

УДК 541.183

**РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ОПИСАНИЯ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ
В РАМКАХ ОСНОВНЫХ ПОСТУЛАТОВ
ТЕОРИИ ЛЭНГМЮРА**

B. E. Островский

Рассмотрен вопрос о виде изотерм для адсорбции на однородной и неоднородной поверхности, с диссоциацией и без диссоциации, когда молекула адсорбата занимает на поверхности одну элементарную площадку или несколько, для полимолекулярной адсорбции и для адсорбции в микропорах.

Библиография — 74 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение основных постулатов	849
II. Изотермы адсорбции на однородной поверхности и в отсутствие взаимодействия между адсорбированными молекулами	852
III. Изотермы адсорбции на неоднородных поверхностях в отсутствие взаимодействия между адсорбированными молекулами	858
IV. Изотермы адсорбции на однородной поверхности в условиях взаимодействия адсорбированных частиц	862
V. Изотермы полимолекулярной адсорбции на однородной поверхности	867
VI. Изотермы полимолекулярной адсорбции на неоднородной поверхности	870
VII. Изотерма адсорбции в микропорах	873
VIII. Заключение	873

I. ВВЕДЕНИЕ

Равновесие при адсорбции можно охарактеризовать, задав изотерму адсорбции

$$v = f(p), \quad (1)$$

где v — количество адсорбированного газа (или пара), p — равновесное давление, и вид функции

$$Q = f_1(v), \quad (2)$$

(Q — дифференциальная теплота адсорбции).

В зависимости от особенностей поверхности, от природы адсорбента, температуры и давления, характер функций, выражаемых уравнениями (1) и (2), может быть различным.

В данной работе рассмотрение проведено, в основном, в рамках общей теории адсорбции, основы которой были заложены Лэнгмюром. Но вначале остановимся кратце на долэнгмюровских представлениях о природе явлений на границе раздела твердого тела с газом или паром. Первые теоретические представления об адсорбции газов и паров были высказаны Аррениусом в 1911 г.¹ и несколько позже были математически обработаны Эйкеном². Аррениус исходил из предположения Ван-дер-Ваальса о том, что между жидкостью и ее паром нет резкого перехода от одной фазы к другой, а имеется некоторый переходный слой, свойства

которого по мере удаления от поверхности жидкости непрерывно изменяются от свойств жидкости к свойствам пара. На основании того, что для различных газов и паров последовательность адсорбируемости совпадает с последовательностью конденсируемости, Аррениус принял, что адсорбционные силы имеют ту же природу, что и молекулярные силы, а следовательно, они функционально связаны со значением силовой постоянной в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Развивая эту точку зрения, Эйкен считал, что переходный слой — это миниатюрная атмосфера, молекулы которойдерживаются вблизи поверхности под действием некоторого потенциала ε , являющегося функцией расстояния адсорбированной молекулы от поверхности²:

$$\varepsilon = c/f(r). \quad (3)$$

Здесь c — постоянная, зависящая от природы адсорбента и адсорбата. В отличие от Эйкена, Беккер³ принимал, что молекулы в переходном слое притягиваются друг к другу с силой, убывающей экспоненциально, по мере увеличения расстояния между ними.

Дальше других в области развития идей Аррениуса пошел Поляни, первая работа которого, посвященная этому вопросу, относится к 1916 г.⁴ Поляни считал, что силовое поле вблизи адсорбента должно обладать теми же свойствами, что и гравитационное поле, т. е. оно не экранируется, не влияет на взаимодействие адсорбированных молекул и не зависит от температуры, но в отличие от поля сил тяжести оно специфично. Адсорбцию вычисляли из распределения потенциала; т. е. нужно было знать вид зависимости $\varepsilon=f(\varphi)$, определяющей объем пространства над поверхностью адсорбента, в котором потенциал имеет значения больше ε . Указанная зависимость по теории Поляни определяет бесконечное семейство изотерм и позволяет вычислить адсорбцию при любой заданной температуре. Характер кривой $f(\varphi)$, выражющей распределение потенциала, определяли по одной изотерме адсорбции, снятой ниже критической температуры адсорбата. Искомое распределение получали в результате совместного решения уравнений

$$\varepsilon = RT \ln(p_0/p) \quad (4)$$

и

$$\varphi = v/d, \quad (5)$$

где p_0 — давление насыщенного пара при температуре T , d — плотность адсорбированного вещества в жидком состоянии при температуре T . Поляни считал, что силы сцепления между молекулами обуславливаются тем, что эти молекулы определенным образом поляризованы.

Позже Лондон доказал⁵, что если две частицы находятся достаточно близко друг к другу, то их электроны двигаются таким образом, что статистически предпочтительнее состояния, при которых электроны обеих частиц смешены в одну и ту же сторону относительно ядер этих частиц. Это явление является результатом взаимодействия мгновенных дипольных моментов, которое обуславливает наличие сил сцепления.

Положения, лежащие в основе теории Поляни, неоднократно критиковались (см., например,⁶) и, хотя многие экспериментальные данные не противоречили этой теории, уже к началу 30-х годов было широко распространено мнение, что не только адсорбцию газов, но также и адсорбцию паров (на начальной стадии), надо описывать, исходя из представлений Лэнгмюра, а не из представлений Поляни (например,⁷). В 1938 г. Жуховицкий⁸ на основании физических представлений теории

Поляни сформулировал теорию адсорбции из реальных растворов и со-
поставил выводы теории с опытными данными. При количественной про-
верке оказалось, что формулы потенциальной теории противоречат экс-
перименту; например, для объяснения положения максимума адсорбции
при изменении концентрации четыреххлористого углерода в бензole
надо было принять, что средний потенциал адсорбции равен 85 000 кал,
однако это совершенно нереально для сил Ван-дер-Ваальса. Предсказа-
ния теории не оправдывались и качественно. Так компонент, для кото-
рого теория предсказывала отрицательную адсорбцию, адсорбировался
положительно из разбавленных по отношению к нему растворов. Резуль-
таты⁸ ставят под сомнение физическую картину адсорбции, лежащую в
основе теории Поляни.

Основы современной теории адсорбции были заложены Лэнгмюром
в 1916 г.⁹. Лэнгмюр считал, что на каждой единице площади поверхности
кристалла должно быть определенное количество мест, способных адсор-
бировать газовые молекулы. Большее количество молекул может быть
адсорбировано только благодаря образованию дополнительных слоев
молекул. Силы, действующие между двумя слоями адсорбированных мо-
лекул газа, должны быть намного меньше, чем силы, действующие меж-
ду поверхностным слоем кристалла и первым слоем адсорбированных
молекул. Скорость испарения из второго слоя обычно намного выше, чем
из первого слоя, так что количество молекул во втором слое должно
быть пренебрежимо малым. Когда молекула газа наталкивается на уже
покрытый слоем адсорбированных молекул участок поверхности, она
вновь испаряется обычно так быстро, что явление неотличимо от отра-
жения. В случае адсорбции паров при давлениях, приближающихся к
давлению насыщенного пара, согласно Лэнгмюру, должна быть тенден-
ция к тому, чтобы толщина адсорбированных пленок становилась более
одного монослоя.

Лэнгмюр исходил из того, что силы, которые действуют между ато-
мами кристалла и атомами адсорбированного вещества, той же самой
природы, что и силы, действующие между соседними атомами кристал-
ла; проявление этих сил является результатом химической ненасыщен-
ности поверхностных атомов кристалла. (Подобная мысль несколько
ранее была высказана Габером¹⁰). Продолжительность пребывания
адсорбированных молекул на поверхности зависит от интенсивности по-
верхностных сил.

В работе¹¹ Лэнгмюр количественно рассмотрел следующие шесть слу-
чаев адсорбции.

1) Поверхность состоит из элементарных площадок одного сорта (да-
лее такую поверхность мы будем называть однородной), газ адсорби-
руется в виде молекул, каждая из которых занимает одну элементарную
площадку.

2) Поверхность содержит более чем один сорт элементарных площа-
док; адсорбция происходит так же, как и в случае 1.

3) Адсорбция на аморфной поверхности (далее такие поверхности
мы будем называть неоднородными).

4) Поверхность однородна, но на каждой элементарной площадке
может удерживаться более одной адсорбированной молекулы.

5) Адсорбция с диссоциацией на однородной поверхности.

6) Образование адсорбированных пленок толщиной более одной мо-
лекулы на однородной поверхности.

Процесс, приводящий к образованию адсорбированных пленок тол-
щиной более одной молекулы, называют полимолекулярной адсорбцией

в отличие от мономолекулярной адсорбции (случаи 1—5), при которой толщина адсорбированного слоя не превышает одной молекулы.

Ниже рассмотрены изотермы Лэнгмюра и проанализирован прогресс в теории адсорбции для перечисленных случаев. Из соображений удобства изложения различные случаи адсорбции сгруппированы иначе, нежели в работе Лэнгмюра¹¹.

II. ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И В ОТСУТСТВИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ АДСОРБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

1. Каждая молекула адсорбата занимает одну элементарную площадку на поверхности адсорбента

В работе⁹ и подробнее — в¹¹ Лэнгмюр дал кинетический вывод уравнения изотермы для этого простейшего случая. Пусть θ_0 — доля свободной поверхности адсорбента, т. е. отношение L/N , где N — количество адсорбированных молекул на 1 см^2 поверхности при максимальной адсорбции (т. е. в данном случае — количество элементарных площадок на 1 см^2), а L — количество адсорбированных молекул на 1 см^2 поверхности; θ_1 — доля занятой поверхности ($\theta_1 = 1 - \theta_0$); Z_0 — количество соударений молекул адсорбата с 1 см^2 поверхности адсорбента в секунду, причем, согласно кинетической теории газов,

$$Z_0 = \frac{N_0 p}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (6)$$

(N_0 — число Авогадро, M — молекулярный вес газа); если давление выразить в мм. рт. ст. , то

$$Z_0 = 3,52 \cdot 10^{22} \cdot p / \sqrt{M T}. \quad (7)$$

Пусть α — вероятность прилипания, т. е. отношение числа адсорбирующихся молекул к числу сталкивающихся с поверхностью в единицу времени (на полностью свободной поверхности), а β — скорость десорбции адсорбированных молекул с полностью покрытой поверхности.

