

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. АВГУЛЬ, О. М. ДЖИГИТ, А. А. ИСИРИКЯН, А. В. КИСЕЛЕВ  
и К. Д. ЩЕРБАКОВА

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ ПАРОВ МЕТИЛОВОГО  
СПИРТА ОТ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА И СИЛИКАГЕЛЕЙ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 10 I 1951)

Немногочисленные литературные данные по дифференциальным теплотам адсорбции паров и газов  $Q_a$  дают их зависимость от адсорбированного количества  $a$ , отнесенного к единице массы адсорбента, поэтому величины  $Q_a$ , выраженные в зависимости от  $a$ , не являются величинами абсолютными. Например, принятый способ сравнения теплот адсорбции при величине  $a$  в 1 моль на 500 г адсорбента (<sup>1-3</sup>) не позволяет сравнивать разные адсорбенты даже одной и той же природы, так как это количество адсорбированного вещества может относиться к различным степеням заполнения их поверхности. Поэтому для исследования зависимости теплот адсорбции от адсорбированного количества последнее следует относить не к единице массы адсорбента, но к единице его поверхности  $s$ , т. е. к величине  $\Gamma = a/s^*$ .

Только исследование таких „абсолютных“ зависимостей  $Q_a$  от  $a/s$  позволяет ответить на ряд важных вопросов теории адсорбции и сравнить энергетические свойства поверхностей различных адсорбентов. Первым шагом в этом направлении является сравнение свойств адсорбентов одной и той же природы, но резко различной структуры. В настоящей работе это выполнено для адсорбентов, скелет которых состоит из  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , т. е. для кварца и силикагелей.

Были исследованы адсорбенты первого, второго и третьего структурных типов (<sup>6,7</sup>): кварц, однородно-крупнопористый силикагель (образец К) и однородно-тонкопористый силикагель (образец А), описанные ранее (<sup>8</sup>). Нами было показано (<sup>8</sup>), что абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта для этих трех адсорбентов в начальной, чисто адсорбционной области практически совпадают.

Для определения теплот адсорбции мы произвели непосредственные калориметрические измерения в автоматическом калориметре с постоянным теплообменом (<sup>9</sup>), так как вычисление теплот из изостер при малых и больших степенях заполнения приводит к ошибкам\*\*. Во

\* В последних работах по исследованию теплот адсорбции на саже (<sup>4,5</sup>) за основу принята относительная величина адсорбции  $a/a_m$ , где  $a_m$  — емкость мономолекулярного слоя, определяемая по уравнению Брунауэра, Эмметта и Теллера для данного вещества. Однако, помимо некоторого произвола в определении  $a_m$  для разных веществ, это уравнение применимо не всегда. Поэтому предпочтительнее определять возможно точнее величину  $s$  разными способами и относить опытные величины  $a$  к единице  $s$ .

\*\* В этом убеждает сравнение калориметрических результатов для адсорбции паров (<sup>11,12</sup>) с вычислениями из изостер (<sup>13,14</sup>).

избежание отравления поверхности метиловым спиртом, снижающей теплоту адсорбции<sup>(10)</sup>, были применены свежие образцы, длительно откачанные при 300 и 400° без промывания парами спирта.

Полученные результаты приведены на рис. 1, где адсорбция  $a$  выражена в микромолях (для кварца) и в миллимолях (для силикагелей) на 1 г. Горизонтальным пунктиром обозначена величина теплоты конденсации. Вертикальным пунктиром обозначены количества метилового спирта, адсорбирующиеся к началу гистерезиса ( $a_h$ ) и при полном насыщении ( $a_s$ ). В адсорбционной области теплота адсорбции падает с ростом адсорбированного количества. В области капиллярной конденсации, в особенности для крупнопористого силикагеля, теплота сорбции близка к теплоте конденсации.

