

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ИЗОТЕРМА И ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА САЖЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 2 VII 1953)

Неоднократно отмечалось, что наличие окислов на поверхности углей<sup>(1)</sup> и саж<sup>(2,3)</sup> сильно влияет на адсорбцию водяных паров. Природа адсорбции паров воды на этих поверхностях еще не разъяснена. Так как в случае активных углей на процесс адсорбции воды налагается капиллярная конденсация<sup>(1,4)</sup>, то более четкие сведения можно получить, исследуя адсорбцию паров воды на малопористых или непористых углях: сажах, графитах, удельная поверхность  $s$  которых может быть определена с нужной точностью. В первой работе этой серии<sup>(5)</sup> мы исследовали адсорбцию паров воды, на саже сферон-6, прогретой в вакууме до  $900^\circ$ , и указали на то, что резкий рост адсорбции паров воды при средних относительных давлениях  $p/p_s$  происходит в мономолекулярном слое и связан с проявлением водородных связей между адсорбируемыми молекулами. В настоящей работе на том же образце сажи\* изотерма адсорбции и десорбции паров воды исследована более подробно и, кроме того, впервые непосредственно измерены соответствующие теплоты адсорбции при помощи автоматического калориметра с постоянным теплообменом<sup>(6)</sup>. Адсорбированные количества воды измерялись при помощи находящегося на пружинных весах перхлората магния, который поглощает водяные пары при комнатной температуре ( $p < 1 \cdot 10^{-2}$  мм) и выделяет их в нужном количестве при нагревании до  $75-175^\circ$ . Приращения величины адсорбции в каждом опыте  $\Delta a$  измерялись с точностью 0,2—2% в зависимости от величины  $\Delta a$ ; точность калориметрических измерений была больше. Перед измерениями образец откачивался при  $280^\circ$  в течение 80 час. до  $p < 5 \cdot 10^{-5}$  мм. Холостыми опытами были установлены количества водяного пара, поглощаемые в калориметре без сажи при разных  $p/p_s$ , и выделяющиеся при этом тепловые эффекты. Соответствующие небольшие поправки были внесены в результаты измерений. Продолжительность выделения тепла в калориметре при адсорбции паров воды сажкой составляла около 15—20 мин. Наблюдаемый далее в течение 3—4 час. ход калориметра был линейным и давление практически не изменялось, после чего опыты заканчивались. В нескольких специальных опытах система выдерживалась в течение 30—50 час. Обычно делалось одно измерение в день.

На рис. 1 изображена полученная при  $19,0^\circ$  адсорбционно-десорбционная изотерма. Белыми кружками обозначены результаты измерений адсорбции на свежееоткачанном образце. После насыщения были произведены десорбционные измерения (черные кружки). После завершения первой серии без нагревания сажи были начаты адсорбционные опыты второй серии (треугольники). Первая точка (№ 34) легла на адсорбцион-

\* Элементарный состав: С 97,9%; Н 0,7%; О 1,4%.

ную кривую первой серии; в опыте № 35 система выдерживалась в течение 30 час. и давление практически не изменилось. Опыт № 37 после завершения калориметрического измерения (3 часа) продолжался еще 27 час.; при этом  $p/p_s$  упало от 0,875 до 0,853, и точка приблизилась к

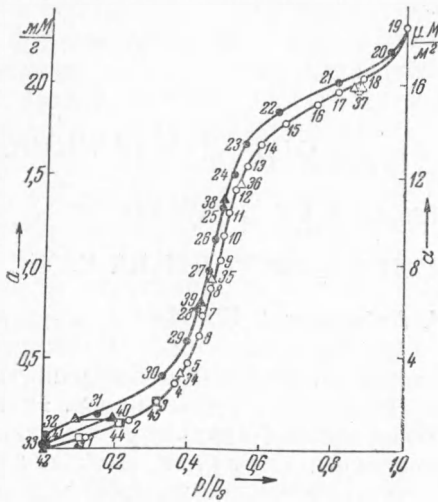


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров воды на саже при 19°

кривой первой серии. Это объясняется тем, что во второй серии адсорбция увеличивалась крупными порциями, так что общее время соприкосновения сажи с парами воды было меньше. Для проверки установления равновесия при десорбции в области малых  $p/p_s$  опыт № 40 продолжался в течение 50 час. За последние 47 час.  $p/p_s$  изменилось от 0,090 до 0,190. Затем сажа нагревалась до 90° в течение 4 час., причем вода практически полностью десорбировалась (точка № 42). Далее образец был откачан при 280° и начата третья серия. Опыт № 44 продолжался в течение 50 час.; за последние 47 час.  $p/p_s$  изменилось от 0,215 до 0,208, так что точка несколько приблизилась к десорбционной ветви. Таким образом, можно

считать установленным, что несовпадение адсорбционной и десорбционной ветвей имеет здесь кинетический характер и связано, вероятно, с медлен-