Тогда в условиях равновесия имеем

$$(1 - \theta_1) \alpha Z_0 = \beta \theta_1, \quad (8)$$

откуда

$$\theta_1 = \alpha Z_0 / (\beta + \alpha Z_0). \quad (9)$$

Если обозначить $\alpha/\beta = \sigma_1$, то уравнение (9) преобразуется в

$$\theta_1 = \sigma_1 Z_0 / (1 + \sigma_1 Z_0). \quad (10)$$

Это и есть искомая изотерма адсорбции. Если ввести обозначение $a p = \sigma_1 Z_0$, где a — константа, то

$$\theta_1 = a p / (1 + a p). \quad (11)$$

Уравнение (11) можно записать в виде уравнения равносторонней гиперболы

$$\theta_1 = a \left(\frac{1}{p} + a \right)^{-1}. \quad (12)$$

Поэтому уравнение (11) иногда называют гиперболической изотермой адсорбции. При настолько малых значениях p , что $ap \ll 1$, имеем

$$\theta_1 = ap; \quad (13)$$

т. е. выполняется уравнение Генри. Если p велико, так что $ap \gg 1$, то

$$\theta_1 \rightarrow 1. \quad (14)$$

Тогда уравнение (11) можно записать в виде

$$ap(1 - \theta_1) = 1, \quad (15)$$

т. е.

$$1 - \theta_1 = \theta_0 = 1/ap. \quad (16)$$

Таким образом, когда степень покрытия поверхности стремится к единице, доля свободной поверхности обратно пропорциональна давлению.

Вопрос о том, описываются ли опытные данные изотермой (11), выясняют обычно с помощью одного из следующих методов.

Можно использовать уравнение

$$\frac{p}{\theta_1} = \frac{1}{a} + p, \quad (17)$$

получающееся в результате преобразования уравнения (11). Уравнение (17) является уравнением прямой в координатах $(p/\theta_1) - p$ и позволяет определить из опытных данных значение a .

Второй метод состоит в использовании уравнения прямой в координатах $(p/v) - p$:

$$\frac{p}{v} = \frac{p_{1/2}}{v_\infty} + \frac{p}{v_\infty} \quad (18)$$

(v_∞ — максимальная адсорбция, соответствующая образованию монослоя; $p_{1/2}$ — давление, при котором $v = 1/2 v_\infty$). Уравнение (18) может быть получено из уравнения

$$v = v_\infty p / (p_{1/2} + p), \quad (19)$$

которое, в свою очередь, получается из уравнения (11), если учесть, что $\theta_1 = v/v_\infty$ и $1/a = p_{1/2}$ (последнее является следствием из уравнения (11)). Этот метод дает возможность определить $p_{1/2}$, а следовательно, также a и v_∞ , если уравнение (18) выполняется.

Иногда для сопоставления опытных данных с изотермой (11) используют следующий метод¹². Уравнение (8) после некоторых преобразований логарифмируют, получая

$$\ln(\theta_1/p) = \ln a + \ln(1 - \theta_1). \quad (20)$$

Для не очень больших значений θ_1

$$\ln(1 - \theta_1) \approx -\theta_1, \quad (21)$$

так как справедливо разложение в ряд

$$\ln(1 - \theta_1) = -\left[\theta_1 + \frac{1}{2}\theta_1^2 + \frac{1}{3}\theta_1^3 + \dots\right]. \quad (22)$$

Поэтому уравнение (20) может быть заменено приближенно уравнением:

$$\ln(\theta_1/p) = \ln a - \theta_1, \quad (23)$$

которое является уравнением прямой в координатах $\ln(\theta_1/p) — \theta_1$. Если изотерма (11) описывает опытные данные, то угловой коэффициент прямой должен быть равен -1 ; тогда по отрезку, отсекаемому на оси ординат, можно определить значение a .

Темкин¹³ получил уравнение (11) статистическим методом. Для этого он использовал сумму по состояниям для адсорбированного слоя (Z_a)

$$Z_a = (f_a)^N \cdot \frac{L!}{N!(L-N)!}. \quad (24)$$

Здесь f_a — сумма по состояниям для молекулы, адсорбированной каким-то определенным способом, N — число молекул в адсорбированном слое, L — число мест на поверхности, $(f_a)^N$ — сумма по состояниям для такого адсорбированного слоя, в котором молекулы могут быть размещены лишь одним способом. Подстановка Z_a в выражение для свободной энергии Гельмгольца и дифференцирование по L дает уравнение химического потенциала для адсорбированного состояния. Приравняв химический потенциал адсорбированного состояния и химический потенциал газа, т. е. для случая равновесия, Темкин получил уравнение (11). Это показывает, что уравнение (11) справедливо для рассматриваемого случая адсорбции, независимо от механизма установления адсорбционного равновесия. При этом Темкин установил связь между величиной константы a в уравнении (11) и теплотой адсорбции *. Мы ограничимся здесь тем, что приведем лишь приближенное уравнение, аналогичное приближенной формуле Нернста¹⁶ для межфазовых равновесий, так как точное уравнение содержит теплоемкость адсорбированного слоя, которая пока для подавляющего числа систем адсорбент — адсорбат неизвестна. Приближенное уравнение имеет вид

$$\log \frac{1}{a} = -\frac{Q}{4,57T} + 1,75 \log T + i', \quad (25)$$

где i' — так называемая условная химическая постоянная, которую можно считать приближенно равной 3 для молекул и 1,5 — для атомов; Q — теплота адсорбции.

2. Изотерма адсорбции многоатомных молекул, диссоциирующих на поверхности на подвижные атомы (подвижные пленки)

Пусть для адсорбции каждого атома требуется одна элементарная площадка. Тогда обязательным условием адсорбции ударившейся о поверхность двухатомной молекулы является наличие рядом двух свободных элементарных площадок. Вероятность того, что любая из элементарных площадок на поверхности свободна, равна $(1-\theta_1)$. В случае, если адсорбированные атомы могут мигрировать по поверхности (подвижные пленки), вероятность того, что свободны какие-либо две площадки, расположенные рядом на поверхности, равна произведению вероятностей того, что свободна каждая из них, т. е. равна $(1-\theta_1)^2$.

* В иностранной литературе часто приписывают приоритет в статистическом выводе изотермы (11) Фаулеру (например,¹⁴), который опубликовал свою работу двумя годами позже, чем¹³.

Необходимым условием десорбции двухатомных молекул с поверхности является наличие адсортированных атомов на двух соседних элементарных площадках поверхности. Вероятность этого события равна θ_1^2 . Тогда условие равенства скоростей адсорбции и десорбции при равновесии имеет вид:

$$a(1 - \theta_1)^2 Z_0 = \beta \theta_1^2. \quad (26)$$

Это уравнение получено Лэнгмюром¹¹. После подстановок получаем

$$ap(1 - \theta_1)^2 = \theta_1^2. \quad (27)$$

Положительное решение уравнения (27) имеет вид

$$\theta_1 = \sqrt{ap}/(1 + \sqrt{ap}). \quad (28)$$

При малых степенях покрытия, когда $\theta_1 \ll 1$, уравнение (28) переходит в уравнение

$$\theta_1 = \sqrt{ap}, \quad (29)$$

т. е. адсорбция пропорциональна корню квадратному из давления. При почти полностью покрытой поверхности, когда $(1 - \theta_1) \ll 1$,

$$(1 - \theta_1) = \sqrt{1/ap}. \quad (30)$$

Если молекула диссоциирует на поверхности на три частицы, каждая из которых занимает одну элементарную площадку, то при $\theta_1 \ll 1$

$$\theta_1 = \sqrt[3]{ap}, \quad (31)$$

а при $(1 - \theta_1) \ll 1$

$$(1 - \theta_1) = \sqrt[3]{1/ap}. \quad (32)$$

Чтобы проверить, описываются ли опытные данные уравнением (28), его удобно представить в виде

$$\frac{\sqrt{p}}{v} = \frac{1}{\sqrt{a} \cdot v_\infty} + \frac{\sqrt{p}}{v_\infty}. \quad (33)$$

Уравнение (33) является уравнением прямой в координатах $(\sqrt{p}/v) — \sqrt{p}$, причем наклон прямой дает возможность определить объем монослоя v_∞ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — значение a .

Другой метод сопоставления экспериментальных данных с уравнением (28), применимый при давлениях, при которых выполняется соотношение $\sqrt{ap} \ll 1$, состоит в следующем. Можно использовать уравнение

$$\ln(\theta_1/\sqrt{p}) = \ln \sqrt{a} - \sqrt{a} \sqrt{p}, \quad (34)$$

которое получается после преобразования и логарифмирования уравнения (28), если затем заменить $\ln(1 + \sqrt{ap})$ первым членом разложения в ряд

$$\ln(1 + \sqrt{ap}) = \sqrt{ap} - \frac{1}{2} ap + \frac{1}{3} ap \sqrt{ap} - \frac{1}{4} a^2 p^2 + \dots \quad (35)$$

Уравнение (34) является уравнением прямой в координатах

$$\ln(\theta_1/V\rho) - V\rho.$$

Темкиным¹³ был сделан вывод уравнения (28) термодинамическим методом; при этом было показано, что для описания связи между коэффициентом a и теплотой адсорбции можно пользоваться приближенным уравнением (25).

3. Изотерма адсорбции газа, каждая молекула которого занимает более чем одну элементарную площадку на поверхности (подвижные пленки)

Если молекулы адсорбируются без диссоциации, то энергия активации миграции их по поверхности должна быть меньше, чем энергия активации десорбции, так как миграция не требует полного разрыва связи адсорбированных молекул с адсорбентом.

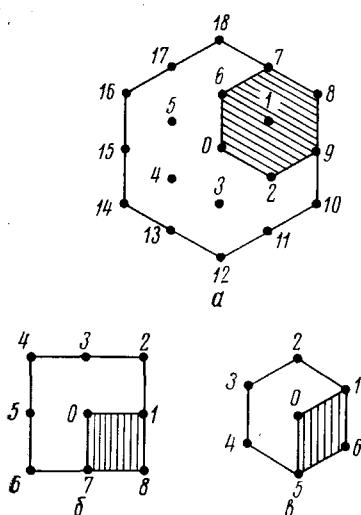
Поэтому, если при какой-то температуре газ, адсорбированный без диссоциации, десорбируется с заметной скоростью, то адсорбированная пленка не может быть неподвижной.

