. \quad (1.4.5)$$

При бесконечном увеличении давления $\Gamma \rightarrow \Gamma_m$, то есть величина адсорбции ограничена Γ_m – предельным заполнением поверхности; для выполнения этого условия необходимо, чтобы $1 - b_2\Gamma_m = 0 \Rightarrow b_2 = \frac{1}{\Gamma_m} = \tilde{A}_m$. Соответственно, b_2 имеет смысл площади поверхности адсорбента, занимаемой одним молекул адсорбата при максимальном заполнении – другими словами, b_2 , как и в случае уравнения Ван-дер-Ваальса, учитывает собственные размеры молекулы. Подставляя b_2 в (1.4.5) и вводя *степень заполнения* $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m}$, получаем уравнение *изотермы Хилла*

$$\ln p = \ln \frac{\theta}{k'_1(1 - \theta)} + \frac{\theta}{1 - \theta} - k_2\theta, \quad k'_1 = \frac{k_1}{\Gamma_m}, \quad k_2 = \frac{2a_2\Gamma_m}{RT}. \quad (1.4.6)$$

Подстановка $k_2 = 0$ приводит к *изотерме Хилла – де Бура*.

Уравнение Хилла имеет тот же физический смысл, что и уравнение Ван-дер-Ваальса для газов – параметр a_2 учитывает слабые парные взаимодействия, то есть изотерма Хилла хорошо описывает адсорбцию инертных молекул: благородных газов, алканов. Заметим, что выразить $\theta(p)$ аналитически невозможно; тем не менее, построенные графика показывает, что начальное поведение соответствует изотерме Ленгмюра (см. 1.5), но при определённом значении p происходит резкий рост θ , и лишь затем – выход на насыщение. Область резкого роста θ отождествляют с "двумерным фазовым переходом" – упорядочением молекул адсорбата на поверхности.



Вычислим стерическую теплоту адсорбции и дифференциальное значение энтропии, соответствующие уравнению Хилла. Согласно (1.3.19)

$$\begin{aligned} q_{st,2} &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\Gamma} = RT^2 \left(- \left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial T} \right)_{\theta} - \theta \left(\frac{\partial k_2}{\partial \theta} \right)_{\theta} \right) = q_{st,1} + RT^2 \cdot \frac{2a_2 \Gamma_m \theta}{RT^2} = \\ &= q_{st,1} + 2a_2 \theta \Gamma_m \left(q_{st,1} = RT^2 \left(\frac{\partial (\ln \Gamma - \ln k_1)}{\partial T} \right)_{\Gamma} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial T} \right)_{\theta} \right), \end{aligned} \quad (1.4.7)$$

где $q_{st,1}$ также вычислена по (1.3.19), но с использованием $p = \frac{\Gamma}{k_1}$. Используя определение (1.3.16), найдём

$$\bar{S}_2^s - \tilde{S}_g = -\frac{q_{st,2}}{T} = -\frac{q_{st,1}}{T} - \frac{2a_2 \theta \Gamma_m}{T}.$$

Записывая энтропию идеального газа $\tilde{S}_g = \tilde{S}_g^0 - R \ln p$ ($p^0 = 1$) и подставляя $\ln p$ из (1.4.6), находим дифференциальное избыточное значение энтропии

$$\bar{S}_2^s = \tilde{S}_g - \frac{q_{st,1}}{T} - \frac{2a_2 \theta \Gamma_m}{T} = \tilde{S}_g^0 - \frac{q_{st,1}}{T} + R \ln k_1 - R \ln \frac{\theta}{1-\theta} - R \frac{\theta}{1-\theta} = \bar{S}_{therm}^s + \bar{S}_{config}^s, \quad (1.4.8)$$

которое может быть разделено на два слагаемых – *термическую* и *конфигурационную* составляющие

$$\bar{S}_{therm}^s = \tilde{S}_g^0 - \frac{q_{st,1}}{T} + R \ln k_1, \quad \bar{S}_{config}^s = -R \ln \frac{\theta}{1-\theta} - R \frac{\theta}{1-\theta}. \quad (1.4.9)$$

Смысл этих величин следует из самих названий – *термическая энтропия* включает в себя теплоту, а *конфигурационная* зависит только от степени заполнения – конфигурации молекул адсорбата на поверхности. Типичная зависимость конфигурационной энтропии от степени заполнения представлена на рисунке.

Уравнение с вириальными коэффициентами: выпишем вириальное уравнение для φ и \tilde{A}

$$\frac{\varphi \tilde{A}}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{\tilde{A}} + \frac{B_3(T)}{\tilde{A}^2} + \dots \Leftrightarrow \varphi = \Gamma RT (1 + B_2 \Gamma + B_3 \Gamma^2 + \dots). \quad (1.4.10)$$

Для отыскания уравнения изотермы вновь воспользуемся соотношением (1.3.10)

$$(d\varphi)_T = (RT + 2B_2\Gamma + 3B_3\Gamma^2 + \dots)d\Gamma = \Gamma RT d \ln p \Rightarrow \ln p + \text{const} = \ln \Gamma + 2B_2\Gamma + \frac{3}{2}B_3\Gamma^2 + \dots$$

Константа вновь может быть найдена при предельном переходе к уравнению Генри; $p, \Gamma \rightarrow 0$, тогда все степенные слагаемые правой части можно считать малыми по сравнению с $\ln \Gamma$, и $\text{const} = \ln k_1$, а окончательное уравнение изотермы

$$\ln p = \ln \Gamma + B_1 + 2B_2\Gamma + \frac{3}{2}B_3\Gamma^2 + \dots, \quad B_1 = -\ln k_1. \quad (1.4.11)$$

С другой стороны, можно ввести формальную константу Генри

$$K = \frac{\Gamma}{p} = k_1 \cdot \exp \left(-2B_2\Gamma - \frac{3}{2}B_3\Gamma^2 - \dots \right) = \frac{\Gamma}{p} \Big|_{\Gamma, p \rightarrow 0} \cdot \gamma,$$

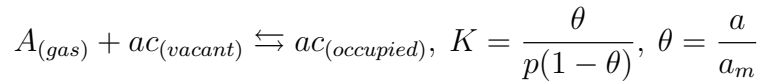
где множитель γ , включающий все вириальные коэффициенты, имеет смысл коэффициента активности.

1.5. Локализованная адсорбция

Определение: модели *локализованной адсорбции* основаны на предположении о том, что молекулы адсорбата локализованы — занимают определённое положение на поверхности и не перемещаются.

Модель Ленгмюра: вводит несколько дополнительных предположений — каждая молекула занимает один и только один адсорбционный центр; при адсорбции каждой молекулы выделяется одинаковое количество теплоты; адсорбированные молекулы не взаимодействуют ни между собой, ни с газом (ни по "горизонтали", ни по "вертикали"). Отметим, что последнее условие соответствует мономолекулярной адсорбции — адсорбции одного монослоя.

