

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЖУХОВИЦКИЙ и Р. Н. РУБИНШТЕЙН

ТЕОРИЯ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 8 I 1949)

Выяснение механизма молекулярной адсорбции важно не только в связи с общей теорией адсорбции и конденсации, но и для определения поверхности и других характеристик сорбентов.

Брунауэр, Эммет и Теллер (1) дали приближенную теорию полимолекулярной адсорбции. Впоследствии эта теория вызвала большое число работ, содержащих различные дополнения и критику этой теории (1-4,7). Сравнение с экспериментом и, в частности, с другими методами определения поверхности в общем дали благоприятные для теории результаты. В то же время теоретические основы работы Брунауэра и сотр. были подвергнуты резкой критике. Наиболее непоследовательным в этой теории является неучет взаимодействия между адсорбированными молекулами, находящимися в одном слое. Попытки учета этого взаимодействия (2-4) не привели к какому-либо обобщенному результату, который можно было бы сравнить с опытом. В то же время в этих расчетах полностью было утеряно основное преимущество теории Брунауэра и сотр. — простота и доступность использования.

Настоящая работа содержит формулировку теории, учитывающей взаимодействия между адсорбированными молекулами, методы проведения расчетов, приближенные формулы и обсуждение причин и области применения формулы Брунауэра и др. Теория дана для гладкого, однородного адсорбента.

Идея вывода заключается в рассмотрении адсорбции комплексов, находящихся в газовой фазе и состоящих из линейно-агрегированных молекул. Если считать адсорбированный раствор регулярным, то задача сводится к распространению формулы А. Н. Фрумкина (5), Фаулера (6) на случай смеси веществ. Несложно показать, что для молекулярных дробей компонентов (N_i) смеси в адсорбированной фазе имеет место следующая зависимость:

$$\frac{N_i}{N_0} = b_i p_i \exp \left[\frac{k \sum N_j \varepsilon_{ij}}{i RT} \right]. \quad (1)$$

Здесь $N_0 = 1 - \sum_i N_i$; p_i — парциальные давления компонентов; ε_{ij} — энергия взаимодействия двух соседних молекул сорта i и j (при выводе учитывалось взаимодействие только соприкасающихся молекул); k — координационное число в поверхностном слое; b_i — постоянные.

Если рассматривать адсорбированные молекулы и молекулы жидкости в духе теории „ячеек“ Эйнштейна, Эринга, то можно из (1) вывести уравнения для полимолекулярной адсорбции. При этом $\varepsilon_{ij} = -i\varepsilon$, если $i < j$; ε — энергия взаимодействия двух соседних молекул.

Пусть N_i — доля поверхности, занятая комплексом из i молекул*. Тогда

$$\frac{N_i}{N_0} = c p^i e^{A \left[\sum_1^{i-1} i N_j + i \sum_i^\infty N_j - \frac{i}{2} \right]}, \quad (2)$$

где p — относительное давление; $A = \frac{kz}{RT}$; $c = \exp \left[\frac{q - \lambda + kz/2}{RT} \right]$; q — энергия взаимодействия молекул в первом слое с адсорбентом (как и в (1), принято, что во всех слоях, начиная со второго, эта энергия равна нулю); λ — теплота испарения жидкости. Сумма состояний молекулы в жидкой «ячейке» и «ячейке», отвечающей адсорбированной фазе, принята одинаковой и не зависящей от заполнения. Очевидно, что величина адсорбции определяется следующей формулой:

$$x = \frac{a}{a_m} = \sum_1^\infty i N_i, \quad (3)$$

где a — число адсорбированных молекул, a_m отвечает заполнению монослоя.

Естественно, что при малых давлениях в области, отвечающей заполнению первого слоя, формула (2) переходит в формулу Фрумкина, Фаулера. Формулы (3) и (2) переходят в формулу Брунауэра и др. при $A = 0$. При этом c отлично от такового по Брунауэру и др., поскольку здесь точнее определено понятие энергии взаимодействия в первом слое. Однако A существенно отлично от 0.

Теория Брунауэра и др. дает разумные результаты по другой причине. Близким к 0 оказываются при определенных условиях не A , а квадратные скобки, стоящие в экспоненте в уравнении (2). Рас-

смотрим заполнение первого слоя. Когда $N_0 = 1/2$, $\sum_1^\infty N_i = 1/2$ и адсорбция точно опишется уравнением Брунауэра, Элмета и Теллера. Смысл этого понятен. Введение Брунауэром и др. теплоты испарения как энергии адсорбции во всех слоях, кроме первого, и какой-то величины энергии в первом отвечает некоторому усреднению. На самом деле, при малых заполнениях в каждом слое энергия взаимодействия будет существенно меньше этой средней, а при больших заполнениях больше и будет меняться во всех слоях, кроме первого от 0 до 2λ . Уравнение (2) дает явление конденсации при достаточно больших значениях A . Если сохранить принятое предположение о весьма быстром убывании адсорбционных сил, то при $p < 1$ конденсация будет происходить лишь в первом слое. При больших значениях c высшие слои не будут сказываться на этой мономолекулярной конденсации; при этом величина адсорбции будет меняться скачкообразно, как это было указано Н. Н. Семеновым (8). В этом случае критическое значение A , отвечающее началу конденсации, равно 4 (9). Теория Брунауэра и др., естественно, не дает конденсационных явлений. На опыте они установлены лишь в малом числе случаев (10). Между тем, оценка величины A показывает, что для большого числа случаев, рассмотренных в литературе, должны были иметь место конденсационные явления. Так, для адсорбции азота при $90^\circ A = 11$, если принять $k = 6$. Другими словами, опыт ведется при температуре, ниже критической темпера-

* Число молекул в слое i равно $\sum_i^\infty N_j$.

туры монослоя. Отсутствие конденсации не может быть понятно без привлечения дополнительных гипотез.

Нам представляется, что для систем, в которых размеры молекул адсорбента сравнимы с таковыми у адсорбата, поверхность не может рассматриваться как гладкая (не энергетически, а геометрически) и истинное k существенно меньше 6. Точнее следует утверждать, что по этой причине в первом слое уменьшается произведение $k\varepsilon$. Уравнения (2) и (3) передают конденсацию в объеме при $p = 1$.

Уравнения (2) и (3), несмотря на их сложность, могут быть использованы для вычисления точных таблиц и для построения приближений. Приближения естественно строить, учитывая выполнимость теории Брунауэра и др. „в среднем“, так, чтобы она служила нулевым приближением. Так, в частности, может быть использован метод итерации. N_j в экспоненте уравнения (2) могут быть приближенно описаны по уравнениям Брунауэра и др. Тогда

$$x = pc \frac{\sum_i p^{i-1} e^{A \left[B(1-p^i) - \frac{i}{2} \right]}}{1 + pc \sum_i p^{i-1} e^{A \left[B(1-p^i) - \frac{i}{2} \right]}} \quad (4)$$

Здесь $B = \frac{pc}{(1-p)(1+pc-p)}$ — функция Брунауэра и др. Уравнение (4) не передает конденсационных явлений в слоях и пригодно для малых значений A . Слагаемые сумм в уравнении (4) быстро убывают, и для не слишком больших p при расчете можно ограничиться несколькими членами.

Нами проведен точный расчет адсорбции как функции p , c и A по формулам (2) и (3). Метод расчета заключается в следующем. Задаются произвольные значения N_1 и N_2 . Тогда N_i при $i > 2$ определяются по уравнению $\frac{N_{i+1}}{N_i} = \frac{N_i}{N_{i-1}} e^{-AN_i}$; c определяются по уравнению

$$c = \frac{N_1^2 e^{-AN_1}}{N_0 N_2}; \quad N_0 = 1 - \sum_1^{\infty} N_i, \text{ и, наконец, } p \text{ вычисляется из уравнения}$$

$$p = \frac{N_2}{N_1} e^{AN_0 + N_1^{-1/2}}.$$

Для случая, когда адсорбция ограничена двумя слоями, решение выражается следующим неявным уравнением:

$$\frac{x}{1-x} (e^{A(1-x)} - cp^2) = cp (e^{-AN_2} + 2p); \quad N_2 = \frac{cp^2(1-x)}{e^{A(1-x)} - cp^2}. \quad (5)$$

Наибольший интерес представляет сравнение точной теории с формулой Брунауэра и др. Причины успехов теории Брунауэра и др. наглядно видны при сравнении формулы (5) с формулой Брунауэра и др. для случая двух слоев. Важной точкой уравнения является $x = 1$. Нетрудно видеть, что этой точке по обоим уравнениям отвечает одно и то же значение p ($p = 1/\sqrt{c}$). Заполнению, равному половине монослоя ($x = 1/2$), c очень большой точностью при не слишком малых значениях c также отвечает одно значение p ($p = 1/c$). При p меньших $1/c$ формула Брунауэра и др. дает существенно большие заполнения, чем точная формула; при $1/c < p < 1/\sqrt{c}$ — меньшие; при $p > 1/\sqrt{c}$ — снова большие. При $x > 1$ расхождения могут быть очень велики. Так, при $p = 0,3$, $A = 2$ и $c = 100$ $x_{\text{БЭТ}} = 1,4$, $x_{\text{точн}} = 1,12$. На рис. 1 нанесены точная изотерма для 2 слоев (кривая 2) и таковая по Брунауэру и др. (кривая 1). $c = 100$, $A = 2$. Мы видим, что, кроме указанных двух точек пересечения, кривые вновь пересекаются при $p = 1$ ($x = 1,5$).