Точная изотерма адсорбции для данного случая в общем виде неизвестна, хотя различные авторы занимались решением этой, часто встречающейся на практике, задачи. Приближенное решение в наиболее общей форме содержится в работах^{17, 18}. Расчет проводится кинетическим методом, т. е. путем приравнивания выражений для скорости адсорбции и скорости десорбции. Получающееся уравнение решается относительно p (или θ_1). Уравнение для скорости адсорбции запишем в виде

$$r_+ = ap f(\theta_1), \quad (36)$$

Модель адсорбции на грани (111) кубического гранецентрированного кристалла (a , b) и на грани (100) кубического кристалла (b)

на рисунке; каждый атом адсорбента имеет шесть ближайших соседей; $z=18$, причем z — количество мест поверхности, которые могут быть заняты при вращении адсорбированной молекулы вокруг фиксированного занятого ею места (0), не включаемого в число z ; такая поверхность соответствует грани (111) кубического кристалла. Рассмотрим на поверхности адсорбента группу атомов (каждый из которых является центром элементарной площадки), состоящую из центрального атома 0 и из 18 его соседей 1, 2, 3... 18 (рисунок). Если центральный атом занят, это означает, что занята одна из семерок атомов 0, 6, 7, 8, 9, 2, 1; 0, 1, 9, 10, 11, 3, 2; 0, 2, 11, 12, 13, 4, 3 и т. д., а остальные места могут быть заняты или свободны. Если центральный атом свободен, то любой из атомов 1—18 может быть либо занят, либо свободен. Требуется учесть тот факт, что адсорбция каждой молекулы понижает вероятность адсорбции на



где $f(\theta_1)$ — функция от степени покрытия поверхности, которую надо определить. Рассмотрим в качестве примера адсорбцию таких молекул (например, бензола), для каждой из которых требуется семь элементарных площадок ($n=7$), расположенных на поверхности, как показано на рисунке; каждый атом адсорбента имеет шесть ближайших соседей;

заняты при вращении адсорбированной молекулы вокруг фиксированного занятого ею места (0), не включаемого в число z ; такая поверхность

соответствует грани (111) кубического кристалла. Рассмотрим на по-

верхности адсорбента группу атомов (каждый из которых является центром элементарной площадки), состоящую из центрального атома 0 и из

18 его соседей 1, 2, 3... 18 (рисунок). Если центральный атом занят, это

означает, что занята одна из семерок атомов 0, 6, 7, 8, 9, 2, 1; 0, 1, 9, 10,

11, 3, 2; 0, 2, 11, 12, 13, 4, 3 и т. д., а остальные места могут быть заняты

или свободны. Если центральный атом свободен, то любой из атомов

1—18 может быть либо занят, либо свободен. Требуется учесть тот факт,

что адсорбция каждой молекулы понижает вероятность адсорбции на

соседних местах; например, центр молекулы, адсорбирующейся рядом с молекулой, изображенной на рисунке, уже не может находиться в точках 5, 4, 3 и т. д.

Для расчета $f(\theta_1)$ использовали приближение Бете¹⁹. Принималось, что вероятность любого данного расположения может быть записана как

$$g \xi^{An_0+Bn_1} \xi_1^{n_0} \xi_2^{n_1}, \quad (37)$$

где ξ_1 — вероятность того, что занят центральный атом; ξ_2 — вероятность того, что занят какой-либо из восемнадцати ближайших к центральному атомов; $n_0=0$, если центральный атом свободен; $n_0=1$, если центральный атом занят; n_1 — количество ближайших к центральному занятых атомов (за вычетом тех, которые относятся к той же семерке, что и центральный, если он занят); ξ введена для того, чтобы учесть, что ξ_1 и ξ_2 не являются независимыми; A и B — константы; g — статистический вес данного расположения.

Относительная вероятность любого данного расположения равна

$$g \varepsilon_1^{n_0} \varepsilon_2^{n_1}, \quad (38)$$

где

$$\varepsilon_1 = \xi^A \xi_1 \text{ и } \varepsilon_2 = \xi^B \xi_2. \quad (39)$$

Подсчитывали¹⁷ значения g , соответствующие различным комбинациям значений n_0 и n_1 . Затем определяли среднее число частиц на местах, ближайших к центральному, для случаев, если центральное место занято и если центральное место свободно, и рассчитывали $\varepsilon_2 = f(\theta_1)$. Определяли выраженную через ε_2 вероятность того, что имеется на поверхности семь свободных мест, расположенных таким образом, что на них может адсорбироваться рассматриваемая молекула. Выразив ε_2 через θ_1 , получали искомое уравнение для скорости адсорбции. Для случая адсорбции молекулы, подобной бензолу, на грани (111) кубического кристалла получается

$$r_+ = a' \cdot a'_0 \cdot p (1 - \theta_1)^7 \cdot \left(\frac{3}{3 - \theta_1} \right)^6. \quad (40)$$

В работе¹⁷, помимо уравнения (40), были выведены также соответствующие уравнения для случаев адсорбции молекулы на четырех местах, как показано на рисунке 1, б ($n=4, z=8$) и на рисунке в ($n=4, z=6$). Индуктивное обобщение трех полученных уравнений приводит к уравнению

$$r_+ = a' (n, z) \cdot a'_0 \cdot p (1 - \theta_1)^n \left[\frac{z}{z - (n-1)\theta_1} \right]^{n-1}. \quad (41)$$

Уравнение (41) при $n=2$ (если $n=2, a'(n, z)=1$ и $a=a'_0$) дает

$$r_+ = a'_0 \cdot p (1 - \theta_1)^2 \frac{z}{z - \theta_1}, \quad (42)$$

что совпадает с уравнением, полученным ранее в том же приближении Робертсоном и Миллером²⁰. В¹⁷ приведены численные значения $a'(n, z)$ для некоторых типичных сочетаний n и z . Уравнение для скорости десорбции (r_-) в рассматриваемом случае имеет вид

$$r_- = \beta \theta_1. \quad (43)$$

Уравнения (41) и (43) приводят к изотерме адсорбции следующего вида^{18, 21}:

$$p = \frac{1}{a} \cdot \frac{\theta_1}{(1 - \theta_1)^n} \cdot \left[1 - \frac{1}{z} (n - 1) \theta_1 \right]^{n-1}. \quad (44)$$

При $n=1$ уравнение (44) переходит в уравнение (11). При $n=2$ и $z=2$, т. е. для адсорбции молекулы на двух местах в случае линейно расположенных мест, уравнение (44) дает

$$p = \frac{1}{a} \frac{\theta_1}{(1 - \theta_1)^2} \cdot \frac{2 - \theta_1}{2}. \quad (45)$$

Темкин²² в результате точного решения, проведенного термодинамическим методом, получил изотерму адсорбции молекул типа окиси углерода на двух центрах для случая линейно расположенных мест:

$$p = \frac{1}{a} \frac{\theta_1 (2 - \theta_1)}{2 (1 - \theta_1)^2}. \quad (46)$$

При сравнении изотермы (46) с изотермой (45) надо учесть, что для молекул типа окиси углерода в функции по состояниям появляется множитель 2, что связано с асимметрией молекулы. Для адсорбции симметричных молекул, для которых выведено уравнение (44), этого множителя не должно быть. Это означает, что изотермы (45) и (46) совпадают численно. Таким образом, для одномерного случая приближение Бете приводит к точному результату.

Если определить величину $1/a$ как коэффициент пропорциональности между p и θ_1 в области $\theta_1 \ll 1$, то изотерма (44) предсказывает более быстрый рост p с θ_1 , чем изотерма (11). Например, для рассмотренного выше случая при $n=7$ и $z=18$ и при $\theta_1=0,5$, согласно уравнению (11), получаем $p=1/a$, а, согласно уравнению (43) — $p=10,7/a$. Чтобы выяснить, описываются ли экспериментальные данные по изучению зависимости p от θ_1 уравнением (44), определяют величину $1/a$, как указано выше, из данных, полученных в области $\theta_1 \ll 1$. Затем для предполагаемого значения n и для значений z , соответствующих случаям наличия четырех или шести ближайших соседей у каждого поверхностного атома адсорбента (наиболее часто встречающиеся случаи для кристаллических тел), строят в координатах θ_1-p теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (44). После этого на тот же график наносят точки, соответствующие результатам опытов, и сравнивают их расположение с расположением теоретических кривых.

III. ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ В ОТСУТСТВИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ АДСОРБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Впервые вопрос о виде изотерм адсорбции на неоднородных поверхностях был поставлен Лэнгмюром¹¹. Лэнгмюр называл такие поверхности «аморфными», считая, что, как правило, на поверхности твердых тел имеются элементарные площадки лишь одного или нескольких различных сортов, но для аморфных тел, таких как стекло, все площадки могут различаться по адсорбционной способности. В таких случаях поверхность можно считать разделенной на бесконечно малые участки $d\sigma$, каждый из которых характеризуется некоторым значением величины a . Если закон распределения мест по адсорбционной способности известен,

т. е. если известен вид функции $a(\rho)$, то суммарная адсорбция может быть получена интегрированием по всем значениям ρ .

$$\frac{L}{N} = \int_0^1 \frac{\rho a(\rho) d\rho}{1 + \rho a(\rho)}. \quad (47)$$

Позднее Тейлор^{23, 24} развил мысль о том, что поверхности кристаллических тел должны быть неоднородны по каталитической активности и адсорбционной способности. Согласно Тейлору, на поверхности твердого тела наиболее «насыщены» (имеется в виду насыщение валентных сил) те атомы, которые находятся на поверхности граней кристалла; атомы, расположенные на ребрах кристаллов, менее насыщены, а атомы, расположенные в вершинах кристаллов, насыщены в еще меньшей степени. Если это так, то могут различаться и атомы, расположенные на различных кристаллических гранях, вблизи дефектов решетки и т. д. В результате энергия активации адсорбции и скорость адсорбции и десорбции будут различными на разных местах поверхности.