Вывод уравнения изотермы Ленгмюра основан на рассмотрении квазихимического равновесия



где a — число занятых адсорбционных центров, a_m — общее число адсорбционных центров, а активности свободного и занятого адсорбционных центров определены степенями заполнения θ (нужно иметь в виду, что определённые таким образом θ не всегда совпадают с отношением Γ к Γ_m , поскольку последние имеют смысл избыточных величин). Переписывая выражение для константы равновесия, получим

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} = \frac{a}{a_m} \Rightarrow a = \frac{a_m Kp}{1 + Kp} \quad (1.5.1)$$

— уравнение *изотермы Ленгмюра*, которое может быть линеаризовано двумя способами:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{Ka_m} + \frac{p}{a_m}, \quad \frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m K} \cdot \frac{1}{p}. \quad (1.5.2)$$

Модель Ленгмюра позволяет получить аналогичное уравнение для адсорбции из смесей газов, если принять независимость адсорбции всех компонентов смеси. Пусть θ_0 — доля свободных адсорбционных центров, тогда константа равновесия для адсорбции i -го компонента запишется в виде

$$K_i = \frac{\theta_i}{p_i \theta_0} \Rightarrow \theta_i = p_i K_i \theta_0.$$

С другой стороны,

$$\sum_i \theta_i + \theta_0 = 1 \Rightarrow \theta_0 \left(1 + \sum_i p_i K_i \right) = 1 \Rightarrow \theta_i = \frac{p_i K_i}{1 + \sum_i p_i K_i} \quad (1.5.3)$$

— уравнение *изотермы Ленгмюра для адсорбции из смесей*.

Модель БЭТ (Браунауэра-Эмета-Теллера): позволяет учесть равновесие между адсорбатом и паром (то есть газом, способным конденсироваться). Модель БЭТ вводит те же предположения, что и модель Ленгмюра, однако допускает возможность взаимодействия "по вертикали", позволяя пару конденсироваться на поверхности адсорбента (то есть учитывается возможность полимолекулярной адсорбции). Теплота адсорбции q определена как теплота, выделяющаяся при образовании первого монослоя; теплота, выделяющаяся при образовании последующих монослоёв, принимается равной L — теплоте конденсации.

Введём θ_i — "чистую" степень заполнения i -го слоя как отношение числа молекул i -го слоя, на которые может происходить дальнейшая адсорбция, к общему числу адсорбционных центров. Соответственно, "чистая" степень заполнения поверхности $\theta = \sum_i \theta_i < 1$; $\theta_0 = 1 - \theta$ — число свободных адсорбционных центров. Запишем константы равновесия, имея в виду, что,

начиная со второго слоя, происходит обычная конденсация, то есть $K_2 = K_3 = \dots = p_s^{-1}$, где p_s — давление насыщенного пара:

$$K_1 = \frac{\theta_1}{p\theta_0}, \quad \frac{1}{p_s} = \frac{\theta_i}{p\theta_{i-1}} \quad \forall i > 1. \quad (1.5.4)$$

Соответственно, $\theta_i = \theta_{i-1} \frac{p}{p_s} = \theta_1 \left(\frac{p}{p_s}\right)^{i-1}$, то есть можно просуммировать ряд для θ как бесконечно убывающую геометрическую прогрессию ($p < p_s \Rightarrow h = \frac{p}{p_s} < 1$), а также вычислить степень заполнения θ_{tot}

$$\theta = \frac{\theta_1}{1-h}, \quad \theta_{tot} = \sum_{i=1}^{\infty} i\theta_i = \theta_1 \sum_{i=1}^{\infty} i \left(\frac{p}{p_s}\right)^{i-1} = \theta_1 \cdot \frac{d}{dp} \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{p}{p_s}\right)^i = \frac{d}{dp} \frac{\theta_1}{1-h} = \frac{\theta}{(1-h)}.$$

В частности, $\theta_1 = \theta(1-h)$; подставляя в (1.5.4), найдём

$$K_1 = \frac{\theta(1-h)}{p(1-\theta)} \Rightarrow \theta = \frac{pK_1}{1-h+pK_1} = \frac{Ch}{1+(C-1)h}, \quad C = \frac{K_1}{K_2} = K_1 p_s.$$

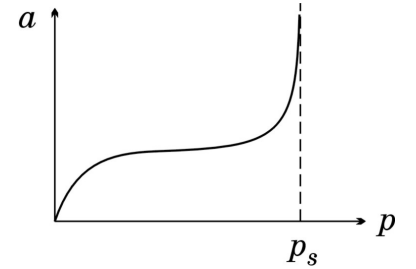
Отсюда

$$\frac{a}{a_m} = \theta_{tot} = \frac{\theta}{1-h} = \frac{Ch}{(1-h)(1+(C-1)h)} \quad (1.5.5)$$

— уравнение *изотермы БЭТ*, которое может быть линеаризовано соотношением

$$\frac{h}{a(1-h)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} h. \quad (1.5.6)$$

Типичная изотерма БЭТ представлена на рисунке; плато соответствует мономолекулярной адсорбции, а резкий рост — началу конденсации пара.



Отметим, что модель БЭТ не очень хорошо описывает экспериментальные изотермы адсорбции при высоких h ; в этих условиях можно использовать *уравнение Арановича*

$$a = \frac{a_m C h}{(1+Ch)\sqrt{1-h}}, \quad (1.5.7)$$

которое выведено путём применения к адсорбату аппарата статистической термодинамики жидкостей.

Уравнение БЭТ является однопараметрическим, причём величина C может быть связана с теплотами адсорбции; K_1 , K_2 — константы равновесия, поэтому, в соответствии с их определением,

$$\ln C = \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{q-L}{RT}.$$

При $C > 2$ изотерма имеет плато, при $C < 2$ точек перегиба нет. Применимость модели БЭТ ограничена однородными (ровными) поверхностями, а также отсутствием специфических взаимодействий между поверхностью и адсорбентом (например, между полярными группами). Основная область использования изотермы БЭТ связана с измерением площади поверхности адсорбентов по величине адсорбции в соответствии с соотношением $S = a_m N_A \omega_A$, где ω_A — средняя площадь поверхности, занимаемой одной молекулой стандарта (например, 16.2 \AA^2 для азота).

1.6. Адсорбция в тонких порах

Классификация пор: *микропоры* (диаметр до 20 \AA), *мезопоры* (диаметр от 20 до 500 \AA) и *макропоры* (диаметр свыше 500 \AA). Иногда микропоры дополнительно подразделяют на *ультрамикропоры* (до 7 \AA) и *супермикропоры* ($7 - 20 \text{ \AA}$).

Особенности микропор: в микропорах молекулы адсорбата со всех сторон окружены молекулами адсорбента, поэтому взаимодействие оказывается гораздо сильнее, чем в случае открытой поверхности; другими словами, микропоры характеризуются высокой ε_{ads} — высоким адсорбционным потенциалом. Это обстоятельство, с одной стороны, приводит к росту величины адсорбции на микропористых адсорбентах по сравнению с макропористыми адсорбентами той же химической природы. С другой стороны, для адсорбции в тонких порах не имеют физического смысла уравнения Ленгмюра и БЭТ (см. 1.5), а в тех случаях, когда экспериментальные зависимости всё же соответствуют этим теоретическим изотермам, величина a_m не позволяет корректно рассчитать полную поверхность адсорбента.

По этой причине для адсорбции в микропорах существуют иные, чем для локализованной адсорбции, модели. Основным допущением таких моделей является *объёмное заполнение микропор*, предполагающее, что микропора заполняется не монослоем, а объёмно, то есть *степень заполнения* нужно характеризовать не отношением чисел заполнения, а отношением объёмов $\theta = \frac{W}{W_0}$ (W_0 — общий объём микропор, W — объём, заполненный адсорбатом при давлении p).

