

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. П. БЕРИНГ и В. В. СЕРПИНСКИЙ

**К ТЕОРИИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ НА ОДНОРОДНЫХ  
ПОВЕРХНОСТЯХ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 5 V 1951)

При построении теории физической адсорбции на поверхностях реальных адсорбентов в общем случае необходимо учитывать эффект энергетической неоднородности поверхности и эффект взаимодействия между адсорбированными молекулами. В настоящей статье мы ограничиваемся обсуждением второго эффекта и рассматриваем только мономолекулярную адсорбцию на однородной поверхности.

В рамках короткого сообщения мы лишены возможности критически рассмотреть обширную литературу вопроса. Мы ограничимся только упоминанием некоторых наиболее важных работ. В 1925 г. А. Н. Фрумкин <sup>(1)</sup> для учета сил взаимодействия в адсорбционном слое впервые ввел соответствующий член в уравнение состояния поверхностного слоя. Позднее Н. Н. Семенов <sup>(2)</sup> применил к адсорбционному слою двумерный аналог уравнения Ван-дер-Ваальса. Магнус <sup>(3)</sup> также воспользовался уравнением типа Ван-дер-Ваальса. В 1932 г. Ленгмюр <sup>(4)</sup>, применил для вывода уравнения состояния адсорбционного слоя теорему о вириале. Однако Ленгмюр такж постулировал применимость уравнения Ван-дер-Ваальса и в дальнейшем для лучшего соответствия с опытом был вынужден без сколько-нибудь строгого обоснования вводить в полученные им уравнения дополнительные члены, что в значительной степени обесценивает его результаты. Развивая идею применения теоремы о вириале к анализу уравнения состояния адсорбционного слоя, М. И. Темкин <sup>(5)</sup> применил обычный для трехмерного газа метод разложения вириала в ряд и оборвал этот ряд на члене, содержащем второй вириальный коэффициент. Таким образом, во всех рассмотренных работах форма уравнения состояния, а следовательно, и форма уравнения изотермы адсорбции была постулирована их авторами по аналогии с трехмерным газом. Мы сделаем попытку отступить от этого пути и притти к уравнению состояния на основании определенной физической картины.

При рассмотрении адсорбционного слоя, мы, следуя Фаулеру <sup>(6)</sup>, различаем два крайних возможных случая: 1) адсорбционный слой на поверхности с дискретными центрами сил, неизменными во времени (локализованный слой), и 2) адсорбционный слой на поверхности, все точки которой в среднем по времени эквивалентны друг другу (нелокализованный слой). Строгая статистическая трактовка и повторность этих представлений обоих типов слоев хорошо известна (см., например, <sup>(7,8)</sup>).

Можно показать, что при строгом применении уравнения вириала к двумерному адсорбционному слою уравнения состояния локализованного и нелокализованного слоев оказываются различными. Для

локализованного слоя должно выполняться уравнение (1), а для нелокализованного слоя — уравнение (2):

$$\pi = -kT \{ \ln(1 - \theta) \} / \theta + 0,5 \Gamma \Sigma r f(r), \quad (1)$$

$$\pi = kT \Gamma + 0,5 \Gamma \Sigma r f(r), \quad (2)$$

где  $\pi$  — двумерное давление,  $\Gamma$  — адсорбция, выраженная числом молекул на единицу поверхности,  $\theta$  — степень заполнения,  $f(r)$  — сила взаимодействия между двумя молекулами, находящимися на расстоянии  $r$  друг от друга. Суммирование ведется по всем парам молекул.

До настоящего времени все авторы (включая и нас самих<sup>(9)</sup>), применявшие теорему о вириале к адсорбционным слоям, пользовались только уравнением (2), которое справедливо лишь в частном случае нелокализованной адсорбции.