1. Изотерма адсорбции на поверхности, характеризующейся линейным распределением элементарных площадок по адсорбционной способности

Изотерма адсорбции для данного случая была получена Темкиным²⁵. Предположим, следуя Темкину, что различные площадки на поверхности характеризуются различной адсорбционной способностью, т. е. различными значениями величины a в уравнении (11). Силами взаимодействия между адсорбированными частицами пренебрегаем, поэтому взаимное расположение адсорбированных молекул можно не принимать во внимание. Мысленно пронумеруем все элементарные площадки на поверхности в порядке убывания величины a ($1, 2, 3 \dots N \dots L$). Обозначим через s долю пройденной поверхности при движении по ней от площадки к площадке в направлении возрастания их порядкового номера, т. е. относительный номер места (N/L). В соответствии со сделанным ранее предположением о множественности значений a , a является монотонной функцией s . Вместо того чтобы рассматривать зависимость a от s , Темкин рассматривает зависимость теплоты адсорбции (в расчете на одну молекулу) ε от s на основании того, что a и ε связаны уравнением¹³

$$a = \frac{F_a}{F_r kT} \cdot e^{\varepsilon/kT}, \quad (48)$$

где F_a и F_r — функции распределения молекулы адсорбата в адсорбированном и газообразном состоянии. Пусть зависимость ε от s передается уравнением

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - cs, \quad (49)$$

где c — константа, $\varepsilon^0 = \varepsilon$ при $s=0$. В соответствии с (48)

$$a = a_0 e^{-f_1 s}, \quad (50)$$

причем $a_0 = a$ при $s=0$ и

$$f_1 = c/kT. \quad (51)$$

Поверхности, для которых удовлетворяется уравнение (49), будем, следуя Темкину, называть линейно неоднородными поверхностями.

Для адсорбции без диссоциации

$$\theta_1 = \int_0^1 \frac{ap \, ds}{1 + ap}. \quad (52)$$

Подставив (50) в (52), получим

$$\theta_1 = \int_0^1 \frac{a_0 e^{-f_1 s} p \, ds}{1 + a_0 e^{-f_1 s} p}, \quad (53)$$

и после интегрирования

$$\theta_1 = \frac{1}{f_1} \ln \frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p}, \quad (54)$$

где $a_1 = a_0 e^{-f_1}$, т. е. если $s=1$, то $a_1=a$, так что

$$f_1 = \ln(a_0/a_1). \quad (55)$$

Если поверхность сильно неоднородна, т. е. если $a_0 \gg a_1$, то можно выделить некоторую область давлений, в которой выполняются неравенства

$$\begin{aligned} a_0 p &\gg 1, \\ a_1 p &\ll 1, \end{aligned} \quad (56)$$

т. е. наиболее сильно адсорбирующие площадки почти все заняты, а наиболее слабо адсорбирующие — почти все свободны. Темкин назвал эту область областью средних заполнений поверхности. Если неравенства (56) выполняются, то приближенно

$$\theta_1 = \frac{1}{f_1} \ln a_0 p. \quad (57)$$

В литературе уравнение (57) обычно называют изотермой Темкина. Изотерма такого вида в качестве эмпирической формулы была впервые предложена Фрумкиным и Шлыгиным²⁶ для описания поведения платинового электрода в кислых растворах в области так называемой водородной задержки.

В области малых заполнений поверхности, когда $a_0 p \ll 1$, изотерма Темкина преобразуется в уравнение

$$\theta_1 = (a_0 - a_1) p / f_1, \quad (58)$$

если при разложении в ряд

$$\ln(1 + x) = x - x^2/2 + x^3/3 - \dots \quad (59)$$

ограничиться первым членом разложения. Уравнение (58) аналогично закону Генри. Если $a_0 \gg a_1$, то

$$\theta_1 = a_0 p / f_1. \quad (60)$$

Это уравнение приводит к интересному выводу. Терпата адсорбции, вычисленная по значению коэффициента пропорциональности между адсорбцией и давлением в области Генри, на равномерно неоднородной

поверхности должна отличаться лишь на RT от теплоты адсорбции на наиболее активных участках (так как f_1 обратно пропорционально T). Этот вывод может представлять интерес, в частности, для газовой хроматографии, в которой широко используется метод определения начальных теплот адсорбции по константе Генри.

В случае адсорбции на равномерно неоднородной поверхности двухатомных молекул с диссоциацией на атомы изотерма имеет вид

$$\theta_1 = \frac{1}{f_1} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{a_0 p}}{1 + \sqrt{a_1 p}} \right)^2, \quad (61)$$

что для области средних заполнений приближенно дает уравнение

$$\theta_1 = \frac{1}{f_1} \ln a_0 p, \quad (62)$$

эквивалентное (57). Для области малых заполнений (61) приводит к выражению

$$\theta_1 = \frac{2}{f_1} \sqrt{a_0 p} \quad (63)$$

(ср. с (29) для однородной поверхности). Чтобы проверить, описываются ли опытные данные для области средних заполнений уравнением (57) или (62), достаточно установить линейность графика, построенного в координатах $\theta_1 - \ln p$. Наклон получающейся прямой равен отношению kT/c , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, можно определить значение a_0 .

2. Изотерма адсорбции на поверхности, характеризующейся экспоненциальной неоднородностью

Экспоненциально неоднородными поверхностями называют поверхности с экспоненциальным распределением элементарных площадок по адсорбционной способности. Определим функцию распределения в виде

$$dL = CL e^{-\frac{\epsilon - \epsilon_1}{k\Theta}} d\epsilon, \quad (64)$$

где ϵ_1 — минимальная теплота адсорбции на наиболее слабо адсорбирующих местах, Θ — константа, имеющая размерность температуры, значение константы C может быть найдено из условия нормировки

$$\int dL = L, \quad (65)$$

это дает

$$C = \gamma/kT, \quad (66)$$

где

$$\gamma = T/\Theta. \quad (67)$$

Уравнение изотермы адсорбции запишем в виде

$$\frac{L}{N} = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_0} C e^{-\frac{\epsilon - \epsilon_1}{k\Theta}} \frac{a_1 p \exp [(\epsilon - \epsilon_1)/kT]}{1 + pa_1 \exp [(\epsilon - \epsilon_1)/kT]} d\epsilon. \quad (68)$$

Задача о виде изотермы для рассматриваемого случая впервые была рассмотрена Зельдовичем²⁷, который показал, что в области средних покрытий (чему соответствует интегрирование (68) в пределах от $\varepsilon_0 = \infty$ до $\varepsilon_1 = 0$) получается изотерма вида

$$\theta_1 = \frac{\pi \gamma a_1^\gamma}{\sin \pi \gamma} \cdot p^\gamma. \quad (69)$$

Позже Темкин и Левич²⁸, которые, в отличие от Зельдовича, провели интегрирование не по энергиям, а по покрытиям, для области средних покрытий поверхности получили то же уравнение. Значение постоянной γ пропорционально T , причем $0 < \gamma < 1$. В случае, если в уравнении (64) принять $\Theta = \infty$ (т. е. $\gamma = 0$), то для области средних покрытий, т. е. при $(1/a_0) \ll p \ll (1/a_1)$, уравнение (69) дает приближенно логарифмическую изотерму Темкина (62). Если $\gamma = 1$, то²⁸ для области средних покрытий приближенно справедливо уравнение

$$\theta_1 = a_1 p \ln(1/a_1 p). \quad (70)$$

Недавно было опубликовано²⁹ общее решение уравнения (68), из которого может быть получено в качестве частного случая уравнение (69).

Уравнение типа (69) обычно называют изотермой Фрейндлиха. Фрейндлих³⁰ впервые использовал выражение

$$v = cp^{1/n} \quad (71)$$

для описания многочисленных данных по равновесию адсорбции в широком интервале изменения давлений и температур. Если справедлива изотерма Фрейндлиха, то для области средних заполнений поверхности график в координатах $\lg \theta_1 - \lg p$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равен γ .

В работе²⁸, помимо задачи о выводе уравнения мономолекулярной адсорбции по заданному закону распределения мест по адсорбционной способности, была решена в общем виде обратная задача об определении характера распределения мест по адсорбционной способности, если известен вид изотермы адсорбции. Полученное решение было применено к логарифмической изотерме, изотерме Фрейндлиха и к некоторым другим изотермам. В частности, таким методом было показано, что изотерма Шмидта — Ильина^{31, 32} не может быть получена ни при каком распределении мест неоднородной поверхности по адсорбционной способности. Иными словами, эта изотерма не может быть представлена как предел суммы изотерм (11).

IV. ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В УСЛОВИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

Снижение теплоты адсорбции по мере заполнения поверхности адсорбента может быть вызвано либо неоднородностью поверхности, либо наличием сил отталкивания между адсорбированными частицами. Силы отталкивания складываются из быстро убывающих с расстоянием сил отталкивания заполненных электронных оболочек адсорбированных частиц и из сил, сравнительно медленно убывающих с расстоянием. Последние могут иметь различную природу. На возможность эффектов взаимного влияния адсорбированных частиц впервые было указано в

работе³³. Несколько позднее³⁴ с помощью представления о существовании сил отталкивания были объяснены результаты измерения теплот адсорбции водорода на вольфраме.