Теория Поляни (теория объёмного заполнения микропор — ТОЗМ): рассматривает адсорбат как жидкость, причём считается, что конденсация пара начинается в более тонких порах и, после их заполнения, продолжается в более широких. Соответственно, адсорбционный потенциал можно рассматривать как функцию объёма адсорбата, который несложно записать через число молекул $W = n\tilde{V}_l$ (n — количество адсорбата, \tilde{V}_l — молярный объём жидкости). Если считать, что в микропорах происходит конденсация пара, то давление непосредственно над адсорбатом равно давлению насыщенного пара p_s ; в то же время, давление в объёме пара $p < p_s$. По этой причине для осуществления адсорбции необходимо перенести молекулы из области с давлением p в область с давлением p^s , совершив работу (в приближении идеального газа)

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{p_s}{p} = \varepsilon \quad (1.6.1)$$

— *адсорбционный потенциал*. Величина ε является основным параметром модели, а потому теорию Поляни часто называют *потенциальной*.

Изотерма адсорбции — это зависимость n от p ; с учётом определений теории Поляни несложно перейти от n к W , а от p — к ε . С другой стороны, величина ε определяется только силовым полем молекулы и не зависит от температуры. Таким образом, для данной системы все изотермы адсорбции ложатся на одну кривую $W(\varepsilon)$, называемую *характеристической кривой* адсорбции. Свойства характеристической кривой позволяют задать формулы пересчёта одной изотермы адсорбции в другую (индексы 1 и 2 соответствуют температурам T_1 и T_2)

$$W = n_1 \tilde{V}_{1,l} = n_2 \tilde{V}_{2,l}, \quad \varepsilon = RT_1 \ln \frac{p_{s,1}}{p_1} = RT_2 \ln \frac{p_{s,2}}{p_2}. \quad (1.6.2)$$

Для вычисления адсорбционных потенциалов используют *коэффициенты аффинности* — сходства $\beta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon^0}$ (ε^0 — потенциал для стандарта, в качестве которого обычно выбирают бензол). Оказалось, что коэффициент аффинности может быть связан с *парахором* — одной

из индивидуальных характеристик вещества

$$\beta = \frac{\Pi}{\Pi^0}, \quad \Pi = \frac{M\sigma^{\frac{1}{4}}}{\rho_l - \rho_g} \approx \frac{M}{\rho_l}\sigma^{\frac{1}{4}} = \tilde{V}\sigma^{\frac{1}{4}}, \quad (1.6.3)$$

где σ — поверхностное натяжение на границе жидкая фаза — воздух, а ρ_l и ρ_g — плотности вещества в жидком и газообразном состояниях.

Модель Дубинина-Радушкевича: для определения аналитической связи W и ε было использовано гауссово распределение $W = W_0 e^{-k\varepsilon^2}$, где k — эмпирический коэффициент. Подставляя $(\varepsilon^0)^2 = \frac{\varepsilon^2}{\beta^2}$, получим *уравнение Дубинина-Радушкевича*

$$\ln W = \ln \frac{W_0}{\tilde{V}} - k^0 \frac{R^2 T^2}{\beta^2} \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2 \Leftrightarrow W = W_0 \cdot e^{-\frac{k^0}{\beta^2} (RT \ln \frac{p_s}{p})^2}. \quad (1.6.4)$$

В более общем случае можно записать

$$W = W_0 \cdot e^{-\frac{RT}{\beta\varepsilon} \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^n},$$

где n — подгоночный коэффициент, который обычно равен единице для крупнопористых адсорбентов, двум — для микропористых углей и трём — для цеолитов.

Капиллярная конденсация: заметим, что при постоянной температуре выполняется простое соотношение для химического потенциала жидкости $d\mu_l = \tilde{V} dp$; в то же время, химический потенциал газа $d\mu_g = RT d \ln p$. При равновесии в поре (капилляре)

$$d\mu_l = d\mu_g \Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} \tilde{V} dp = \tilde{V} \Delta p = \int_p^{p_s} RT d \ln p = RT \ln \frac{p_s}{p}, \quad (1.6.5)$$

где интегрирование для пара ведётся от текущего давления p до давления насыщенного пара p_s , соответствующего конденсации, а Δp отвечает повышению давления жидкости в капилляре. Подставляя в качестве Δp уравнение Лапласа (1.2.17), получим *условие капиллярной конденсации*

$$RT \ln \frac{p_s}{p} = \sigma \tilde{V} \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (1.6.6)$$

Для цилиндрической поры при идеальном смачивании $\rho_1 = r$, $\rho_2 = \infty$, поэтому

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{\sigma \tilde{V}}{r RT} \quad (1.6.7)$$

— *уравнение Томсона (Кельвина)*.

На изотермах адсорбции многих пористых материалов наблюдается скачок, соответствующий капиллярной конденсации; для этого скачка всегда характерен гистерезис адсорбции/десорбции, связанный с существованием на стенках пор грязи. Если пересчитать величину адсорбции на заполненный объём ($W = a\tilde{V}$) и оценить радиус поры по уравнению Томсона, то несложно вычислить эффективную поверхность адсорбента. Для цилиндрической поры $V = \pi r^2 l$, $S = 2\pi r l$, поэтому $S = \frac{2V}{r}$.

Другой путь определения эффективной поверхности пористого материала — измерение адсорбции при заполнении одного монослоя, то есть при покрытии всего адсорбента (включая

поры) тонкой плёнкой адсорбата. Для такой плёнки условие механического равновесия можно записать в виде $\Delta p \cdot dV = \sigma dS$, где Δp – лапласовское давление, а V – объём жидкости на поверхности (то есть объём плёнки). Выражая Δp из (1.6.5), получим

$$\sigma dS = \frac{RT}{\tilde{V}} \ln \frac{p_s}{p} dV \Rightarrow S = \int_0^S dS = \frac{RT}{\sigma \tilde{V}} \ln \frac{p_s}{p} \int_{\Delta V} = \frac{RT}{\sigma \tilde{V}} \ln \frac{p_s}{p} \Delta V,$$

где ΔV обозначает изменение объёма газа при адсорбции, измеряемое в объёмном методе.

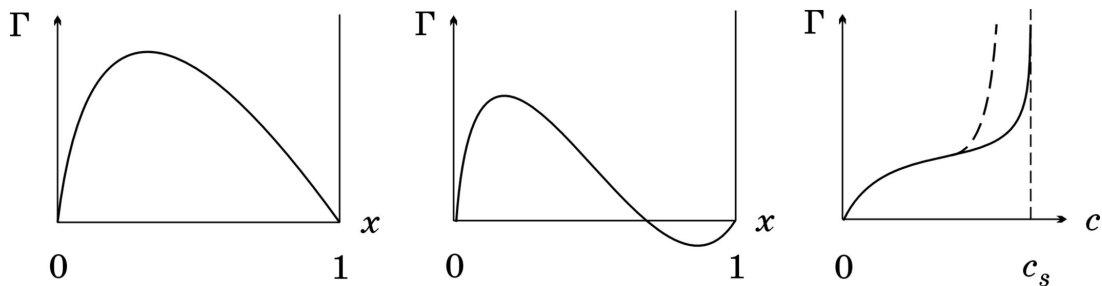
Отметим, что капиллярная конденсация сопровождается выделением значительного количества теплоты, связанной с энергетически выгодным образованием мениска. Теплота капиллярной конденсации сравнима с теплотой адсорбции первого монослоя и существенно превышает "обычную" теплоту конденсации (теплоту образования второго и последующих адсорбционных слоёв).