Для получения из уравнений (1) и (2) конкретных выражений для уравнений состояния, необходимо прежде всего сделать некоторые предположения о виде функции  $f(r)$ . Существует много оснований считать, что в весьма большом числе случаев взаимодействие между адсорбированными молекулами в основном сводится к взаимному отталкиванию одинаково ориентированных диполей (постоянных и наведенных). Силы этого типа убывают с расстоянием значительно медленнее других молекулярных сил, и, во всяком случае, при не слишком больших степенях заполнения можно в качестве первого приближения ограничиться рассмотрением только этих сил. Таким образом, примем, что функция  $f(r)$  имеет вид  $f(r) = 2\mu_e^2/r^4$ , где  $\mu_e$  — эффективный дипольный момент. Вычисление<sup>(10)</sup> вириального члена, входящего в уравнение (1) или (2), приводит в этом случае к выражению  $4,5\mu_e^2\Gamma^{3/2}$ ; уравнение состояния для локализованного слоя принимает форму (3), а для нелокализованного слоя — форму (4):

$$\pi = -kT \Gamma \{ \ln(1 - \theta) \} / \theta + \beta = -kT \Gamma \{ \ln(1 - \theta) \} / \theta + 4,5\mu_e^2\Gamma^{3/2}, \quad (3)$$

$$\pi = kT \Gamma + \beta = kT \Gamma + 4,5\mu_e^2\Gamma^{3/2}. \quad (4)$$

На основании этих уравнений и адсорбционного уравнения Гиббса можно получить соответствующие уравнения изотерм адсорбции для локализованного (5) и нелокализованного (6) слоев:

$$\ln \Gamma / p (\Gamma_m - \Gamma) = \ln H_1 - 7,5\mu_e^2\Gamma^{3/2} / kT; \quad \lg a / p (a_m - a) = B_1 - A a^{3/2}; \quad (5)$$

$$\ln \Gamma / p = \ln H_2 - 7,5\mu_e^2\Gamma^{3/2} / kT; \quad \lg a / p = B_2 - A a^{3/2}. \quad (6)$$

В этих уравнениях  $p$  — равновесное давление в газовой фазе;  $\Gamma_m$  — число адсорбционных мест на единице поверхности;  $a$  — величина адсорбции в  $\mu M/g$ ;  $a_m$  — соответствующая величина при  $\theta = 1$ ;  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  и  $A$  — константы, причем  $A = 1,10 \cdot 10^{-11} \mu_e^2 / T s^{3/2}$ , где  $s$  — удельная поверхность адсорбента.

Эффективный дипольный момент  $\mu_e$  представляет собой проекцию суммы постоянного и индуцированного дипольных моментов молекулы на направление поля. Нетрудно видеть, что  $\mu_e$  лишь очень слабо зависит от температуры. В самом деле, отношение среднего по времени значения проекции постоянного момента на направление поля к самому моменту выражается функцией Ланжевена, которая при больших значениях аргумента, т. е. в сильных полях, стремится к единице. Расчет показывает, что в полях порядка  $10^8$  вольт/см при изменении температуры от 200 до 300° К функция Ланжевена изменяется всего лишь на 2%. Поэтому можно считать, что в первом приближении  $\mu_e$  зависит от температуры. Считая индуцированный момент  $\mu_i$  пропорциональным средней напряженности электрического поля  $E$  в объеме, занимаемом адсорбированной молекулой, мы можем написать

$$\mu_e = \mu_p + \mu_i = \mu_p + \alpha E', \quad (7)$$

где  $\mu_p$  — постоянный дипольный момент и  $\alpha$  — поляризуемость. Поле, создаваемое сеткой ориентированных диполей, уменьшает поле адсорбента  $E$  (эффект деполяризации). Легко показать, что величина этого деполяризующего поля равна  $9\mu_e\Gamma^{3/2}$ . Поэтому

$$\mu_e = \mu_p + \alpha [E - 9\mu_e\Gamma^{3/2}] \quad \text{или} \quad \mu_e = (\mu_p + \alpha E)/(1 + 9\alpha\Gamma^{3/2}). \quad (8)$$