В работе³³ принимается, что силы взаимодействия между адсорбированными молекулами в двухмерной монослоиной пленке имеют ту же природу, что и силы, вызывающие отклонение уравнения состояния реальных газов от уравнения для идеального газа. Для вывода уравнения состояния адсорбированного слоя используется уравнение вириала для двухмерного газа

$$FS_0 = RT - \frac{1}{2} \sum r f, \quad (72)$$

где F — двухмерное давление, S_0 — поверхность, которая содержит один g-атом адсорбата, f — сила взаимодействия, являющаяся функцией расстояния r ; суммирование проводится по всем парам адсорбированных атомов на поверхности. Лэнгмюр получил уравнение изотермы адсорбции в виде

$$\theta_1 = \frac{\alpha p e^{m/T}}{A_{1,5} T^{3/2}}, \quad (73)$$

где $A_{1,5}$ — постоянная, равная $7,98 \cdot 10^6 \text{ atm} \cdot (\text{град})^{-3/2}$; m — константа, связанная с теплотой адсорбции (Q) уравнением $Q = n(m + lT)$, где n и l — константы, причем $m = f(\theta_1)$. Позднее вопрос о роли взаимодействия адсорбированных частиц, обусловленного действием сил дипольной природы, был рассмотрен Темкиным²⁵, который получил уравнение изотермы, в явном виде передающее связь между давлением и степенью покрытия поверхности. Как и Лэнгмюр, Темкин исходит из теоремы вириала для двухмерного газа, но в отличие от Лэнгмюра ограничивается такой степенью покрытия, при которой можно пренебречь случаями одновременного взаимодействия трех и более молекул газа. Закон взаимодействия принимается в виде

$$\epsilon(r) = \mu^2/r^3, \quad (74)$$

где μ — дипольный момент адсорбированной молекулы. От уравнения состояния адсорбированного слоя Темкин переходит к изотерме адсорбции с помощью уравнения Гиббса

$$L = \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial \ln p}. \quad (75)$$

Это приводит к изотерме Вильямса, предложенной в³⁵ в качестве эмпирической формулы

$$\ln(p/L) = BL + C \quad (76)$$

(B и C — константы). Если силы взаимодействия достаточно велики, то при не слишком малых значениях L (в области средних заполнений), как показано в²⁵, уравнение (76) мало отличается от уравнения логарифмической изотермы. При этих условиях уравнение (76) близко к

$$\theta_1 = \frac{1}{A} \ln a_0 p. \quad (77)$$

Постоянная a_0 имеет здесь тот же смысл, что и постоянная a_0 в логарифмической изотерме (57). Значение $A=BN$,

$$B = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - e^{-\varepsilon(r)/kT}) r dr.$$

Таким образом, постоянная A по физическому смыслу отличается от постоянной f_1 , в уравнении (57) и характеризуется иной зависимостью от температуры.

Авторы работ²⁵ и³³ исходят из того, что взаимодействие определяется силами той же природы, что и взаимодействие между молекулами реальных газов. Физическая картина, лежащая в основе их уравнений, может объяснить лишь падение теплоты адсорбции в расчете на моль газа порядка величины RT . На практике часто наблюдается значительно большее снижение теплоты адсорбции по мере заполнения поверхности.

Кобозев и Гольдфельд³⁸ рассмотрели взаимодействия, связанные с эффектом закрепления адсорбированных атомов на поверхности. Они приняли, что при адсорбции на каком-то центре изменится адсорбционный потенциал не только данного центра, вследствие насыщения адсорбционных сил, но некоторое падение адсорбционного потенциала распространится также на ряд соседних адсорбционных центров (так как атомы твердого тела упакованы плотно). По мере удаления от занятого центра ослабление адсорбционного потенциала будет уменьшаться по некоторому закону вида

$$\Phi_r = \Phi_0 - \Phi_0 \cdot f(r) = \Phi_0 [1 - f(r)], \quad (78)$$

где Φ_r — потенциал адсорбционного центра, находящегося на расстоянии r от занятого центра, причем $(\delta f(r)/\delta r) < 0$. Особенностью такого подхода является предположение о том, что отталкивание молекул в адсорбированном слое вызывается поляризацией самого адсорбента, а не взаимодействием адсорбированных молекул. По мнению авторов, взаимодействия такого типа могут быть весьма далекими и интенсивными, причем они должны иметь место как для поляризованных, так и для электрически симметричных адсорбированных частиц. Для вывода изотермы адсорбции используется уравнение состояния двухмерного газа в форме

$$\left(F - \frac{\Delta}{A_2^2} \right) (A_2 - A_1) = RT, \quad (79)$$

где A_2 — площадь всей поверхности, A_1 — удвоенная площадь самих адсорбированных молекул, $\Delta = f_1(\Phi_0, f(r))$. Уравнение изотермы адсорбции имеет вид

$$p/\theta_1 = p + C \cdot \exp[\Phi_0(1 - \psi(\theta))/RT]^*, \quad (80)$$

где $\Phi_0(1 - \psi(\theta))$ — энергия адсорбции, C — константа.

В работе³⁶ приведен графический метод вычисления значений $C \cdot \exp[\Phi_0(1 - \psi(\theta))/RT]$ из вида экспериментальных изотерм адсорбции в координатах $(p/\theta) — p$. Это позволяет сравнить теорию с опытными данными.

Волькенштейн³⁷ рассмотрел вопрос о виде изотермы адсорбции для случаев различных законов взаимодействия между адсорбированными частицами. Автор считал, что взаимодействие не зависит от взаимной

* В написании уравнения изотермы (80) в работе³⁶ имеется опечатка (уравнение (10a)).

ориентации молекул и что силы взаимодействия не обладают свойствами насыщаемости. Уравнения для скорости адсорбции (r_+) и скорости десорбции (r_-) имеют вид:

$$r_+ = Z_0 \alpha (1 - \theta_1) \cdot \exp [-E(\theta_1)/RT], \quad (81)$$

$$r_- = \beta \theta_1 \exp [-(\Delta Q(\theta_1) + E(\theta_1))/RT], \quad (82)$$

где E — энергия активации адсорбции.

Уравнения (81) и (82) в условиях равновесия приводят к уравнению

$$\Delta Q(\theta_1) + RT \ln [(1 - \theta_1)/\theta_1] = RT \ln (1/\sigma_1 p). \quad (83)$$

Считая, что адсорбированные атомы на поверхности расположены в узлах квадратной решетки, Волькенштейн получает, что

$$\theta_1 = (r_0/r)^2 \quad (84)$$

(r_0 — минимальное возможное расстояние между двумя адсорбированными молекулами, r — кратчайшее расстояние между двумя адсорбированными молекулами). Приняв, что

$$\Delta Q(\theta_1) = -\Delta \Phi(r) \Big|_{r=r_0/V\theta_1}, \quad (85)$$

он получил уравнение

$$RT \ln [(1 - \theta_1)/\theta_1] - \Delta \Phi(r_0/V\theta_1) = RT \ln (1/p\sigma_1). \quad (86)$$

Решение этого уравнения относительно θ_1 при заданном законе взаимодействия $\Delta \Phi(r)$ дает уравнение изотермы адсорбции. В области очень малых и в области очень больших заполнений можно пренебречь вторым членом в уравнении (86). Тогда получается изотерма Лэнгмюра (11). Для области средних заполнений вид изотермы адсорбции зависит от закона взаимодействия. Однако, Волькенштейн не рассматривает вопроса о сходимости сумм, выраждающих энергию взаимодействия адсорбированных молекул с их соседями на поверхности, что ставит под сомнение правильность выводов *.

Существует довольно много работ, авторы которых для описания отталкивания адсорбированных молекул друг от друга используют такие статистические методы, как метод Бете — Пайерлса^{38, 39}, Брегга — Вильямса⁴⁰, метод корреляционных функций⁴¹. В приближении Брегга — Вильямса, когда взаимодействие между молекулами учитывается введением некоторого усредненного молекулярного поля, изотерма адсорбции имеет вид⁴⁰

$$\theta/(1 - \theta) = ap \cdot \exp (z_1 J \theta_1 / kT), \quad (87)$$

где z_1 — число адсорбционных центров на поверхности, ближайших к данному; J — константа, интеграл перекрывания.

Федянин⁴¹ учел корреляцию между адсорбированными молекулами, которой пренебрегают в приближении Брегга — Вильямса, и получил изотерму адсорбции

$$\theta/(1 - \theta) = ap/[1 + ap\varphi(1/kT, z_1, J)], \quad (88)$$

* Указано М. И. Темкиным.

где

$$\varphi(1/kT, z_1, J) = -z_1 [1 - \exp(J/kT)/1 + ap \exp(J/kT)]. \quad (89)$$

Оригинальная идея о природе дальнодействующих сил, приводящих к отталкиванию адсорбированных частиц, была высказана Брегером и Жуховицким⁴². Рассматривая электроны адсорбента как зоммерфельдовский электронный газ, они предположили, что электроны связываются с адсорбированными частицами и не участвуют в движении остальных электронов, образующих электронный газ адсорбента. Таким образом, в результате адсорбции возникают узлы, количество которых по мере адсорбции растет. Наличие узлов увеличивает общую энергию электронов адсорбента, что проявляется как отталкивание между адсорбированными частицами. Авторы показали, что такое отталкивание обратно пропорционально расстоянию, причем даже при $r=20$ Å энергия отталкивания составляет все еще 0,08 эв.

Электронный характер дальнодействующих сил при адсорбции принимали и в других работах. Будар⁴³ объяснял падение теплоты адсорбции с заполнением поверхности на металлах ростом потенциальной энергии электронов, обусловленным появлением добавочного скачка потенциалов при адсорбции. Он рассматривал поверхностный слой как плоский конденсатор с зарядом, равномерно распределенным по обкладкам. Так как при данной емкости энергия конденсатора пропорциональна квадрату заряда, Будар получил линейную зависимость теплоты адсорбции от покрытия. Однако, «размазывание» заряда по поверхности физически недостаточно обосновано.