Если учесть, что теория Брунауэра и др. в основном применяется для определения поверхности и что вблизи $x = 1$ x весьма мало

меняется с p (особенно по точной формуле), то станут ясными причины успехов названной теории, несмотря на грубость ее приближений.

К аналогичным выводам приводит сравнение формулы (3)⁴ для бесконечного числа слоев с формулой Брунауэра и др. При $x < 1$ формула Брунауэра и др. дает величины меньше точных значений. Так, при $c = 87,7$ и $A = 2$, $p = 0,056$, $x = 0,89$ вместо точного значения 0,94. При $x > 1$ рассматриваемая разница меняет знак и может достигать существенных значений: при $c = 100$, $p = 0,2$, $A = 2$, $x = 1,2$ точная величина 1,07; при $p = 0,5$ ошибка формулы Брунауэра и др.

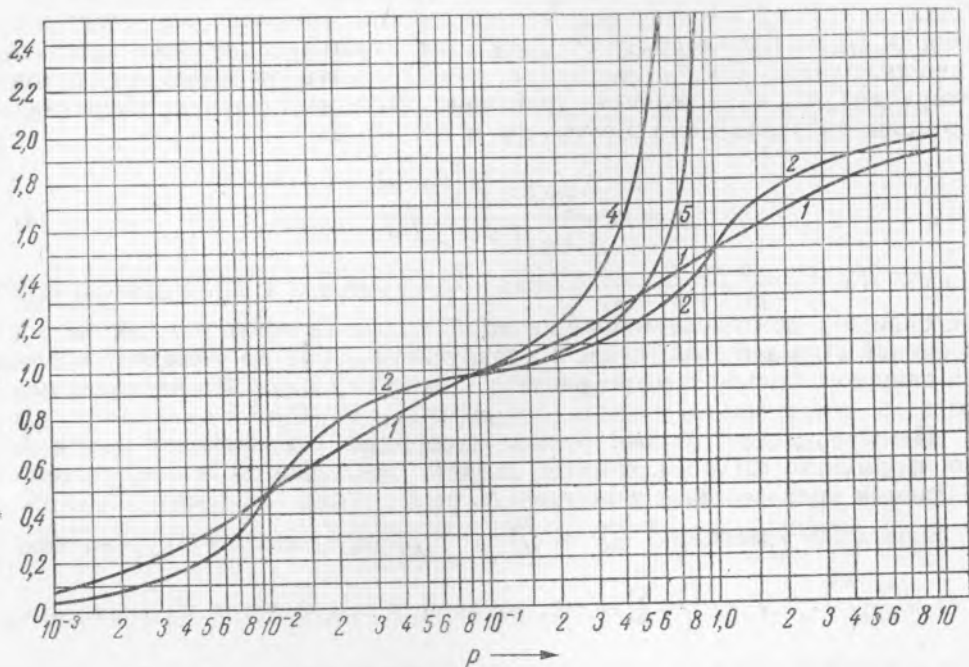


Рис. 1

достигает 50% ($x = 1,89$ вместо $x = 1,24$). На рис. 1 нанесены также изотермы для бесконечного числа слоев. Кривая, отвечающая формуле Брунауэра и др., совпадает с двуслойной до $x \cong 1$ (кривая 4). Точная совпадает с двуслойной до $x \cong 1,1$ (кривая 5).

Таким образом, при больших значениях c формула Брунауэра и др. должна приводить к разумным значениям поверхности, хотя и не будет правильно передавать изотермы при малых и больших значениях p . При малых c область расхождений существенно расширяется. Так например, при $c = 2$ и $p = 0,62$ $x = 1,13$, в то время как формула Брунауэра и др. дает значение 2,03. Таким образом, здесь возможны существенные ошибки и в определении поверхности. При $c = 1,2$, $p = 0,9$ формула Брунауэра и др. дает $x = 12$ вместо точного значения 1,8.

В следующей работе будет дано сравнение теории с опытом и обсуждение основанного на ней метода определения поверхности.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
7 1 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Brunauer, P. H. Emmet and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938). ² N. Cassel, J. Phys. Chem., 48, 195 (1944). ³ T. Hill, J. Chem. Phys., 13, 767 (1945); 14, 263 (1946); 14, 441 (1946); 16, 181 (1948). ⁴ M. Dole, *ibid.*, 16, 25 (1948). ⁵ А. Н. Фрумкин, Тр. Хим. ин-та им. Л. Я. Карпова. ⁶ R. Fauler, Proc. Cambridge Phil. Soc., 32, 144 (1936). ⁷ С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, 1946. ⁸ Н. Н. Семенов, ЖРФХО, 62, 33 (1930). ⁹ R. Fauler and E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, 1939. ¹⁰ G. Jugg, E. Loeser, P. Basford and W. Harkens, J. Chem. Phys., 13, 535 (1945); 14, 117 (1946).