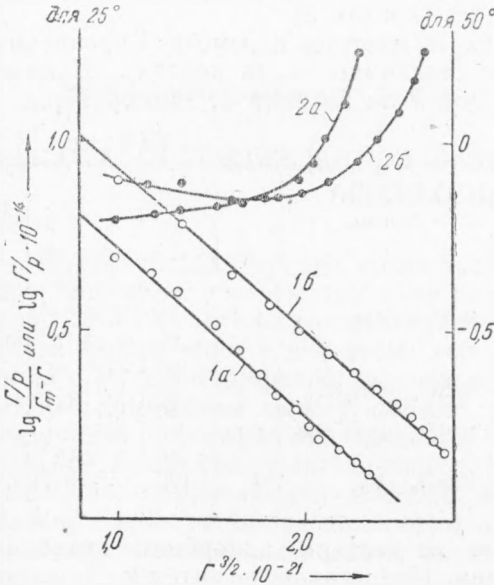


Рис. 1. Изотермы адсорбции  $\text{CH}_3\text{OH}$  на ртути. 1 — по ур-нию (5), 2 — по ур-нию (4). а —  $25^\circ$ , б —  $50^\circ$ .

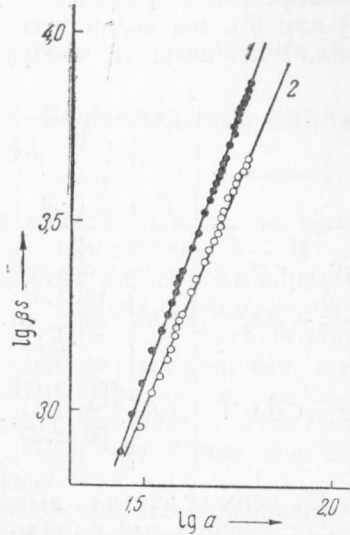


Рис. 2. Зависимость  $\lg \beta$  от  $\lg \alpha$ . 1 —  $\beta$  вычислено по ур-нию (4); 2 —  $\beta$  вычислено по ур-нию (3).

Во многих случаях даже при больших степенях заполнения член  $9\alpha\Gamma^{3/2}$  составляет лишь несколько процентов от единицы, и поэтому, вопреки мнению Ленгмюра (<sup>11</sup>), влияние невелико.

Из уравнений (6) и (7) и уравнения Клаузиуса — Клапейрона легко получить зависимость дифференциальной теплоты адсорбции  $q$  от степени заполнения. Эта зависимость оказывается одинаковой для локализованного и нелокализованного слоев и выражается формулой:

$$q = q_0 - Da^{3/2} = q_0 - 6,66 \cdot 10^{-24} \mu_e^2 a^{3/2} / s^{3/2}, \quad (9)$$

где  $q_0$  — дифференциальная теплота адсорбции при  $\theta=0$ .

Изложенные представления мы проверили, обработав 16 изотерм адсорбции, полученных различными авторами на адсорбентах с достаточно однородной поверхностью. Из этих изотерм 2 относятся к адсорбции на поверхности ртути (<sup>12</sup>), где следует ожидать образования нелокализованных слоев и, следовательно, выполнения уравнения (6), и 14 изотерм — к адсорбции на кристаллических адсорбентах  $\text{BaF}_2^{13}$  и  $\text{BaSO}_4$  (<sup>14, 15</sup>), на которых вероятно образование локализованного слоя и соблюдение уравнения (5). Экспериментальный материал подтверждает эти предположения. Изотермы адсорбции  $\text{CH}_3\text{OH}$  на ртути, по данным Кембела (<sup>12</sup>), хорошо выражаются прямыми линиями в координатах  $\lg a/p, a^{3/2}$  (рис. 1, 1), а в координатах  $\lg [a/p(a_m - a)], a^{3/2}$ , соответствующих локализованной адсорбции, эти данные не дают линейной зависимости (рис. 1, 2). Наоборот, для 14 изотерм адсорбции на кристал-

лических адсорбентах в широком интервале заполнения получают хорошие прямые в координатах  $\lg [a/p (a_m - a)]$ ,  $a^{3/2}$ . Однако факт существования локализованной адсорбции на поверхности кристаллических адсорбентов особенно отчетливо заметен при изображении экспериментальных данных в других координатах. Из уравнений (3) и (4) видно, что зависимость  $\lg \beta$  от  $\lg \Gamma$  в обоих случаях должна выражаться прямой с угловым коэффициентом  $5/2$ . На рис. 2 изображены данные (<sup>14</sup>) по адсорбции  $\text{CH}_3\text{OH}$  на  $\text{BaSO}_4$ . Из рисунка видно, что требуемый теорией угловой коэффициент  $5/2$  получается только при вычислении  $\beta$  по уравнению (3) (кривая 2).