В отличие от Будара Темкин⁴⁴ объяснил падение теплоты адсорбции с заполнением ростом кинетической энергии электронов. Темкин рассматривал слой адсорбированных атомов на поверхности металла как поверхностный сплав, считая, что электроны атомов адсорбата на поверхности коллективизированы со свободными электронами поверхностных атомов металла, образуя двухмерный электронный газ. Плотность зарядов у поверхности повышена, так как должен быть скомпенсирован избыточный положительный заряд адсорбированных атомов. При адсорбции атома выигрывается некоторая энергия, причем часть ее выделяется в виде теплоты адсорбции, а часть идет на увеличение кинетической энергии электронного газа. Рассмотрение проведено в рамках простейшей модели Зоммерфельда, в предположении невзаимодействующего электронного газа. В отличие от моделей адсорбции, предполагающих взаимодействие между хемосорбированными частицами, убывающее по какому-то закону с расстоянием, в модели электронного газа энергия адсорбированного слоя зависит только от общего числа адсорбированных частиц, но не от их взаимного расположения. Если величина эффективного заряда адсорбированной частицы η не зависит от θ_1 , то энергия адсорбции равна

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \eta^2 \frac{h^2 N}{4\pi m^*} \theta_1, \quad (90)$$

где ε^0 — значение ε при $\theta_1=0$, η выражен в единицах элементарного электрического заряда, h — постоянная Планка, m^* — эффективная масса электрона. Уравнение изотермы, соответствующее уравнению (90), имеет вид^{45, 46}

$$\ln ap = \frac{\eta^2 h^2 N}{4\pi m^* k T} \theta_1 + \ln \frac{\theta_1}{1 - \theta_1}. \quad (91)$$

Если ограничиться первым членом разложения второго слагаемого правой части уравнения (91) в ряд Тейлора,

$$\ln \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} = 4 \left(\theta_1 - \frac{1}{2} \right) + \frac{16}{3} \left(\theta_1 - \frac{1}{2} \right)^3 + \dots + \frac{4^n}{2n-1} \left(\theta_1 - \frac{1}{2} \right)^{2n-1} + \dots *, \quad (92)$$

то (91) переходит в уравнение (57), причем

$$f_1 = \eta^2 \frac{h^2 N}{4\pi m^* kT} \text{ и } a_0 = a e^2. \quad (93)$$

Федягин⁴⁷ оценил вклад эффекта взаимодействия электронов в общую кинетическую энергию электронного газа. Теория взаимного влияния адсорбированных частиц исследовалась также Ошеровым⁴⁶, который рассматривал делокализацию волновых функций электронов в кристалле-адсорбенте при адсорбции.

V. ИЗОТЕРМЫ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Если давление пара адсорбата близко к упругости насыщенного пара адсорбата при температуре опытов, то средняя толщина адсорбированного на поверхности адсорбента слоя может превышать одну молекулу. Как указывалось выше, изотерма адсорбции для этого случая впервые была получена Лэнгмюром¹¹. Воспроизведем вкратце вывод Лэнгмюра. Пусть θ_0 —доля свободной поверхности, а $\theta_{01}, \theta_{02} \dots \theta_{0n}$ и т. д.—доля поверхности, занятая 1, 2, … n слоями адсорбированных молекул. Тогда

$$\theta_0 + \theta_{01} + \theta_{02} + \dots + \theta_{0n} = 1. \quad (94)$$

Средняя степень покрытия поверхности адсорбированными молекулами

$$v/v_m = \theta_{01} + 2\theta_{02} + 3\theta_{03} + \dots + n\theta_{0n}, \quad (95)$$

где v_m —адсорбция, соответствующая заполнению каждого из мест на поверхности одной молекулой. Скорость десорбции молекул из n -го слоя равна

$$\overset{\leftarrow}{r_n} = \beta'_n \theta_{0n}, \quad (96)$$

где β'_n —скорость десорбции молекул из n -го слоя, когда $\theta_{0n}=1$. Скорость адсорбции в n -м слое

$$\overset{\rightarrow}{r_n} = \alpha'_n p \theta_{(n-1)}, \quad (97)$$

где α'_n —скорость адсорбции молекул в n -м слое при данном давлении при $\theta_{n-1}=1$. Записав условия равновесия для каждого из слоев и используя (94) и (95), Лэнгмюр получил

$$\frac{v}{v_m} = \frac{a_1 p + 2a_1 a_2 p^2 + 3a_1 a_2 a_3 p^3 + \dots}{1 + a_1 p + a_1 a_2 p^2 + a_1 a_2 a_3 p^3 + \dots}, \quad (98)$$

* В работе⁴⁶ имеется опечатка в написании общего члена разложения.

где $a_n = \alpha'_n / \beta'_n$. После деления числителя и знаменателя правой части уравнения (98) на числитель получается

$$\frac{v}{v_m} = \frac{a_1 p}{1 + Ap + Bp^2 + Cp^3 + \dots}, \quad (99)$$

где

$$\begin{aligned} A &= a_1 - 2a_2, \\ B &= a_2(4a_2 - 3a_3 - a_1), \\ C &= 2a_2(6a_2a_3 - 2a_3a_4 + a_1a_2 - a_1a_3 - 4a_2^2). \end{aligned} \quad (100)$$

Уравнение (99) представляет собой изотерму адсорбции для рассматриваемого случая, записанную в общей форме. В качестве частного случая Лэнгмюра разбирает ситуацию, когда $a_1 \neq a_2$, но $a_2 = a_3 = a_4 = \dots = a_n$. Это соответствует тому, что адсорбционная способность во всех слоях, кроме первого, одинакова. После соответствующих преобразований (99) переходит в

$$\frac{v}{v_m} = \frac{a_1 p}{(1 - a_2 p)(1 - a_2 p + a_1 p)}. \quad (101)$$

Позднее Брунауэр, Эммет и Теллер⁴⁹ приняли, что адсорбция во всех слоях, кроме первого, происходит с тепловым эффектом, равным теплоте конденсации (E_z). Тогда в уравнении (101)

$$a_1 = a_1^0 \exp(E_1/RT) \quad (102)$$

и

$$a_2 = a_2^0 \exp(E_L/RT). \quad (103)$$

Если ввести обозначение

$$c = \frac{a_1^0}{a_2^0} \exp[(E_1 - E_L)/RT] \quad (104)$$

и

$$u = pa_2, \quad (105)$$

то уравнение (101) переходит в уравнение

$$v/v_m = cu / [(1 - u)(1 - u + cu)]. \quad (106)$$

Из (106) видно, что при $u \rightarrow 1$, $v \rightarrow \infty$. Поэтому, а также на основании того, что $v/v_m \rightarrow \infty$ при $u \rightarrow 1$, Брунауэр, Эммет и Теллер приняли, что

$$u = p/p_0, \quad (107)$$

где p_0 — упругость пара над жидким адсорбатом.

Из уравнений (103), (105) и (107) следует, что

$$p_0 = 1/a_2^0 \exp(E_L/RT). \quad (108)$$

После подстановки (107) и (108) и алгебраических преобразований получается уравнение изотермы

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (109)$$

которое является уравнением прямой в координатах $[p/v(p_0 - p)] — (p/p_0)$. Это уравнение обычно называют уравнением БЭТ. Оно дает возможность рассчитать значения v_m и c , если имеются экспериментальные данные по зависимости v от p . Если считать, что величина площадки, занимаемой адсорбированной молекулой данного газа, является постоянной, не зависящей от природы поверхности, то с помощью уравнения (109) можно определять площади поверхности адсорбентов. Эта возможность широко используется на практике. Физическая картина адсорбции, лежащая в основе вывода уравнения БЭТ, неоднократно обсуждалась в литературе. Из уравнения (104) следует, что значение коэффициента c может быть определено по значению теплоты адсорбции в первом слое, если известно отношение a_1^0/a_2^0 . Брунауэр, Эммет и Теллер в своей первой публикации⁴⁹ приняли $a_1^0/a_2^0 = 1$. Тогда

$$c = \exp [(E_1 - E_L)/RT]. \quad (110)$$

Однако, было показано, например, в^{50, 51}, что значение c , которое может быть рассчитано из теплот смачивания ($E_1 - E_L$) или из калориметрических измерений E_1 , значительно больше, чем получаемое из изотермы БЭТ, если принять, что величина c определяется уравнением (110).

Это может быть вызвано тремя причинами⁵². Во-первых, значение a_1^0/a_2^0 может отличаться от единицы. Во-вторых, теплота адсорбции во втором и последующих слоях может отличаться от теплоты конденсации адсорбата, лишь постепенно приближаясь к ней по мере увеличения количества адсорбированных слоев. В-третьих, в связи с неоднородностью поверхности адсорбентов, уравнение БЭТ справедливо лишь в области $\theta \geq 0,5$, в которой неоднородность поверхности оказывается не очень сильно. Поэтому для вычисления значений E_1 из изотермы БЭТ используют данные, получаемые при $\theta > 0,5$. В результате этого можно ожидать получения средних значений E_1 , не для всего первого слоя, а лишь для той части молекул первого слоя, которая адсорбируется на местах с более низкой энергией адсорбции. С другой стороны, при определении теплот смачивания получают данные, усредненные по всей поверхности адсорбента. Статистические расчеты^{53, 54, 55} показали, что, действительно, нет достаточных оснований для того, чтобы считать в общем случае $a_1^0/a_2^0 = 1$.

Вторая из указанных выше возможных причин несовпадения значений c , получающихся при расчете из изотерм адсорбции и из результатов измерения ($E_1 - E_L$), была подробно рассмотрена Клэмпиттом и Джерманом⁵⁶. Эти авторы исходили из того, что по мере утолщения адсорбированной пленки, начиная от двух монослоев, теплота перехода молекул адсорбата из газовой фазы в пленку плавно изменяется до теплоты конденсации. Методом, аналогичным описанному в работе⁴⁹, они вывели уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции, формально совпадающее с уравнением БЭТ. Отличие этих уравнений состоит в том, что в работе⁵⁶

$$c = (a_1^0/a_2^0) \exp [(E_1 - 2E_L + E_S)/RT], \quad (111)$$

где

$$E_S = E_L - 1,35 [RT + \gamma_0 (M/d)^{1/3}] \quad (112)$$

(γ_0 — поверхностное натяжение пленки, d — плотность адсорбата в жидким состоянии). Что касается третьей причины несовпадения значений c , то к этому вопросу мы вернемся в следующем параграфе.

В литературе неоднократно обсуждался вопрос о справедливости уравнения (107), являющегося одним из главных составных частей теории БЭТ. Указывалось (например,^{57, 58, 59}), что достаточных физических оснований для принятия такого уравнения нет. Более правильно считать, что

$$u = p/p_0, \quad (113)$$

причем $p \neq p_0$. Использование уравнения (107) может быть оправдано лишь возможностью получения с его помощью простого уравнения изотермы БЭТ, которое легко использовать для определения величины удельной поверхности твердых тел.

Если адсорбция происходит не на гладкой поверхности, а в порах адсорбента, диаметр которых нельзя считать очень большим по сравнению с размерами молекул, то на такой поверхности может адсорбироваться конечное число слоев молекул адсорбата. Для полимолекулярной адсорбции в порах, ограниченных двумя параллельными плоскостями, в работе⁴⁹ получено уравнение изотермы адсорбции, которое, в отличие от простого уравнения БЭТ (109), содержит три параметра:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cu}{1-u} \cdot \frac{1 - (n+1)u^n + nu^{n+1}}{1 + (c-1)u - cu^{n+1}}, \quad (114)$$

где n — число адсорбированных слоев. При $n=1$ это уравнение переходит в уравнение изотермы Лэнгмюра (11), а при $n \rightarrow \infty$ — в уравнение БЭТ (109).