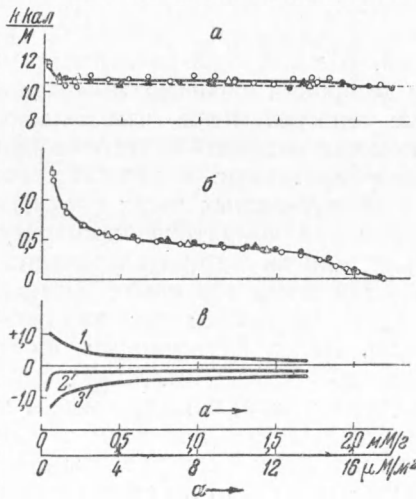


Рис. 2. *a* — зависимость теплоты адсорбции  $Q_a$  от заполнения поверхности сажи водой; *б* — то же для работы адсорбции  $A_\omega$ ; *в* — сопоставление кривых: свободной энергии  $\partial\Delta F/\partial a = -A_a$  (1), полной энергии  $\partial\Delta U/\partial a = -(Q_a - L)$  (2) и энтропийного члена  $T\partial\Delta S/\partial a$  (1)

ным набуханием (7), в то время как первичный адсорбционный процесс заканчивается быстро. Во всех случаях длительное выдерживание приводило к сближению этих ветвей. В области малых  $p/p_s$  адсорбционная ветвь ближе к равновесию. Изменения давления при длительном выдерживании вследствие малого объема мертвого пространства практически не влияли на величину адсорбции, за исключением опыта № 40, что при-

дает полную надежность калориметрическим измерениям. Действительно, теплоты адсорбции и десорбции не отличаются друг от друга в какую-либо определенную сторону (см. рис. 2).

Из рис. 1 видно, что при малых  $p/p_s$  адсорбция воды растет весьма медленно; начиная с  $p/p_s = 0,25$  этот рост усиливается приблизительно до  $p/p_s = 0,5$ , после чего кривая проходит первую точку перегиба, и рост адсорбции начинает постепенно все более замедляться. Около  $p/p_s = 0,84$  при величине  $a = 1,97$  мМ/г кривая проходит вторую точку перегиба, после чего рост адсорбции снова ускоряется. Сделанное по азоту определение величины  $s = 125$  м<sup>2</sup>/г<sup>(8)</sup> позволяет перейти к абсолютным величинам адсорбции  $\alpha$ , масштаб которых (μМ/м<sup>2</sup>) на рис. 1 дан справа.

На рис. 2 представлена зависимость дифференциальной теплоты адсорбции  $Q_a$  от адсорбированного количества. В широком интервале величин адсорбции до  $a = 1,97$  мМ/г теплота адсорбции и десорбции заметно не изменяется и равна в среднем 10,7<sub>5</sub> ккал/М. При  $a > 1,97$  мМ/г  $Q_a$  совпадает с теплотой конденсации (10,55 ккал/М при 19,0°).

Точка  $a = 1,97$  мМ/г соответствует второму перегибу изотермы и средней площади, занятой молекулой воды  $\omega_0 = 10,5$  Å<sup>2</sup>, что близко к площади 10,6 Å<sup>2</sup> (9), вычисляемой для молекулы воды в плотном мономолекулярном слое (для льда эта величина составляет 9,3 Å<sup>2</sup>). Все это говорит о том, что вплоть до этой точки адсорбция воды происходит в основном мономолекулярно. На рис. 2 изображен также ход дифференциальной работы адсорбции и энтропийного члена  $T\Delta S/da$ \*. В этом случае, в отличие от обычных, энтропия увеличивается при адсорбции, с чем и связана своеобразная форма изотермы. Увеличение энтропии при адсорбции воды на саже графон отмечено в работе (10).

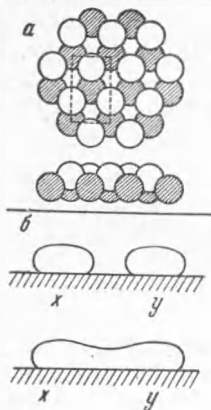


Рис. 4. Различные представления об адсорбции воды на окисленной поверхности сажи

и 5) до 3200° (графон (2, 10)). На рис. 3 сопоставлены вычисленные нами для этих образцов абсолютные изотермы (адсорбционные ветви). Из рисунка видно, что удаление летучих нагреванием до 900° в вакууме при-

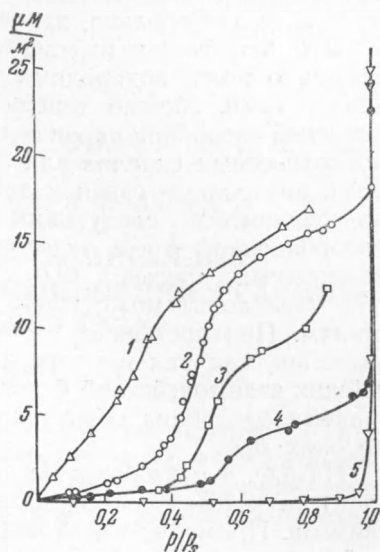


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды на образцах сажи сферон-6, прокаленных при различных температурах

Дополнительные сведения о природе адсорбции водяного пара можно получить, сопоставляя абсолютные изотермы адсорбции для образцов сажи сферон-6, прокаленных при различных температурах. В литературе приводятся изотермы адсорбции паров воды и азота для таких образцов, образующих вместе с нашим следующий ряд: 1) исходная сажа сферон-6 (11); 2) прокаленная до 900° (наша); 3) до 950—1000° (11); 4) до 1100° в токе водорода (2) \*\*

\* Вычисление из рис. 2 работы и теплоты смачивания (принимая полное смачивание водой этой окисленной сажи) дает 106 и 133 эрг/см<sup>2</sup>. Эти абсолютные величины могут быть использованы для определения удельной поверхности (16).

\*\* Изотерму адсорбции паров азота авторы не снимали; для образцов же №№ 3 и 5  $s$  равна 107 и 86 м<sup>2</sup>/г (по азоту). Поэтому для образца № 4 мы приняли  $s = 105$  м<sup>2</sup>/г.

водит к поверхности, адсорбирующей воду еще плотным мономолекулярным слоем. Прогрев при более высоких температурах, постепенно приводящий к разрушению окислов на поверхности угля (<sup>12</sup>), вызывает изменение формы изотермы адсорбции водяного пара вплоть до вогнутой без перегибов для образца, прокаленного при 3200°.

Все эти факты подтверждают высказанную нами ранее (<sup>5</sup>) точку зрения о роли водородных связей при адсорбции воды такими поверхностями. Можно теперь уточнить ее следующим образом. Для заметной адсорбции паров воды этими поверхностями необходимо наличие поверхностных окислов или гидроокисей\*. Молекулы воды образуют с ними водородные связи и дают возможность за счет таких же связей присоединиться следующим молекулам воды. В среднем энергии адсорбционной связи будет соответствовать, в основном, энергии двух водородных связей (9,0 ккал/моль); остальная энергия (около 1,75 ккал/моль) может быть приписана ван-дер-ваальсовым взаимодействиям. При постоянной теплоте адсорбция будет расти за счет роста энтропии, так как по мере адсорбции молекул воды вероятность дальнейших взаимодействий будет вначале возрастать. На чистой поверхности графита адсорбция воды практически не имеет места вплоть до весьма высоких  $p/p_s$ .

На рис. 4 а изображена структура льда (вырезан мономолекулярный слой), в которой молекулы воды связаны тетраэдрически водородными связями. Примерно такой вид имеет и слой молекул воды, адсорбированный на поверхности сажи, покрытой кислородными комплексами (молекулы воды в этом слое более подвижны, как и в жидкой воде, на что указывают измерения теплоемкости (<sup>14</sup>)). «Подстилкой» для этого слоя служит слой ионов кислорода и гидроксильных групп поверхности.

В заключение рассмотрим другие точки зрения. Двумерный фазовый переход газ — жидкая пленка (<sup>7</sup>, <sup>1</sup>) не обнаружен нами, так как все изотермы рис. 3 наклонены в своей круто восходящей части, а не перпендикулярны оси  $p/p_s$ ; кроме того, теплота адсорбции не испытывает никакого скачка в этой области. Представление об образовании и постепенном слиянии объемных капель воды на активных центрах ( $x$  и  $y$ , рис. 4 б из работы (<sup>15</sup>)) не оправдано, так как эти капли имели бы  $p/p_s > 1$ .

Авторы выражают благодарность М. М. Дубинину за поддержку этой работы, Г. Г. Муттик и Н. М. Краузе за помощь при измерениях.

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

Поступило  
17 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ, **21**, 1373 (1947). <sup>2</sup> С. Pierce, R. N. Smith, J. W. Wiley, H. Cordes, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4551 (1951). <sup>3</sup> R. V. Anderson, P. H. Emmett, J. Phys. Chem., **56**, 756 (1952). <sup>4</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, **89**, 97 (1953). <sup>5</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ДАН, **86**, 95 (1952). <sup>6</sup> А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микоси др., ЖФХ, **23**, 577 (1949). <sup>7</sup> J. W. McBain, J. L. Porter, R. F. Sessions, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2294 (1933). <sup>8</sup> А. В. Киселев, А. П. Карнаухов, Е. В. Храпова, ДАН, **92**, № 2 (1953). <sup>9</sup> P. R. Basford, G. Jura, W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1444 (1948). <sup>10</sup> С. Pierce, R. N. Smith, J. Phys. Coll. Chem., **54**, 795 (1950). <sup>11</sup> P. H. Emmett, R. V. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1492 (1945). <sup>12</sup> Н. А. Шилов, Е. Г. Шатуновская, К. В. Чмутов, Z. phys. Chem., **150**, 31 (1930). <sup>13</sup> А. В. Раковский, ЖРФХО, **49**, 371 (1917). <sup>14</sup> J. L. Porter, R. C. Swain, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2792 (1933). <sup>15</sup> С. Pierce, R. N. Smith, J. Phys. Coll. Chem., **54**, 784 (1950). <sup>16</sup> А. В. Киселев, Сборн. Исследования в области хроматографии, изд. АН СССР, М., 1952, стр. 71.

\* Впервые А. В. Раковским (<sup>13</sup>) было установлено, что вода прочно удерживается углем даже при прокаливании до красного каления в токе азота.