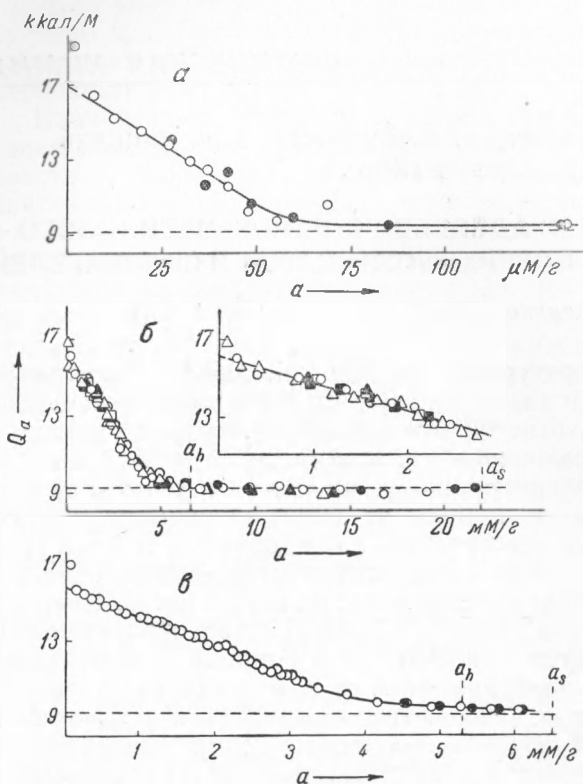


Рис. 1. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров метилового спирта  $Q_a$  от адсорбированного количества  $a$  для кварца ( $a$ ); для крупнопористого силикагеля  $K$  ( $б$ ) (в верхней части рисунка изображен начальный участок кривой в более крупном масштабе; опыты различных серий обозначены кружками, треугольниками и квадратами); для тонкопористого силикагеля  $A$  ( $в$ ). Черные точки — десорбция

Воспользовавшись величинами удельных поверхностей ( $6,2 \text{ м}^2/\text{г}$  для кварца,  $420 \text{ м}^2/\text{г}$  для силикагеля  $K$  и  $420 \text{ м}^2/\text{г}$  для силикагеля  $A$ )<sup>(8)</sup>, мы построили абсолютную зависимость дифференциальной теплоты адсорбции  $Q_a$  от  $a/s = \Gamma$  (микромоли на  $\text{м}^2$ ). Из рис. 2 видно, что в пределах точности измерений  $Q_a$ ,  $a$  и  $s$  для адсорбции паров метилового спирта на всех трех адсорбентах существует одна и та же зависимость  $Q_a$  от  $a/s$ , несмотря на различия в удельной поверхности на два порядка и на большее различие в размерах пор.

После начального резкого изменения  $Q_a$ , преимущественно связанного с необратимой адсорбцией метилового спирта<sup>(10)</sup>, дальнейшее падение дифференциальной теплоты адсорбции происходит приблизительно линейно:

$$Q_{a/s} = Q_0 - C \frac{a}{s}. \quad (1)$$

Константа  $Q_0 = 16,2 \text{ ккал}/\text{М}$ , а  $C = 6,6 \cdot 10^8 \text{ ккал} \cdot \text{м}^2/\text{М}^2$ . Эта зависимость охватывает интервал величин  $a/s$  приблизительно от 0,5 до 9,5  $\mu\text{М}/\text{м}^2$ . Последняя величина соответствует площадке, занятой молекулой метилового спирта,  $\omega = s/a \cong 18 \text{ \AA}^2$ , что, повидимому, соответствует наиболее плотной упаковке молекул метилового спирта в мономолекулярном слое. Поэтому излом кривой около  $a/s = 9,5 \mu\text{М}/\text{м}^2$  соответствует, в основном, переходу к адсорбции во втором слое и

снижению  $Q_a$  до величины, приблизительно лишь на 7% большей теплоты конденсации  $L$ . После завершения адсорбции во втором слое ( $a/s = 20 \text{ мМ/м}^2$ )  $Q_a$  практически уже не отличается от  $L$ , т. е. адсорбционное поле почти полностью экранировано. Поэтому свойства наружной поверхности даже столь тонких пленок не должны заметно

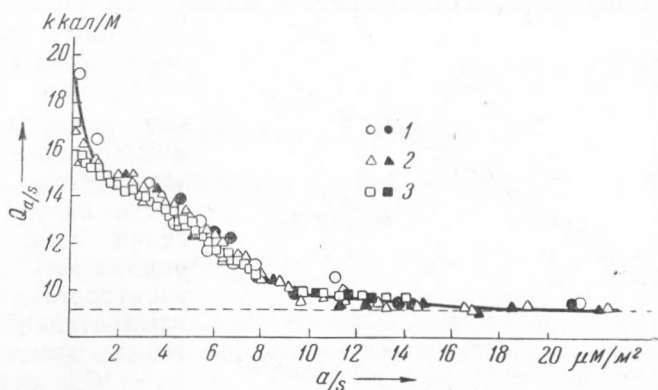


Рис. 2. Абсолютная зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров метилового спирта  $Q_{a/s}$  от адсорбированного количества на единицу поверхности  $a/s$  (в микромолях на  $\text{м}^2$ ) для кварца (1), силикагеля К (2) и силикагеля А (3). Черные точки — десорбция

отличаться от свойств поверхности нормальной жидкости — вывод, имеющий большое значение для теории полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации.

Площадь, заключенная между кривой теплоты адсорбции и линией теплоты конденсации, представляет чистую теплоту насыщения парами единицы поверхности адсорбента  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  и составляет  $180 \text{ эрг/см}^2$ . Прибавляя к этой величине полную поверхностную энергию метилового спирта ( $48 \text{ эрг/см}^2$ ), получаем абсолютную величину теплоты смачивания<sup>(18)</sup>:  $180 + 48 \cong 230 \text{ эрг/см}^2$ , которая совпадает с величиной, определенной непосредственно<sup>(15)</sup>.

На рис. 3 показана область мономолекулярной адсорбции на изотерме. Здесь мы имеем дело, по видимому, с преимущественно электростатическими взаимодействиями. Ранее<sup>(15)</sup> мы воспользовались простейшим уравнением состояния, описывающим эти взаимодействия:

$$\left(\pi - \frac{\alpha}{\omega^2}\right)\omega = kT, \text{ или } \pi = kT \frac{a}{s} + \alpha \left(\frac{a}{s}\right)^2 \quad (2)$$

( $\pi$  — поверхностное давление,  $\alpha$  — константа сил взаимодействия)\*.

Этому уравнению состояния соответствует (через уравнение Гиббса) уравнение изотермы Вильямса:

$$\ln \frac{P/P_s}{a/s} = B + \frac{2\alpha}{RT} \frac{a}{s}, \text{ или } \log \frac{P/P_s}{a} = B + Ka \quad (3)$$

\* Это уравнение обсуждалось в работах<sup>(16, 17)</sup>.

( $B$  — константа), которому, в свою очередь, соответствует уравнение (1) для зависимости  $Q_{ads} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln p/p_s}{\partial T} \right)_{a/s}$  от  $a/s$ .

На рис. 4 представлены изотермы для всех трех адсорбентов в координатах  $\log \frac{p/p_s}{a/s}$ ,  $a/s$ . Из рис. 4 видно, что уравнение (3) для изотермы действительно оправдывается.

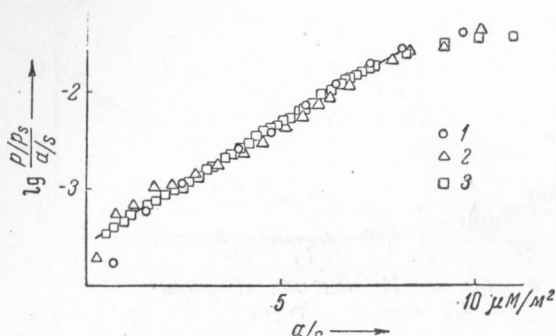


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров метилового спирта в мономолекулярной области в координатах уравнения Вильямса: для кварца (1), силикагеля К (2) и силикагеля А (3)

Таким образом, падение теплоты адсорбции метилового спирта с ростом заполнения поверхности кварца и силикагелей может быть, в основном, объяснено электростатическими силами отталкивания. С этой точки зрения величина  $Q_0 = 16,2$  ккал/М представляет предельную теплоту взаимодействия метилового спирта с чистой поверхностью этих адсорбентов.

Авторы выражают благодарность акад. М. М. Дубинину и проф. А. В. Фросту за поддержку этой работы и Г. Г. Муттик за участие в калориметрических измерениях.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова и  
Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
22 XII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Lamb and A. S. Coolidge, Journ. Am. Chem. Soc., 42, 1146 (1920).
- <sup>2</sup> J. N. Pearce and G. H. Reed, Journ. Phys. Chem., 35, 905 (1931); 39, 293 (1935).
- <sup>3</sup> W. A. Felsing and C. T. Ashby, Journ. Am. Chem. Soc., 56, 2226 (1934).
- <sup>4</sup> R. A. Beebe, G. L. Kington, M. H. Polley and W. R. Smith, *ibid.*, 72, 40 (1950).
- <sup>5</sup> R. A. Beebe, M. H. Polley, W. R. Smith and C. B. Wendell, *ibid.*, 69, 2294 (1947).
- <sup>6</sup> А. В. Киселев, ЖФХ, 23, 452 (1949).
- <sup>7</sup> А. В. Киселев, Вестн. Московск. ун-та, № 11, 111 (1949).
- <sup>8</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, 77, № 1 (1951).
- <sup>9</sup> А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов и К. Д. Щербакова, ЖФХ, 23, 577 (1949).
- <sup>10</sup> О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль и К. Д. Щербакова, ДАН, 70, 441 (1950).
- <sup>11</sup> A. Magnus, H. Giebenhain u. H. Velde, Zs. phys. Chem., A 150, 285 (1930).
- <sup>12</sup> А. В. Киселев, В. П. Древинг и А. Д. Рунов, ДАН, 46, 310 (1945).
- <sup>13</sup> M. Polanyi u. K. Welke, Z. phys. Chem., 132, 371 (1928).
- <sup>14</sup> F. Goldmann u. M. Polanyi, *ibid.*, 132, 321 (1928).
- <sup>15</sup> А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчуки и К. Д. Щербакова, ЖФХ, 21, 1223 (1947).
- <sup>16</sup> Н. И. Кобозев и Ю. Гольдфельд, ЖФХ, 15, 257 (1941).
- <sup>17</sup> М. И. Темкин, ЖФХ, 15, 320 (1941).
- <sup>18</sup> А. В. Киселев, ЖФХ, 20, 239 (1946).