В работе⁶⁰ исследован случай, когда адсорбционное насыщение достигается при более низких давлениях, чем p_0 . Авторы предположили, что этот эффект связан с капиллярной конденсацией. В результате учета капиллярной конденсации были получены уравнения изотерм адсорбции, в которых, кроме параметров, присутствующих в уравнении (114), присутствует еще и четвертый параметр, значение которого зависит от теплоты конденсации пара адсорбента. Эти уравнения весьма сложны и вряд ли имеют практическую ценность.

VI. ИЗОТЕРМЫ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Уравнение изотермы БЭТ (109) можно использовать лишь в области $0,05 < p/p_0 < 0,3$. Одной из основных причин невыполнения изотермы БЭТ при $p/p_0 < 0,05$ является неоднородность поверхности, а при $p/p_0 > 0,3$ становится существенным взаимодействие между адсорбированными молекулами. Оба эти эффекта не учитываются теорией БЭТ.

Рассмотрим вопрос о виде изотерм полимолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях. Первые попытки описания процесса полимолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях были сделаны в работах⁶¹ и⁶². В этих работах поверхность представляли как смесь конечного числа адсорбционных центров, различных по энергиям адсорбции. В этом случае

$$v = \frac{u}{1-u} \left[\frac{v_{mA} c_A}{1 + (c_A - 1)u} + \frac{v_{mB} c_B}{1 + (c_B - 1)u} + \dots + \frac{v_{mi} c_i}{1 + (c_i - 1)u} \right], \quad (115)$$

где c_A, c_B, \dots, c_i и $v_{mA}, v_{mB}, \dots, v_{mi}$ — константы, аналогичные константам c и v_m в уравнении (109), но относящиеся к адсорбционным центрам.

A, B, \dots, i -того сорта, соответственно. Уравнение (115) может быть применено для описания адсорбции на адсорбенте, представляющем собой механическую смесь веществ, каждое из которых имеет однородную поверхность.

Более общим является случай, когда i очень велико. Для получения изотермы адсорбции на такой поверхности простое суммирование должно быть заменено интегрированием. Чтобы провести интегрирование, нужно задаться законом распределения мест на поверхности по теплотам адсорбции или по стандартным гиббсовым энергиям адсорбции ($\Delta G_{a_i}^0$). Из данных по мономолекулярной адсорбции известно, что распределение мест на поверхности по адсорбционной способности чаще всего можно описать с помощью линейного или экспоненциального закона распределения. В работе⁶² рассмотрен вопрос о виде изотерм полимолекулярной адсорбции для любого распределения мест поверхности по стандартным энергиям Гиббса, если изотерма мономолекулярной адсорбции для соответствующего закона распределения мест известна.

Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции можно представить в виде

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p)[1 + (c - 1)p/p_0]}, \quad (116)$$

причем сравнение уравнений (102), (103), (104) и (108) показывает, что

$$c = a_1 p_0. \quad (117)$$

Подставив (117) в (116), получаем

$$v(1 - u) = v_m \cdot \frac{a_1 p / (1 - u)}{1 + [a_1 p / (1 - u)]}. \quad (118)$$

Сопоставление уравнения (118) с уравнением изотермы Лэнгмюра для мономолекулярной адсорбции

$$v = v_m \cdot \frac{a_1 p}{1 + a_1 p} \quad (119)$$

показывает, что переход от уравнения изотермы мономолекулярной адсорбции к уравнению изотермы полимолекулярной адсорбции можно провести, заменив

$$\left. \begin{array}{l} v \text{ на } v(1 - u) \\ \text{и} \end{array} \right\} \quad (120)$$

и

$$p \text{ на } p/(1 - u).$$

Обратный переход получается, если в уравнении изотермы для полимолекулярной адсорбции принять $p_0 = \infty$. Если поверхность равномерно неоднородна, то изотерма мономолекулярной адсорбции имеет вид (62). Заменив θ_i через v/v_m и заменив переменные в (62) в соответствии с (110), получаем изотерму полимолекулярной адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности:

$$v = \frac{v_m}{f_1(1 - u)} \ln \frac{1 + a_0 p / (1 - u)}{1 + a_1 p / (1 - u)}. \quad (121)$$

Для сильно неоднородной поверхности, когда $a_0 \gg a_1$, в области средних покрытий уравнение (121) переходит в

$$v = \frac{v_m}{f_1(1 - u)} \ln \frac{a_0 p}{(1 - u)}. \quad (122)$$

В случае экспоненциально неоднородной поверхности для области средних покрытий первого слоя в условиях полимолекулярной адсорбции изотерма адсорбции имеет вид

$$v = c \frac{p^\gamma}{(1-u)^{(1+\gamma)}}, \quad (123)$$

где

$$c = \frac{\gamma \pi v_m a_1^\gamma}{\sin \pi \gamma}. \quad (124)$$

Уравнение (123) получается из уравнения изотермы Фрейндлиха, которое описывает мономолекулярную адсорбцию на экспоненциально неоднородной поверхности в области средних заполнений, если произвести замену переменных в соответствии с (120).

При полимолекулярной адсорбции переход к области больших заполнений поверхности происходит уже при $p/p_0 \approx 0,05$. Поэтому в случае полимолекулярной адсорбции представляет интерес адсорбция не только в области средних, но и в области больших заполнений. В связи с этим в работе ⁶⁴ интегрированием адсорбции на местах с различной адсорбционной способностью, вплоть до некоторого минимального значения теплоты адсорбции в первом слое, было получено уравнение изотермы адсорбции для случая средних и больших заполнений поверхности. При рассмотрении адсорбции в слоях, лежащих выше первого, в ⁶⁴ были сохранены те же допущения, что и при выводе изотермы БЭТ. Уравнение изотермы имеет вид

$$\frac{v}{v_m} = \frac{\pi \gamma \exp [E_L \gamma (h-1)/RT]}{\sin \pi \gamma} \cdot \frac{u^\gamma}{(1-u)^{(1+\gamma)}} - \frac{\gamma u \cdot \exp [E_L \gamma (h-1)/RT]}{(1-\gamma)(1-u)^2} \times \\ \times \left[1 - \frac{1-\gamma}{2-\gamma} \cdot \frac{u}{(1-u)} + \frac{1-\gamma}{3-\gamma} \left(\frac{u}{1-u} \right)^2 - \frac{1-\gamma}{4-\gamma} \left(\frac{u}{1-u} \right)^3 + \dots \right], \quad (125)$$

где h — отношение минимальной теплоты адсорбции в первом слое к теплоте конденсации E_L . В области достаточно малых значений u (125) переходит в уравнение

$$\frac{v}{v_m} = \frac{\pi \gamma \exp [E_L \gamma (h-1)/RT]}{\sin \pi \gamma} \cdot \frac{u^\gamma}{(1-u)^{(1+\gamma)}}. \quad (126)$$

Прологарифмировав (126), можно получить уравнение, которое дает возможность определить γ и h из графика, построенного в координатах $\lg[v(1-u)] - \lg[u/(1-u)]$, по результатам измерения адсорбции в области достаточно малых значений u . Найденные значения величин γ и h можно затем использовать для описания адсорбции в области больших покрытий поверхности, применяя для этой цели уравнение (125) ⁶⁵. Это дает возможность установить, описывает ли изложенная теория экспериментальные результаты.

Если подставить в (125) соотношение (107) и принять $p_0 = \infty$, то можно получить уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции для области средних и больших покрытий при экспоненциальном распределении мест поверхности по адсорбционной способности.

VII. ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ В МИКРОПОРАХ

Особый случай представляет адсорбция микропористыми адсорбентами (т. е. адсорбентами, содержащими поры, радиус которых лишь ненамного превышает размер молекул адсорбата) при температурах настолько низких, что определяющее значение в адсорбционном взаимодействии имеют дисперсионные силы. Этот случай Лэнгмюр не рассматривал. Мы останавливаемся на нем, чтобы проиллюстрировать часто встречающееся в литературе мнение, что физическая картина полимолекулярной адсорбции не всегда достаточна для описания адсорбции паров, когда адсорбированное количество больше, чем объем монослоя адсорбата на поверхности адсорбента. Теория адсорбции в микропорах разработана, в основном, Дубининым и его сотрудниками^{66, 67}. В теории принимается, что происходит объемное, а не послойное заполнение микропор. Теория объемного заполнения микропор использует отмеченную Поляни температурную инвариантность характеристического уравнения адсорбции. Характеристическое уравнение адсорбции имеет вид

$$\theta_1 = \exp [-(A'/E)^2]. \quad (127)$$

Это уравнение обычно называют уравнением Дубинина — Радушкевича. Здесь θ_1 — степень заполнения объема адсорбционного пространства, E — характеристическая энергия адсорбции, параметр функции распределения, A' — дифференциальная мольная работа адсорбции, которая в теории объемного заполнения микропор определяется как убыль свободной энергии Гиббса:

$$A' = RT \ln(p_0/p) \quad (128)$$

(p — давление насыщенного пара данного вещества в стандартном состоянии при температуре T). Уравнение изотермы адсорбции для рассматриваемого случая может быть записано в виде⁶⁷

$$\theta_1 = \exp [-(A'/\beta E_0)^2], \quad (129)$$

где $\beta = E/E_0$ (E_0 — характеристическая энергия адсорбции для стандартного пара, причем в качестве стандарта обычно используют бензол). Для случая адсорбции в очень мелких порах, когда адсорбционные взаимодействия наиболее сильны, было предложено⁶⁸ для функции распределения θ_1 по A' более общее уравнение

$$\theta_1 = \exp [-(A'/E)^n], \quad (130)$$

где n — целое число. Уравнение (127) можно рассматривать как частный случай уравнения (130).