Определив графически для всех 16 изотерм параметр  $A$  уравнения (5) или (6), мы вычислили отсюда величины  $\mu_e$  (в дебаях). Данные табл. 1 показывают, что  $\mu_e$  практически не зависит от температуры.

Таблица 1

Система	$\mu_p$	Т-ра в °	$\mu_e$	$\mu_e$ ср.		Система	$\mu_p$	Т-ра в °	$\mu_e$	$\mu_e$ ср.	
				$\mu_e$	$\mu_e$ выч.					$\mu_e$	$\mu_e$ выч.
$\text{BaF}_2 - \text{CO}_2$	0	0	1,33	1,37	1,4	$\text{BaF}_2 - \text{NH}_3$	1,46	56	2,33	2,34	2,2
		18	1,42					75	2,23		
$\text{BaF}_2 - \text{SO}_2$	1,61	56	2,30	2,35	2,8	$\text{BaSO}_4 - \text{CH}_3\text{OH}$	1,66	98	2,48	1,73	2,7
		75	2,33					20	1,71		
		98	2,40					50	1,74		
$\text{Hg} - \text{CH}_3\text{OH}$	1,66	120	2,37	2,42	—	$\text{BaSO}_4 - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1,66	20	3,50	3,42	3,7
		25	2,44					50	3,34		
		50	2,39					0	-196		

Во всех случаях вычисленные из изотерм адсорбции значения имеют правильный порядок величин. Представляет интерес попытка теоретически оценить возможные значения  $\mu_e$ . С этой целью допустим, что при адсорбции неполярной молекулы  $\text{CO}_2$  на  $\text{BaF}_2$   $\mu_e = \mu_i$ . Отсюда, зная поляризуемость  $\text{CO}_2$ , можно найти напряженность поля  $E$  для данного случая. Считая, что при адсорбции различных молекул на  $\text{BaF}_2$  и  $\text{BaSO}_4$  местами локализации являются ионы бария и что поэтому в нулевом приближении величина  $E$  одинакова во всех случаях, мы можем, зная поляризуемость молекул  $\alpha$ , рассчитать величины  $\mu_e = \mu_p + \alpha E$  и сравнить их с найденными из опыта значениями. В последнем столбце таблицы приведены вычисленные таким путем значения  $\mu_e$ . Следует признать, что имеется удивительно хорошее согласие между результатами подобного приближенного расчета и опытом.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность акад. М. М. Дубинину и проф. Б. В. Ильину за их неизменный интерес к работе.

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

Поступило  
3 V 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Фрумкин, Тр. Химич. ин-та им. Карпова, в. 4, 56 (1925). <sup>2</sup> Н. Н. Семенов, Zs. phys. Chem., В. 7, 401 (1930). <sup>3</sup> А. Magnus, *ibid.*, А 142, 401 (1929). <sup>4</sup> I. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc., 54, 2798 (1932). <sup>5</sup> М. И. Темкин, ЖФХ, 15, 296 (1941). <sup>6</sup> R. H. Fowler, Proc. Cambridge Phil. Soc., 31, 260 (1935). <sup>7</sup> Р. Фаулер и Э. Гургенгейм, Статистическая термодинамика, М., 1949. <sup>8</sup> Miller, The Adsorption of Gases on Solids, Cambridge, 1949. <sup>9</sup> Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, ДАН, 58, 1061 (1947). <sup>10</sup> J. Topping, Proc. Roy. Soc., А 114, 67 (1927). <sup>11</sup> I. Langmuir, Journ. Chem. Soc., 511 (1940). <sup>12</sup> C. Kemball, Proc. Roy. Soc., А 190, 177 (1947). <sup>13</sup> V. A. Crawford and F. C. Tompkins, Trans. Farad. Soc., 44, 698 (1948). <sup>14</sup> Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Проблемы кинетики и катализа, 7, 383 (1949). <sup>15</sup> Б. В. Ильин, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, О. А. Лихачева и К. Д. Щербакова, ДАН, 75, 827 (1950).