1.7. Адсорбция из растворов

В случае адсорбции из растворов избыточные величины Γ могут быть записаны через различные концентрации компонентов раствора; так,

$$\Gamma^{(c)} = \frac{V(c_0 - c)}{n_A S}, \quad \Gamma^{(g)} = \frac{m_s(g_0 - g)}{M n_A S}, \quad \Gamma^{(n)} = \frac{n_s(x_0 - x)}{n_A S}, \quad (1.7.1)$$

где нижние индексы 0 обозначают значения соответствующих величин в отсутствие адсорбента; c – объёмная концентрация, g – весовая, а x – мольная доля компонента; m_A – масса адсорбента, m_s – масса раствора, n_s – количество вещества раствора. Системы сравнения строятся аналогично 1.3 (фаза α – раствор без адсорбента, фаза β – адсорбент), однако некоторые условия меняются: по-прежнему, $n_A^s = 0$, но для концентраций $V^\alpha = V$, а для соответствующих долей $\sum_i M_i \Gamma_i^{(g)} = 0$, $\sum_i \Gamma_i^{(n)} = 0$ – условия вытеснения (адсорбируются лишь некоторые компоненты раствора).



Типичные изотермы адсорбции из растворов представлены на рисунке; величина Γ может быть как положительной, так и отрицательной. Для расслаивающихся растворов (правый рисунок) величина адсорбции бесконечно возрастает при приближении к концентрации расслоения (c_s); в случае пористых адсорбентов бесконечный рост Γ происходит при меньших концентрациях (пунктирная линия) – это *капиллярное расслаивание*.

Получим некоторые уравнения для случая мономолекулярной адсорбции из бинарного раствора; обозначим α_1, α_2 – число молекул компонентов раствора в адсорбционном слое (на единицу площади и на единицу количества адсорбента); α_{1m}, α_{2m} – максимальные величины α при отсутствии в растворе второго компонента; N_1, N_2 – число молекул компонентов в системе сравнения, отнесённое к единице площади и единице количества адсорбента. Тогда

$$\begin{aligned} x_1^0 &= \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \quad x_1 = \frac{N_1 - \alpha_1}{N_1 + N_2 - \alpha_1 - \alpha_2} \Rightarrow x_1^0 - x_1 = \frac{N_2 \alpha_1 - N_1 \alpha_2}{(N_1 + N_2)(N_1 + N_2 - \alpha_1 - \alpha_2)} = \\ &= \frac{(1 - x_1^0) \alpha_1 - x_1^0 \alpha_2}{N_1 + N_2 - \alpha_1 - \alpha_2} \Rightarrow \Gamma_1^{(n)} = \frac{n_s(x_1^0 - x_1)}{n_A S} = \alpha_1 - (\alpha_1 + \alpha_2) x_1^0. \end{aligned} \quad (1.7.2)$$

С другой стороны, введя $w_{im} = (\alpha_{im})^{-1}$, можно записать условие заполнения

$$\alpha_1 w_{1m} + \alpha_2 w_{2m} = 1 \Rightarrow \alpha_2 = \frac{1}{w_{2m}} - \frac{w_{1m}}{w_{2m}} \cdot \alpha_1 = \frac{\alpha_1(1 - x_1^0) - \Gamma_1^{(n)}}{x_1^0},$$

где в последнем равенстве использовано (1.7.2). Обозначая $\beta = \frac{w_{1m}}{w_{2m}}$ (коэффициент вытеснения) и имея в виду $\frac{1}{w_{2m}} = \beta \alpha_{1m}$, получим

$$\alpha_1 = \frac{\beta \alpha_{1m} x_1^0 + \Gamma_1^{(n)}}{1 + (\beta - 1)x_1^0} \Rightarrow \alpha_1 + \alpha_2 = \frac{\alpha_1 - \Gamma_1^{(n)}}{x_1^0} = \frac{\beta \alpha_{1m} + (1 - \beta)\Gamma_1^{(n)}}{1 + (\beta - 1)x_1^0}. \quad (1.7.3)$$

Теперь можно определить $x_1^{(s)}$ – мольную долю первого компонента на поверхности:

$$x_1^{(s)} = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} = \frac{\beta \alpha_{1m} x_1^0 + \Gamma_1^{(n)}}{\beta \alpha_{1m} + (1 - \beta)\Gamma_1^{(n)}}; \text{ при } \beta = 1 \quad x_1^{(s)} = \frac{\alpha_{1m} x_1^0 + \Gamma_1^{(n)}}{\alpha_{1m}} \quad (1.7.4)$$

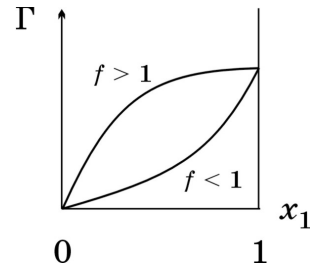
– эта формула определяет $x_1^{(s)}$ через экспериментальные величины x_1^0 , $\Gamma_1^{(n)}$, α_{1m} , α_{2m} .

Найдём уравнение изотермы адсорбции из бинарного раствора; для этого рассмотрим равновесие $(1) + (2)_s \rightleftharpoons (1)^s + (2)$. Если считать, что $\frac{x_1}{x_2} \approx \frac{x_1^0}{x_2^0}$, то

$$K = \frac{x_1^{(s)} x_2^0}{x_1^0 x_2^{(s)}} = \frac{D_1}{D_2} = \frac{x_1^{(s)}(1 - x_1^0)}{x_1^0(1 - x_1^{(s)})} \Rightarrow x_1^{(s)} = \frac{f x_1^0}{1 + (K - 1)x_1^0},$$

$\alpha_1 = \frac{\alpha_{1m} K x_1^0}{1 + (K - 1)x_1^0}$. Используя (1.7.3), получим

$$\Gamma_1^{(n)} = \alpha_1 + (\beta - 1)\alpha_1 x_1^0 - \beta \alpha_{1m} x_1^0 = \frac{\beta \alpha_{1m} x_1^0 (K - 1)(1 - \beta x_1^0)}{1 + (K - 1)x_1^0}. \quad (1.7.5)$$



При $f \gg 1$ это уравнение переходит в изотерму Ленгмюра, а при $x_1^0 \rightarrow 0$ – в уравнение Генри $\Gamma_1^{(n)} = \beta \alpha_{1m} (f - 1)x_1^0$. Типичные формы кривых представлены на рисунке.

2. Статистические модели в адсорбции

2.1. Канонический ансамбль

Суммы по состояниям для избыточных величин: рассмотрим адсорбционную систему как канонический ансамбль; используя общий подход Гиббса (метод избытков), необходимо применять аппарат статистической термодинамики как для реальной системы, так и для системы сравнения (которую будем далее обозначать верхним индексом ⁰). Ограничимся задачей об адсорбции газа на *инертном адсорбенте* (то есть адсорбенте, не изменяющемся в процессе адсорбции). В этом случае в статистической сумме могут быть разделены переменные, характеризующие адсорбент и адсорбат:

$$Z(N_A, V_A, N_a, V_a, T) = Z_A(N_A, V_A, T)Z_a(N_a, V_a, T),$$

причём, в соответствии с предположением об инертности адсорбента, $Z_A = Z_A^0$. Для удобства будем также считать, что $V_a^0 = V_a$. Используя определение энергии Гельмгольца $F = -kT \ln Z$, получим

$$F^s = F - F^0 = -kT \ln \frac{Z}{Z^0} = -kT \ln Z_a^s, \text{ где } Z_a^s = \frac{Z_a}{Z_a^0} \quad (2.1.1)$$

— формально "избыточная" сумма по состояниям.

Аналогично получим

$$U^s = U - U^0 = kT^2 \frac{\partial \ln Z_a}{\partial T} - kT^2 \frac{\partial \ln Z_a^0}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_a^s}{\partial T}, \quad (2.1.2)$$

то есть все избыточные величины могут быть рассчитаны по обычным формулам статистической термодинамики, использующим в качестве суммы по состояниям Z_a^s . Это, в частности, означает, что в случае инертного адсорбата избыточные величины не зависят от переменных, характеризующих адсорбент.

Общее уравнение изотермы адсорбции: величину Z_a^0 можно вычислить в приближении одноатомного идеального газа; как показано в лекциях по физической химии (4.1) $Z_a^0 = \frac{V_a^{N^0}}{\Lambda^{3N^0} N^0!}$, где $\Lambda = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$ — тепловая длина волны (см. лекции по статистической термодинамике, 2.2). С другой стороны, в реальной системе молекулы адсорбата находятся в поле адсорбента, которое должно быть учтено заменой V^N на конфигурационный интеграл (см. лекции по физической химии, 4.5) $Z_a = \frac{Z_{conf}(N, T)}{\Lambda^{3N} N!}$.

Уравнение изотермы можно определить из условия равенства химических потенциалов адсорбата и свободного газа:

$$\begin{aligned} \mu = \frac{\partial F}{\partial N} \Rightarrow \mu_a^0 &= -kT \frac{\partial \ln Z_a^0}{\partial N^0} = -kT \ln \frac{V}{N^0 \Lambda^3}, \quad \mu_a = -kT \frac{\partial \ln Z_{conf}}{\partial N} + kT \ln(N \Lambda^3); \\ \mu_a = \mu_a^0 \Rightarrow \ln \frac{V_a N^0}{N} &= \frac{\partial \ln Z_{conf}}{\partial N} = f \Rightarrow N^s = N - N^0 = \frac{e^f - V_a}{kT} \cdot p, \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

где в последнем переходе использовано уравнение состояния идеального газа $pV_a = N^0 kT$. Уравнение (2.1.3) является общим уравнением изотермы адсорбции для канонического ансамбля в приближении инертного адсорбента.

Общее уравнение изотермы можно упростить, вводя определённые приближения для конфигурационного интеграла; например,

$$f \approx \frac{\ln Z_{conf}(N) - \ln Z_{conf}(N-1)}{N - (N-1)} = \ln \frac{Z_{conf}(N)}{Z_{conf}(N-1)} \Rightarrow N^s = \frac{Z_{conf}(N)}{Z_{conf}(N-1)} - V_a \cdot p. \quad (2.1.4)$$

Теперь можно пренебречь взаимодействием адсорбат–адсорбат – при этом переменные в конфигурационном интеграле разделяются, и $Z_{conf}(N) = z_c^N$. Соответственно,

$$N^s = \frac{z_c - V_a}{kT} \cdot p = K_G \cdot Ap \quad (2.1.5)$$

– уравнение Генри (K_G – константа Генри).

Замечание: уравнение (2.1.5) даёт простой способ статистического вычисления константы Генри – достаточно определить z_1 для какого-либо модельного потенциала. Фактически,

$$K_G = \frac{1}{AkT} \int \left(e^{\frac{U}{kT}} - 1 \right) d\mathbf{r}. \quad (2.1.6)$$

В случае многоатомных молекул необходимо добавить к интегрированию по координатам интегрирование по углам Эйлера, определяющим ориентацию молекулы относительно поверхности адсорбента.

2.2. Большой канонический ансамбль

Построим большую каноническую сумму по состояниям для реальной системы и системы сравнения

$$\Xi = \sum_{N_a, N_A} Z(N_A, V_A, N_a, V_a, T) \lambda_a^{N_a} \lambda_A^{N_A}, \quad \Xi^0 = \sum_{N_a^0, N_A^0} Z^0(N_A^0, V_A^0, N_a^0, V_a^0, T) (\lambda_a^0)^{N_a^0} (\lambda_A^0)^{N_A^0},$$

где $\lambda = e^{\frac{\mu}{kT}}$ – активность (см. лекции по статистической термодинамике, 4.1). Продолжая работать в приближении инертного адсорбента и разделяя каноническую сумму по состояниям на два сомножителя (как сделано в 2.1), получим

$$\Xi = \sum_{N_A} Z_A(N_A, V_A, T) \lambda_A^{N_A} \cdot \sum_{N_a} Z_a(N_a, V_a, T) \lambda_a^{N_a} = \Xi_A \Xi_a, \quad \Xi^0 = \Xi_A^0 \Xi_a^0.$$

Заметим, что $\ln \Xi = \frac{pV}{kT}$, $\ln \Xi = \frac{p^0 V^0}{kT^0}$, но, по определению системы сравнения, $p = p^0$, $V = V^0$, $T = T^0$, поэтому $\Xi = \Xi^0$. Значит, поскольку $Z_A = Z_A^0$,

$$\begin{aligned} \ln \Xi - \ln \Xi^0 &= 0 = \ln \Xi_a - \ln \Xi_a^0 + \frac{(\mu_A - \mu_A^0) N_A}{kT} \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln \frac{\Xi_a}{\Xi_a^0} &= \ln \Xi_a^s = \frac{N_A (\mu_A^0 - \mu_A)}{kT} = \frac{\varphi A}{kT}, \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

где использовано определение двумерного давления, введённое в 1.3, а величина Ξ_a^s может формально рассматриваться как избыточная. Уравнение (2.2.1) позволяет, зная большие суммы по состояниям, определять уравнение состояния адсорбата; заметим, что в такое уравнение вновь (как и в 1.3) не входят характеристики адсорбента.

Вычислим среднее избыточное число частиц адсорбата; имея в виду соотношение $\langle N \rangle = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$ (см. лекции по статистической термодинамике, 1.6), получим

$$\langle N_a^s \rangle = \langle N_a \rangle - \langle N_a^0 \rangle = \lambda_a \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{T, V, \mu_A} - \lambda_a^0 \left(\frac{\partial \ln \Xi^0}{\partial \lambda_a^0} \right)_{T, V, \mu_A^0} = \lambda_a \frac{\partial \ln \Xi_a}{\partial \lambda_a} - \lambda_a^0 \frac{\partial \ln \Xi_a^0}{\partial \lambda_a^0}.$$

Адсорбат и свободный газ находятся в равновесии, поэтому $\mu_a = \mu_a^0$, $\lambda_a = \lambda_a^0$ и

$$\langle N^s \rangle = \lambda_a \frac{\partial \ln \Xi_a^s}{\partial \lambda_a}. \quad (2.2.2)$$

Таким образом, в случае большого канонического распределения избыточные величины рассчитываются из Ξ_a^s (также как в 2.1 – из Z_a^s) и не зависят от переменных, характеризующих адсорбент.

2.3. Решёточные модели

Определение: *решёточными моделями* в адсорбции называют представление поверхности адсорбента в виде системы центров (узлов решётки), которые в ходе адсорбции заполняются молекулами адсорбата. Центры могут быть неэквивалентными, что позволяет использовать решёточные модели как для однородных, так и для неоднородных поверхностей.

Вычисление суммы по состояниям: пусть решётка имеет B узлов, которые заполняются N молекулами. Будем считать, что свободному узлу соответствует нулевая энергия, а занятому — энергия ε . В этом случае потенциал может быть записан как

$$\Phi = N\varepsilon + N_{11}w, \quad (2.3.1)$$

где N_{11} — число пар, в которых происходит взаимодействие адсорбат–адсорбат, w — энергия каждого такого взаимодействия. Используя (2.3.1) и имея в виду, что вне узлов решётки $\Phi = 0$, получим (кинетическая энергия равна нулю, поскольку молекулы локализованы в узлах решётки)

$$Z_a = \frac{1}{h^{3N}N!} \cdot \int e^{-\frac{\Phi}{kT}} \delta(\mathbf{p}_1) \dots \delta(\mathbf{p}_N) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{i_1}) \dots \delta(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_{i_N}) d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N,$$

где \mathbf{r}_{i_j} — положения узлов решётки. Интегрирование δ -функций даёт нулевые значения импульсов и положений узлов решётки, однако необходимо иметь в виду, что набор значений \mathbf{p} и \mathbf{r} задаёт какое-то состояние системы. В терминах классического Γ -пространства одно состояние — ячейка объёмом h^{3N} ; с другой стороны, в общем случае $B < N$, поэтому необходимо учесть различные возможности размещения молекул по узлам. Соответственно,

$$Z_a = e^{-\frac{N\varepsilon}{kT}} \cdot \sum_{N_{11}} \omega(N, N_{11}, B) e^{-\frac{wN_{11}}{kT}}, \quad (2.3.2)$$

где $\omega(N, N_{11}, B)$ — комбинаторный фактор, включающий деление на $N!$, — число размещений N частиц по B узлам с образованием N_{11} взаимодействующих пар; h^{3N} сокращается с результатом интегрирования δ -функций.

Внутренние степени свободы молекул адсорбата можно учесть введением дополнительно потенциала $\varphi(\mathbf{r})$; при этом для простоты будем считать, что w по-прежнему не зависит от \mathbf{r} , и просто вынесем множитель (2.3.2) за знак интеграла. В этом случае

$$\begin{aligned} Z_a &= e^{-\frac{N\varepsilon}{kT}} \cdot \sum_{N_{11}} \omega(N, N_{11}, B) e^{-\frac{wN_{11}}{kT}} \cdot \int e^{-\frac{\sum_i \mathbf{p}_i^2}{2mkT}} e^{-\frac{N\varphi(\mathbf{r})}{kT}} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot e^{-\frac{N\varepsilon}{kT}} \cdot \sum_{N_{11}} \omega(N, N_{11}, B) e^{-\frac{wN_{11}}{kT}} \left(\int e^{-\frac{\varphi(\mathbf{r})}{kT}} d\mathbf{r} \right)^N. \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

Можно, например, считать $\varphi(\mathbf{r})$ параболическим потенциалом (что отвечает гармоническим колебаниям вблизи положения равновесия); тогда $\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} k_{\alpha} x_{\alpha}^2$ (x_{α} — отклонения от равновесного положения по координате α , k_{α} — силовые постоянные) и

$$Z_a = \left(\frac{kT}{h} \right)^{3N} \frac{1}{(\nu_x \nu_y \nu_z)^N} \cdot e^{-\frac{N\varepsilon}{kT}} \cdot \sum_{N_{11}} \omega(N, N_{11}, B) e^{-\frac{wN_{11}}{kT}}. \quad (2.3.4)$$

В более общем случае

$$Z_a = z_a^N z_{in}^N \cdot e^{-\frac{N\varepsilon}{kT}} \cdot \sum_{N_{11}} \omega(N, N_{11}, B) e^{-\frac{wN_{11}}{kT}}, \quad (2.3.5)$$

где z_a — так называемый неконфигурационный вклад в сумму по состояниям одной молекулы (то есть, например, вклад колебаний в (2.3.4)), а z_{in} — сумма по состояниям для внутренних степеней свободы (например, вращений), изменяющих конфигурацию молекулы на поверхности.

Физический смысл: в принципе, решёточные модели адсорбции не имеют прямого физического смысла. Их основным недостатком является ограничение по заполнению поверхности — число B конечно или счётно, в то время как формально физическая адсорбция допускает неограниченный рост значений N . По этой причине решёточные модели дают неправильное описание адсорбции при $N \rightarrow B$.

Важная особенность решёточных моделей — их соответствие описанию адсорбции по Гиббсу (см. 1.1); такое соответствие является сугубо формальным и основано лишь на том, что статистическая сумма (2.3.2) — (2.3.5) не зависит от объёма системы. Можно столь же формально считать системой сравнения газ, занимающий произвольный объём над пустой решёткой, содержащей B узлов, — в этом случае все получившиеся уравнения будут совпадать с феноменологическими соотношениями для избыточных величин. По этой причине решёточные модели широко используют в адсорбции, не делая различий между термодинамическими функциями в рамках решёточных моделей и избыточными значениями этих функций.

2.4. Модель Ленгмюра

Модель Ленгмюра (см. 1.5) является простейшей решёточной моделью — она не учитывает взаимодействие между молекулами адсорбата, поэтому комбинаторный фактор $\omega(N, N_{11}, B)$ в уравнениях (2.3.2) — (2.3.5) вычисляется как простое число размещений N частиц по B узлам. $w = 0$; значит,

$$Z_a = \frac{B!}{N!(B-N)!} \cdot z_a^N z_{in}^N \cdot e^{-\frac{N\varepsilon}{kT}}. \quad (2.4.1)$$

Запишем энергию Гельмгольца через степень заполнения $\theta = \frac{N}{B}$

$$F_a = -kT \ln Z_a = -BkT \left(-\theta \ln \theta - (1-\theta) \ln(1-\theta) - \frac{\theta\varepsilon}{kT} + \theta \ln(z_a z_{in}) \right) \Rightarrow \quad (2.4.2)$$

$$\Rightarrow \mu_a = \frac{\partial F_a}{\partial N} = \frac{1}{B} \frac{\partial F_a}{\partial \theta} = kT \left(\ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{\varepsilon}{kT} - \ln(z_a z_{in}) \right) = kT \ln \frac{\theta}{z_a z_{in} (1-\theta) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}.$$

Условие равновесия со свободным газом даёт $\mu_a = \mu_a^0 = \mu_0 + kT \ln p$, поэтому

$$p = \frac{\theta}{(1-\theta) \cdot z_a z_{in} e^{\frac{\mu_0 - \varepsilon}{kT}}} = \frac{\theta}{K(1-\theta)}, \quad K = z_a z_{in} \cdot e^{\frac{\mu_0 - \varepsilon}{kT}} \quad (2.4.3)$$

— уравнение *изотермы Ленгмюра*.

Вычислим энтропию адсорбата; согласно (2.4.2)

$$S_a = - \left(\frac{\partial F_a}{\partial T} \right)_\theta = Bk \left(-\theta \ln \theta - (1-\theta) \ln(1-\theta) + \theta \ln(z_a z_{in}) + \theta T \cdot \frac{\partial \ln(z_a z_{in})}{\partial T} \right). \quad (2.4.4)$$

Если пренебречь z_{in} и рассматривать z_a в гармоническом приближении (уравнение (2.3.4)), то получим

$$z_a = \prod_{\alpha} \frac{kT}{h\nu_{\alpha}}, \quad \frac{\partial \ln z_a}{\partial T} = \frac{3}{T}, \quad S_a = Bk (-\theta \ln \theta - (1-\theta) \ln(1-\theta) + \theta(3 + \ln z_a)).$$

Переходя к среднемольной энтропии

$$\tilde{S}_a = \frac{S_a}{N} N_A = \frac{S_a}{\theta} \frac{N_A}{B} = \frac{R}{\theta} (-\theta \ln \theta - (1 - \theta) \ln(1 - \theta)) + R(3 + \ln z_a), \quad (2.4.5)$$

получим разделение на конфигурационную и термическую составляющие

$$\tilde{S}_a^{conf} = -\frac{R}{\theta} (\theta \ln \theta + (1 - \theta) \ln(1 - \theta)), \quad \tilde{S}_a^{therm} = R(3 + \ln z_a), \quad (2.4.6)$$

первая из которых определяется только величиной θ , а вторая, наоборот, не зависит от θ и определяется температурой, а также колебаниями молекулы на поверхности.

Заметим, что обычные соотношения статистической термодинамики позволяют, используя статистическую сумму (2.4.1), вычислять внутреннюю энергию и двумерное давление адсорбата в рамках модели Ленгмюра. Далее можно с помощью аппарата, развитого в 1.3, переходить от среднемольных величин к дифференциальным, а также рассчитывать различные теплоты адсорбции.

2.5. Решёточные модели со взаимодействием

Важной особенностью решёточных моделей является возможность учёта взаимодействий адсорбат—адсорбат. Рассмотрим в качестве примера *адсорбционную модель Изинга*, предполагающую, что две молекулы, находящиеся на соседних центрах, взаимодействуют с энергией w , а молекулы, не находящиеся на соседних центрах, не взаимодействуют. n — координационное число — характеризует размерность решётки.

Одномерная модель: пусть $n = 2$, то есть решётка представляет собой систему адсорбционных центров, лежащих на некоторой кривой. Для того, чтобы избежать краевых эффектов, удобно замкнуть эту кривую, образовав кольцо. Вычислим для такого кольца комбинаторный фактор.

Проведём условные границы по местам соприкосновения занятых и незанятых центров; число таких границ равно $N_{01} = 2N - 2N_{11}$, то есть кольцо можно разделить на $(N - N_{11})$ участков занятых центров и $(N - N_{11})$ участков свободных центров. Таким образом, вычисление комбинаторного фактора сводится к вычислению числа способов размещения N частиц по $(N - N_{11})$ ячейкам (участкам занятых центров) и $(B - N)$ пустых центров по $(N - N_{11})$ ячейкам (участкам свободных центров). В обоих размещениях в каждую ячейку должно попасть не менее одной частицы (пустого центра), что требует использования соотношений комбинаторики, учитывающих этот запрет. Заметим, что размещения независимы, то есть общий комбинаторный фактор равен произведению двух чисел размещений.

В принципе, число размещений n неразличимых частиц по r ячейкам с запретом равно C_{n-1}^{r-1} (см. лекции по теории вероятностей, 1.2). Тем не менее, необходимо иметь в виду то, что ячейки формально замкнуты в кольцо, а потому число размещений без запрета равно $C_{n+r}^n = C_{n+r}^r$, а число размещений с запретом $C_{n-r+r}^r = C_n^r$ (подробнее см. в лекциях по теории вероятностей — при выводе формулы для числа размещений без запрета строится двоичный вектор, который, для замкнутой системы ячеек, содержит не $n + r - 1$, а $n + r$ цифр).

Таким образом,

$$\omega_1 = \frac{N!}{(N - N_{11})! N_{11}!}, \quad \omega_2 = \frac{(B - N)!}{(N - N_{11})! (B - 2N + N_{11})!},$$

$$\omega(B, N, N_{11}) = \omega_1 \omega_2 = \frac{(B - N)! N!}{N_{11}! (B - 2N + N_{11})! ((N - N_{11})!)^2}. \quad (2.5.1)$$

Последнее соотношение иногда записывают иначе, используя $N_{01} = 2(N - N_{11})$

$$\omega(B, N, N_{01}) = \frac{(B - N)! N!}{(N - \frac{N_{01}}{2})! (B - N - \frac{N_{01}}{2})! ((\frac{N_{01}}{2})!)^2}, \quad (2.5.2)$$

– подобная форма бывает полезна в задачах физики твёрдого тела, то есть при использовании модели Изинга для магнитного упорядочения или упорядочения заселений позиций в сплавах.

Построим каноническую сумму по состояниям (считая, что $z_{in} = 1$):

$$Z_a = \sum_{N_{11}} \frac{(B - N)!N!}{N_{11}!(B - 2N + N_{11})!((N - N_{11})!)^2} \cdot z_a^N e^{-\frac{N\varepsilon + N_{11}w}{kT}}. \quad (2.5.3)$$

Точное вычисление таких сумм невозможно, поэтому обычно их просто заменяют максимальным слагаемым (обычно все статистические расчёты проводят в термодинамическом пределе $N, B \rightarrow \infty$; $\frac{N}{B} = \text{const}$, то есть все функции изменяются достаточно быстро, а различие между максимальным членом и остальными слагаемыми очень велико). Удобнее искать максимум логарифма, то есть решать относительно N_{11} уравнение

$$\frac{\partial}{\partial N_{11}} \ln \left(\omega(B, N, N_{11}) e^{-\frac{N_{11}w}{kT}} \right) = 0. \quad (2.5.4)$$

Используя формулу Стирлинга и обозначая решение уравнения (2.5.4) через N_{11}^* , найдём

$$\frac{N_{11}^*(B - 2N + N_{11}^*)}{(N - N_{11}^*)^2} = e^{-\frac{w}{kT}} = x \Rightarrow (N_{11}^*)^2(x - 1) - N_{11}^*(2Nx + B - 2N) + N^2x = 0$$

– квадратное уравнение, корни которого несложно выписать в явном виде

$$N_{11}^* = \frac{2Nx + B - 2N - \sqrt{(2Nx + B - 2N)^2 - 4N^2x(x - 1)}}{2(x - 1)} = B \cdot \frac{2\theta x + 1 - 2\theta - \beta}{2(x - 1)}, \quad (2.5.5)$$

где $\beta^2 = 1 + 4\theta(1 - \theta)(x - 1)$, а выбор знака "минус" перед корнем связан с тем, что для второго корня $N_{11}^* \rightarrow \infty$ при $x \rightarrow 1$, что не имеет физического смысла (в то время как для знака "минус" получается неопределённость, раскрываемая по правилу Лопиталья). θ – степень заполнения – имеет тот же смысл, что и в 2.4.

Теперь можно подставить (2.5.5) в (2.5.3) и вычислить различные термодинамические функции. Тем не менее, для того, чтобы определить уравнение изотермы адсорбции, удобнее построить большую сумму по состояниям:

$$\Xi = \sum_{N_{11}} e^{-\frac{N_{11}w}{kT}} \sum_{N=0}^{N=B} \frac{(B - N)!N!}{N_{11}!(B - 2N + N_{11})!((N - N_{11})!)^2} z_a^N \lambda_a^n e^{-\frac{N\varepsilon}{kT}}, \quad (2.5.6)$$

где λ_a – коэффициент активности (см. 2.2 или лекции по статистической термодинамике, 4.1). Здесь вновь можно заменить сумму максимальным слагаемым, решая уравнение

$$\frac{\partial}{\partial N} \ln \left(\omega(B, N, N_{11}) z_a^N \lambda_a^N e^{-\frac{N\varepsilon}{kT}} \right) = 0. \quad (2.5.7)$$

Разложение факториалов по формуле Стирлинга позволяет найти

$$z_a \lambda_a e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \frac{(B - N^*)(N^* - N_{11})^2}{N^*(B - 2n^* + N_{11})^2} = \frac{1 - \theta}{\theta} \frac{(\theta - \frac{N_{11}}{B})^2}{(1 - 2\theta + \frac{N_{11}}{B})^2}.$$

Подставляя сюда (2.5.5), получим

$$z_a \lambda_a e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \frac{1 - \theta}{\theta} \left(\frac{\beta - 1}{2x - 1 - 2\theta x + 2\theta - \beta} \right)^2. \quad (2.5.8)$$

Наконец, домножая числитель и знаменатель на $(2x - 1 - 2\theta x + 2\theta + \beta)$, найдём

$$z_a \lambda_a e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \frac{\theta}{x^2(1-\theta)} \left(\frac{\beta - 1 + 2\theta}{2\theta} \right)^2 = \frac{1-\theta}{\theta} \left(\frac{2\theta}{\beta + 1 - 2\theta} \right)^2 \quad (2.5.9)$$

— уравнение Фаулера-Гуггенгейма, соответствующее изотерме адсорбции в рамках одномерной модели Изинга. Действительно, для свободного газа можно записать $\mu = \mu^0 + kT \ln p$, но, с другой стороны, $\mu_a = \mu_a^0$, поэтому $\lambda_a = e^{\frac{\mu_a}{kT}} = e^{\frac{\mu^0}{kT}} p$. Окончательно находим

$$p = \frac{e^{\frac{\varepsilon - \mu^0}{kT}}}{z_a} \frac{\theta}{x^2(1-\theta)} \left(\frac{2\theta}{\beta + 1 - 2\theta} \right)^2 \quad (2.5.10)$$

— уравнение изотермы адсорбции.

Двухмерная модель: в случае двухмерной решётки устранение краевых эффектов может быть достигнуто устремлением B к бесконечности или замыканием поверхности в тор. В общем случае расчёт комбинаторного фактора для двухмерной решётки невозможен, поэтому необходимо введение приближений. Рассмотрим простейшее из таких приближений — *Брэгга-Вильямса*, — предполагающее случайное (несмотря на существование взаимодействия адсорбат—адсорбат) размещение молекул на поверхности. Соответственно, сумма комбинаторных факторов по N_{11} (см. (2.3.5)) равна числу размещений N частиц по B ячейкам (C_B^N).

Если n — координационное число, то вблизи каждого центра есть nN других центров. Вероятность заселения каждого из таких центров равна $\theta = \frac{N}{B}$, поэтому число взаимодействующих пар $N_{11} = \frac{1}{2} \cdot \theta nN$ (деление на два позволяет избежать двойного счёта каждой пары).

Таким образом, каноническая сумма по состояниям (2.3.5) ($z_{in} = 1$)

$$Z_a = \frac{B!}{N!(B-N)!} \cdot z_a^N e^{-\frac{N\varepsilon}{kT}} e^{-\frac{nN\theta w}{2kT}}. \quad (2.5.11)$$

По аналогии с моделью Ленгмюра (см. 2.4) получим

$$\mu_a = -\frac{kT}{B} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial \theta} = kT \ln \frac{\theta}{z_a(1-\theta)} + \varepsilon + n\theta w; \quad p = e^{\frac{\mu_a - \mu^0}{kT}} = \frac{\theta}{K(1-\theta)} \cdot e^{\frac{nw}{kT}\theta} \quad (2.5.12)$$

— уравнение адсорбции для двухмерной модели Изинга в приближении Брэгга-Вильямса.

2.6. Модель БЭТ

Получим уравнение изотермы БЭТ (см. 1.5), используя аппарат статистической термодинамики. Будем рассматривать решётку, на каждом центре которой может находиться произвольное число молекул адсорбата, причём первой из них соответствует энергия взаимодействия с адсорбентом ε , а всем последующим — энергия L , равная теплоте конденсации пара адсорбата. Взаимодействие адсорбат—адсорбат отсутствует.

Если на центре находятся N молекул, то каноническая сумма по состояниям для этого центра

$$z(N) = f_a f_L^{N-1}, \quad f_a = z_a z_{in} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad f_L = z_L z_{in} e^{-\frac{L}{kT}},$$

где z_a и z_L отвечают неконфигурационным вкладам в сумму по состояниям (см. 2.3) для молекул в первом и последующих адсорбционных слоях соответственно. Большая каноническая сумма по состояниям

$$\xi = \sum_{N \geq 0} z(N) \lambda^N = 1 + f_a \lambda + f_a f_L \lambda^2 + f_a f_L^2 \lambda^3 + \dots,$$

где естественным образом принято $z(0) = 1$. Суммируя геометрическую прогрессию, найдём

$$\xi = 1 + \frac{f_a \lambda}{1 - f_L \lambda} = \frac{1 + (f_a - f_L) \lambda}{1 - f_L \lambda}. \quad (2.6.1)$$

Заметим, что, используя (2.2.2), можно получить соотношение

$$\theta = \frac{\langle N \rangle}{B} = \lambda \frac{1}{B} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial \ln \Xi^{\frac{1}{B}}}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial \ln \xi}{\partial \lambda}, \quad (2.6.2)$$

где вместо Ξ_a^s подставлена Ξ , поскольку в качестве системы сравнения в решёточных моделях выступает пустая решётка (см. 2.3); отсутствие взаимодействия адсорбат–адсорбат позволяет записать $\Xi = \xi^B$. Подставляя (2.6.1) в (2.6.2), найдём

$$\theta = \lambda \left(\frac{f_a - f_L}{1 + \lambda(f_a - f_L)} + \frac{f_L}{1 - f_L \lambda} \right) = \frac{\lambda f_a}{(1 + \lambda(f_a - f_L))(1 - f_L \lambda)}.$$

Если теперь обозначить $\frac{f_a}{f_L} = \frac{z_a}{z_L} e^{-\frac{\varepsilon-L}{kT}} = C$, то окажется, что

$$\theta = \frac{C(\lambda f_L)}{(1 - \lambda f_L)(1 + (\lambda f_L)(C - 1))}. \quad (2.6.3)$$

Заметим, что это уравнение совпадает с (1.5.5) в том случае, когда $\lambda f_L = \frac{p}{p_s}$.

Связь между λf_L и $\frac{p}{p_s}$ может быть установлена при рассмотрении равновесия между паром и верхними слоями адсорбата. Для идеального газа

$$Z = \frac{z^N}{N!} \Rightarrow \mu = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -kT \ln \frac{z}{N};$$

значит, если считать насыщенный пар идеальным газом, то $\mu_g^s = -kT \frac{z_g^s}{N_g^s}$, где z_g^s – сумма по состояниям для одной молекулы насыщенного пара. С другой стороны, для адсорбата (жидкости) в рамках модели БЭТ (невзаимодействующих частиц) $Z_L = f_L^{N_L}$, поэтому $\mu_L = -kT \ln f_L$.

$$\mu_L = \mu_g^s \Rightarrow \lambda f_L = \frac{\lambda z_g^s}{N_g^s} = \frac{\Lambda^3}{kT z_{in}} p \cdot \frac{1}{N_g^s} \cdot \frac{V_g^s z_{in}}{\Lambda^3} = \frac{p}{kT} \frac{V_g^s}{N_g^s} = \frac{p}{p_s},$$

где использованы соотношения статистической термодинамики идеального газа

$$z = \frac{V}{\Lambda^3} z_{in}, \quad \mu = -kT \ln \frac{V z_{in}}{N \Lambda^3} = -kT \ln \frac{kT z_{in}}{\Lambda^3 p}, \quad \lambda = e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{p \cdot \Lambda^3}{kT z_{in}}.$$

Таким образом, как и в случае модели Ленгмюра уравнение изотермы БЭТ может быть получено в рамках статистического описания адсорбции.