Теорию объемного заполнения микропор широко используют для описания адсорбции на активированных углях, цеолитах, микропористых силикагелях и др.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основы современной теории адсорбции были заложены Лэнгмюром в 1916—1918 гг. Для развития теории много сделали советские исследователи Фрумкин, Дубинин, Рогинский, Зельдович, Темкин и другие. Изотермы Лэнгмюра, Фрейндлиха и Темкина наиболее широко используются в работах по адсорбции, кинетике гетерогенных каталитических процессов и электродных процессов (например,^{14, 69—71}). Для описания физической адсорбции широкое распространение приобрела изотерма Дубинина — Радушкевича, а также изотерма Брунауэра, Эммета и Теллера.

лера, повсеместно используемая для определения удельной поверхности твердых тел.

Проведенное выше рассмотрение позволяет заключить, что к настоящему времени формальное описание изотерм адсорбции в рамках основных постулатов Лэнгмюра можно считать в основном законченным. В некоторых случаях возможны уточнения решений. Однако при современной технике эксперимента и при современной точности получаемых результатов уточнения решений вряд ли будут иметь практическую ценность.

По-видимому, сейчас наиболее серьезной из нерешенных задач в рассматриваемой области является задача количественного выяснения физических причин неоднородности катализаторов и адсорбентов. По-видимому, наиболее перспективны в этом смысле калориметрические исследования, а также исследования изотопного обмена на поверхности катализаторов. Методы исследования неоднородности поверхности с помощью измерения скоростей изотопного обмена разработаны и успешно используются Боресковым и возглавляемой им катализитической школой (например,⁷²⁻⁷⁴).

Особый интерес представляет вопрос о том, какие физические (или физико-химические) параметры определяют характер распределения мест на поверхности по адсорбционной способности и как количественно выражается связь между этими параметрами и адсорбционной способностью (в частности, неясно, почему опытные данные часто приводят к значению показателя степени в уравнении изотермы Фрейндлиха, близкому к 0,5). Иными словами, хотя изотермы адсорбции и могут с успехом описывать экспериментальные данные, используемые для их вывода предположения о распределении мест на поверхности по адсорбционной способности не имеют пока достаточных физических обоснований.

В случае адсорбции паров на пористых телах наблюдаемая неоднородность поверхности может быть вызвана наличием узких пор. Темпераадсорбции паров не очень сильно отличается от теплоты их конденсации, превышая теплоту конденсации обычно лишь в 2—3 раза даже в области малых покрытий поверхности. Таким образом, адсорбция паров, как правило, может быть объяснена действием сил Ван-дер-Ваальса. Силы Ван-дер-Ваальса аддитивны. Поэтому в порах, размер которых сравним с размерами молекул адсорбата, теплота адсорбции паров должна быть больше, чем на гладкой поверхности. В этом случае распределение мест по теплотам адсорбции может быть функционально связано с распределением пор адсорбата по радиусам. В случае же химической адсорбции постоянных газов, например, в случае адсорбции кислорода или водорода при обычных температурах катализа, теплота адсорбции часто превышает теплоту конденсации даже по порядку величины. В этих случаях падение теплот адсорбции по мере заполнения поверхности может составлять десятки ккал/моль. Такой эффект не может быть объяснен действием сил Ван-дер-Ваальса. Одной из возможных причин может быть присутствие примесей. Однако адсорбция очень часто может быть описана изотермой Фрейндлиха, но неясно, почему наличие примесей должно столь часто приводить именно к экспоненциальному распределению мест по адсорбционной способности.

Остановимся вкратце на вопросе о возможности только по виду изотермы адсорбции делать выводы о характере распределения мест на поверхности по адсорбционной способности или о механизме адсорбции (например, о том, сколько элементарных площадок на поверхности требуется для адсорбции каждой молекулы). На практике изотермы адсорбции, как правило, изучают в довольно узких пределах изменения

давления (исключение составляют электрохимические работы, в которых изменение потенциала может соответствовать изменению давления в 10^5 раз). При этом возможность описания результатов, например, с помощью степенной или логарифмической изотерм, еще не доказывает соответствующего распределения мест по адсорбционной способности. Чтобы судить о характере неоднородности, необходимо рассматривать изотермы совместно с результатами, полученными иными методами, например, калориметрическим методом, методом изотопного обмена на поверхности, методом ЭПР, с помощью изучения кинетики адсорбции и десорбции и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Arrhenius, Medd. Vetenskap. Nobel., 2, 7 (1911).
2. A. Eucken, Verh. Deutsch. phys. Ges., 16, 345 (1914).
3. G. Bakker, Z. phys. Chem., 89, 1 (1915).
4. M. Polanyi, Verh. Deutsch. phys. Ges., 18, 55 (1916).
5. F. London, Z. phys. Chem., 11B, 222 (1930).
6. М. Бэн, Сорбция газов и паров твердыми телами, Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
7. М. М. Дубинин, Ж. физ. химии, 5, 155 (1934).
8. А. А. Жуховицкий, Там же, 12, 16 (1938).
9. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916).
10. F. Haber, J. Soc. Chem. Ind., 33, 50 (1914).
11. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 40, 1361 (1918).
12. A. M. Williams, Proc. Roy. Soc., A96, 287, (1920).
13. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 4, 573 (1933).
14. Б. Трендел, Хемосорбция, ИЛ, М., 1958.
15. R. H. Fowler, Proc. Cambr. Phil. Soc., 31, 260 (1935).
16. Б. Нернст, Теоретические и опытные основания нового теплового закона, М.—Л., 1929.
17. В. Е. Островский, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 10, 118 (1969).
18. В. Е. Островский, М. И. Темкин, Там же, 12, 1070 (1971).
19. H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc., A150, 552 (1935).
20. I. K. Roberts, A. R. Miller, Proc. Cambr. Philos. Soc., 35, 293 (1939).
21. В. Е. Островский, В сб. Кинетика и динамика физической адсорбции, «Наука», М., 1973, стр. 47.
22. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 11, 169 (1938).
23. H. S. Taylor, Z. Electrochem., 35, 542 (1929).
24. X. C. Тэйлор, Д. В. Джонс, Ж. физ. химии, 6, 181 (1935).
25. М. И. Темкин, Там же, 15, 296 (1941).
26. A. Shlygin, A. Frumkin, Acta Physicochim. URSS, 3, 791 (1935).
27. J. Zeldowitsch, Там же, 1, 961 (1935).
28. М. И. Темкин, В. Г. Левич, Ж. физ. химии, 20, 1441 (1946).
29. Л. А. Рудницкий, А. М. Алексеев, ДАН СССР, 206, 1169 (1972).
30. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, 1909.
31. G. C. Schmidt, Z. phys. Chem., 78, 667 (1912).
32. Б. В. Ильин, Молекулярные силы и их электрическая природа, М.—Л., 1929.
33. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 54, 2798 (1932).
34. I. K. Roberts, Proc. Roy. Soc., A152, 445 (1935).
35. E. J. Williams, Там же, A6, 287 (1919).
36. Н. И. Кобозев, Ю. М. Гольдфельд, Ж. физ. химии, 10, 261 (1937).
37. Ф. Фолькенштейн, Там же, 21, 163 (1947).
38. K. Wang, Proc. Cambr. Phil. Soc., 34, 238, 412 (1938).
39. I. K. Roberts, Там же, 34, 399 (1938).
40. P. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИЛ, М., 1949.
41. В. К. Федягин, Ж. физ. химии, 44, 495 (1970).
42. А. Х. Брегер, А. А. Жуховицкий, Там же, 21, 423 (1947).
43. M. Boudart, J. Am. Chem. Soc., 74, 3556 (1952).
44. М. И. Темкин, В сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во, АН СССР, М., 1955.
45. М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 13, 555 (1972).
46. М. И. Темкин, В сб. Some theoretical problems of catalysis, ed. T. Kwan, G. K. Borreskov, K. Tamari, Univ. of Tokyo Press, 1973, p. 83.
47. В. К. Федягин, Кинетика и катализ, 12, 1353 (1971).
48. В. И. Ошеров, ДАН СССР, 130, 117 (1960); 132, 884 (1960).
49. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309, (1938).
50. W. D. Harkins, G. E. Boyd, Там же, 64, 1195 (1942).

51. R. A. Beebe, J. Biscoe, W. R. Smith, C. B. Wendell, Там же, 69, 95 (1947).
52. С. Брунауэр, Л. Коупленд, Д. Кантро, В сб. Межфазовая граница газ — твердое тело, «Мир», М., 1970, стр. 77.
53. A. B. D. Cassie, Trans. Faraday Soc., 41, 450 (1945).
54. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 16, 181 (1948).
55. J. W. Drenan, T. L. Hill, Там же, 17, 775 (1949).
56. B. H. Clampitt, D. E. German, J. Phys. Chem., 62, 438 (1958).
57. Я. де Бур, Динамический характер адсорбции, ИЛ, М., 1962.
58. E. A. Guggenheim, Applications of statistical Mechanics, Oxford, 1966.
59. И. П. Брукхофф, Р. Х. ван Донген, В сб. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, «Мир», М., 1973, гл. II.
60. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
61. W. G. McMillan, J. Chem. Phys., 15, 290 (1947).
62. W. C. Walker, A. C. Zettlemoyer, J. Phys. and Col. Chem., 52, 47 (1948).
63. М. И. Темкин, В. Е. Островский, ДАН СССР, 216, 1339 (1974).
64. В. Е. Островский, Ж. физ. химии, 50, 1229 (1976).
65. В. Е. Островский, Л. Д. Глазунова, В сб. Адсорбция и пористость, «Наука», М., 1976, стр. 143.
66. М. М. Дубинин, Ж. физ. химии, 39, 1305 (1965).
67. М. М. Дубинин, В. А. Астахов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 5.
68. W. Weibull, J. Appl. Mechanics, 18, 293 (1951).
69. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных катализитических реакций, «Наука», М., 1964.
70. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1948.
71. Современные аспекты электрохимии, под ред. Дж. Бокриса, Б. Конуэя (перевод под ред. Я. М. Колотыркина), «Мир», 1967.
72. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 1, 566 (1960).
73. Г. К. Боресков, А. А. Васильевич, Там же, 1, 69 (1960).
74. В. С. Музыкантов, Г. И. Панов, Там же, 13, 350 (1972).

Научно-исследовательский
физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва