

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»**
Высшая школа технологии и энергетики
Кафедра общей и неорганической химии

ОСНОВЫ ХИМИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ ПОСТРОЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

Выполнение расчетно-графической работы

Методические рекомендации для студентов заочной формы обучения
по направлению подготовки
18.03.01 — Химическая технология

Составитель
А. Р. Иванов

Санкт-Петербург
2025

Утверждено
на заседании кафедры ОиНХ
27.12.2024 г., протокол № 4

Рецензент Е. Ю. Демьянцева

Методические рекомендации соответствуют программам и учебным планам дисциплины «Основы химии твердых веществ» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология». Даны методические рекомендации, примеры решения и перечень задач по определению физико-химических характеристик поверхности и структуры твердых веществ. Эти параметры имеют большое значение для синтеза, подготовки и анализа сорбентов. Опыт решения предложенных задач позволит студентам оптимизировать поиск решения реальных проблем в практике освоения технологии твердых веществ.

Методические рекомендации предназначены для бакалавров заочной формы обучения.

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве
методических рекомендаций

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 01.04.2025 г. Рег. № 5119/25

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
1. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И СОРБЕНТОВ.....	4
1.1. Структура и величина поверхности твердых веществ	4
1.2. Свойства поверхности твердого тела.....	5
2. КЛАССЫ СОРБЕНТОВ	8
2.1. Неорганические сорбенты.....	8
2.2. Органические сорбенты.....	10
3. СОРБЦИОННЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА	13
3.1. Расчет удельной поверхности твердого вещества по величине предельной адсорбции	17
4. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ	18
5. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ К РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОЙ РАБОТЕ	21
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ	23
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	24
ПРИЛОЖЕНИЕ. Пример оформления расчетно-графической работы.....	26

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технологии твердых веществ и сорбентов в различных химических отраслях занимают важное место, обеспечивая необходимый уровень автоматизации, качества продукции и эффективности процесса в целом.

В дисциплине «Основы химии твердых веществ» предусматривается исключительно интерактивная форма учебно-воспитательного процесса. В настоящих методических рекомендациях рассматривается адсорбция с точки зрения химии твердого тела, в основе которой лежат представления о химической неоднородности реальной поверхности твердого вещества.

Состав и реакционная способность поверхности твердого вещества зависят от природы вещества, способа его получения, наличия в нем примесей, условий хранения, степени гидратации и т. п.

1. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И СОРБЕНТОВ

Реакционная способность твердых веществ, на поверхности которых наблюдаются адсорбционные эффекты, определяется их физико-химическими свойствами. Различают два основных типа адсорбции – физическую и химическую. В курсе «Коллоидной химии» подробно изучается природа и свойства физической сорбции (капиллярной конденсации), а также влияние факторов температуры и давления на адсорбционные процессы.

1.1. Структура и величина поверхности твердых веществ

Важным направлением в изучении химии твердых тел является оценка структуры и величины их поверхности. Фактор поверхности особенно важен для характеристики и прогнозирования свойств сорбентов, принцип действия которых основан на явлении адсорбции на границе гетерогенных фаз. Роль поверхности также чрезвычайно важна в тех случаях, когда на ней осуществляются реакции (катализ твердыми веществами, коррозия, поверхностные процессы на полупроводниках и т. д.). При изучении величины и структуры поверхности твердых веществ широко применяются методы адсорбции.

Известно, что поверхность твердых тел, как и жидкостей, обладает избыточной свободной энергией Гиббса. Однако твердые тела, в отличие от жидкостей, не могут изменять площадь поверхности самопроизвольным изменением формы. Поэтому тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии Гиббса в системах, где твердая фаза находится в

контакте с газом или с жидким раствором, проявляется главным образом в способности к удерживанию на поверхности молекул газа или растворенного вещества. Это возможно, только когда молекулы растворенного вещества взаимодействуют с поверхностью сильнее, чем с молекулами растворителя (адсорбция). Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбата и от условий протекания процесса: от давления газа или концентрации растворенного вещества и от температуры.

1.2. Свойства поверхности твердого тела

Поверхность твердых веществ представляет собой обрыв кристаллической решетки, нарушение целостности структуры твердого тела, т. е. его дефект. Она представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как основного, так и кислотного типов (рис. 1). Принадлежность центров к льюисовскому (апротонному) типу определяются наличием акцепторного, или донорного, поверхностного состояния, локализованного на не полностью координированных атомах вещества на его поверхности. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекул воды или ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса. В случае акцепторного состояния Э^+ образуется кислота, а в случае донорного состояния ЭО: – основание. Сила кислотных центров поверхности твердого тела определяется способностью поверхностных групп переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму. При протекании реакции с переносом протона от поверхности к адсорбату кислотная сила выражается функцией кислотности Гаммета H_0 .

$$H_0 = pK_a + \lg([B]/[BH^+]),$$

где pK_a характеризует активность протона;

$[B]$ и $[BH^+]$ – соответственно концентрации нейтрального основания и сопряженной кислоты.

Перенос электронной пары от адсорбата к поверхности H_0 определяется уравнением:

$$H_0 = pK_a + \lg([B]/[BA^+]),$$

где $H_0 = -\lg \alpha_A$, α_A – активность кислоты Льюиса или акцептора электронной пары;

$[BA^+]$ – концентрация основания Льюиса, предоставившего электронную пару.

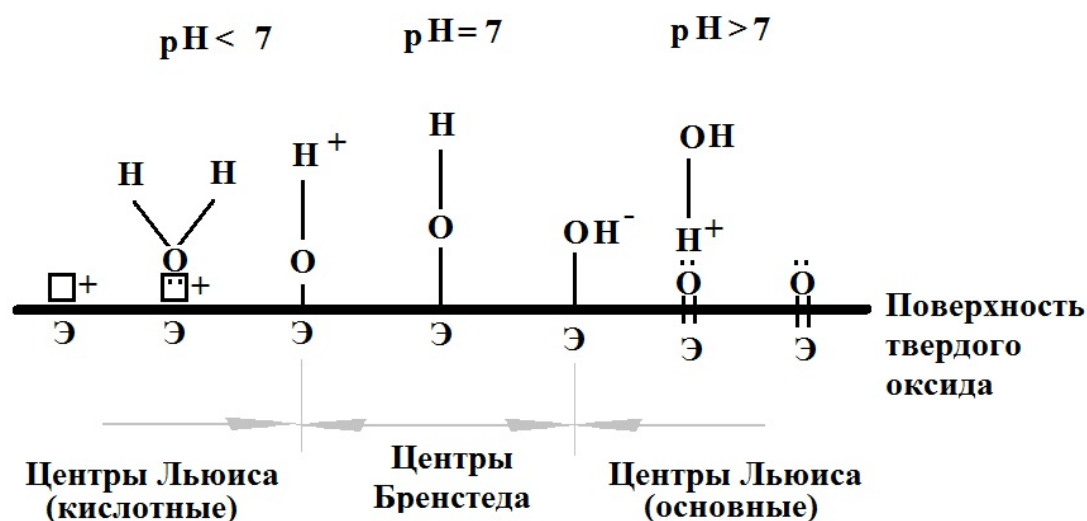


Рисунок 1 – Распределение активных центров на поверхности твёрдого оксида по силе ионизации и кислотно-основным свойствам

Силу кислотных центров поверхности твёрдых веществ оценивают визуально по изменению окраски адсорбированного индикатора (таблица 1), и в случае идентичности окраски кислотной формы индикатора с адсорбированной формой функция H_0 равна или ниже значений pK_a данного индикатора.

Меньшие значения соответствуют большей кислотности твёрдого вещества. Аналогично при адсорбции на твёрдом основании кислотной формы индикатора появляется окраска, характерная для его сопряженной основной формы. Это указывает на то, что на поверхности имеются центры основной силы. Изменением цвета индикаторов на поверхности твёрдого тела в определенном интервале значений pK_a оценивается сила кислотности вещества. Промежуточная окраска адсорбированного индикатора на твёрдой поверхности вещества соответствует равному содержанию его кислотной и основной форм, что указывает на присутствие на поверхности кислотных и основных центров данной силы $H_0 = pK_a$.

Константа диссоциации индикатора pK_a является мерой энергии химической связи между реагирующими компонентами, в качестве которых выступают центр адсорбции и молекула индикатора. Таким образом, подбирая и применяя большое количество индикаторов с различными значениями pK_a , можно визуально оценить силу кислотно-основных центров, присутствующих на поверхности.

Существует ряд других способов оценки кислотно-основных характеристик центров твёрдых веществ с применением инструментальных методов анализа.

Концентрацию кислотных центров, например, ммоль/г или ммоль/м², измеряют после определения их силы методом аминного титрования в органических растворителях, а также фотометрическим и потенциометрическим методами в водных растворах.

Таблица 1 – Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	pK _a	Индикатор	pK _a
2,4-Динитроанилин	-4,4	2,4,6-Трихлорфенол	+6,0
2,4-Дихлор-6-нитроанилин	-3,22	Бромкрезоловый пурпурный	+6,4
2-Нитродифениламин	-2,1	о-Нитрофенол	+6,9
4-Хлор-2-нитроанилин	-0,91	п-Нитрофенол	+7,1
о-Нитроанилин	-0,29	Бромтимоловый синий	+7,3
Пикриновая кислота	+0,71	Феноловый красный	+8,0
Кристаллический фиолетовый	+0,8	м-Нитрофенол	+8,4
м-Нитроанилин	+1,1	м-Хлорфенол	+9,02
Бриллиантовый зеленый	+1,3	п-Хлорфенол	+9,38
Фуксин (основание)	+2,1	Пирокатехин	+9,45
п-Нитроанилин	+2,5	Фенол	+10,0
о-Хлорнитроанилин	+2,64	Нильский голубой А	+10,5
м-Хлорнитроанилин	+3,34	Тропеолин О	+11,8
Метиловый оранжевый	+3,46	Индигокармин	+12,9
п-Хлорнитроанилин	+3,98	Гликоль	+14,18
Бромфеноловый синий	+4,1	2,4,6-Тринитро-м-ксилол	+16,50
Метиловый красный	+5,0	м-Динитробензол	+16,8
Хризоедин	+5,5	2,4-Динитротолуол	+17,12

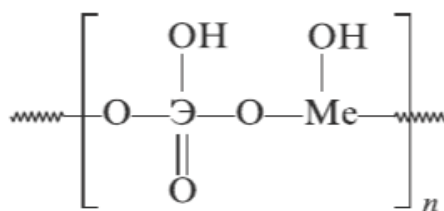
2. КЛАССЫ СОРБЕНТОВ

2.1. Неорганические сорбенты

Возможности подбора и синтеза неорганических сорбентов с заданными свойствами практически неисчерпаемы. Это обусловлено тем, что в качестве сорбентов можно использовать неорганические соединения многих классов (оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, алюмосиликаты, гетерополиокислоты и их соли, ферроцианиды и др.). При этом соединения могут быть индивидуальными, т. е. включать атомы одного вида [Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Si(IV)] или смешанными, содержащими два и более разных по природе атома. Неорганические сорбенты могут быть аморфными, кристаллическими, стеклообразными. Практическое использование этих сорбентов обусловлено, прежде всего, их высокой селективностью, а также химической, термической и радиационной устойчивостью.

Сорбция на этих сорбентах определяется как дисперсионными, так и электростатическими силами, а также сопровождается протеканием ионообменных реакций, образованием химических соединений с ионами матрицы и фазовыми превращениями (перестройка структуры, появление новых фаз). Для неорганических сорбентов характерен ситовый эффект (молекулярно-ситовый эффект – эффект, состоящий в различной доступности внутреннего пространства пористых материалов для молекул, отличающихся по размерам). Поэтому становятся существенными такие факторы, как поляризующая способность, размер, заряд и конфигурация сорбируемых ионов, соответствие между зарядом противоионов и суммарным зарядом, приходящимся на полости и каналы, где располагаются подвижные противоионы.

Основная (несущая) цепь неорганических сорбентов образуется за счет кислородных связей поливалентных металлов и анионов (силикатов, фосфатов, арсенатов, антимонатов, карбонатов и т. п.). Чаще всего неорганическая полимерная цепь матрицы сорбента возникает за счет кислородных связей элемент-кислород-металл. Большей частью матрица подобных сорбентов представляет собой смешанные оксиды металлов и неметаллов олигомерной и полимерной природы, содержащие на поверхности ОН – группы:

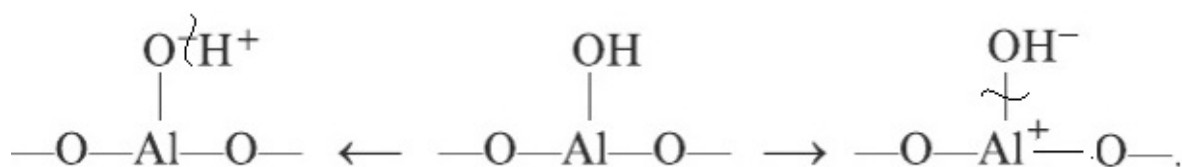


В основную цепь могут входить различные элементы (Э):

- двухвалентные (Zn, Be, Mg);
- трехвалентные (Al, Fe, Cr);

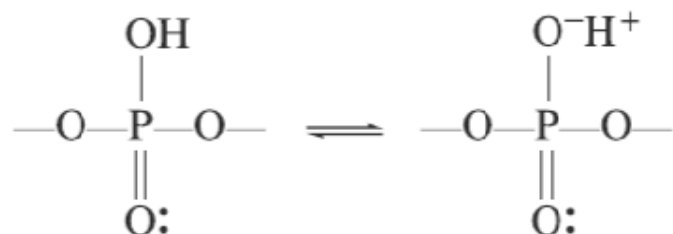
- четырехвалентные (Si, Ti, Sn, Th, Zr, Mn);
- пятивалентные (P, Sb, Nb, Ta);
- шестивалентные (Mo, W, U).

В зависимости от типа и амфотерности элемента неорганические сорбенты при различных величинах pH исходного раствора могут проявлять катионо- и анионообменные свойства. Примером подобной амфотерности может служить алюминий, гидроксидная форма которого обеспечивает два возможных пути диссоциации с образованием в основной цепи аниона или катиона.



В общем случае образование в полимерной цепи основного центра поликатиона не типично для неорганических сорбентов из-за нестойкости основной металлооксидной цепи сорбента в кислотных средах.

Оксиды металлоидов обеспечивают диссоциацию в основном по кислотным группам, давая емкость по катионам. Примером могут служить фрагменты двузамещенного фосфата со структурой, типичной для пятивалентных элементов.



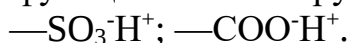
Ценным свойством некоторых неорганических сорбентов является их высокая селективность. Значительное число неорганических сорбентов предназначено для избирательного извлечения ионов переходных металлов из сложных по составу производственных растворов (растворов серебра, золота, рутения, осмия, урана, молибдена, вольфрама), морской воды. Химическая, термическая и радиационная устойчивость неорганических сорбентов позволяет использовать их для удаления токсичных элементов из сточных вод, разделения и концентрирования высокорadioактивных веществ, для выделения радиоактивных и токсичных веществ из пищевых продуктов, крови и других биологических жидкостей. С использованием этих сорбентов можно осуществлять сорбцию в среде расплавленных солей, в гидротермальных условиях.

2.2. Органические сорбенты

Ионообменные сорбенты. Ионообменные сорбенты органического происхождения представляют собой либо продукты химической переработки угля, лигнина или целлюлозы, либо синтетическим путем полученные высокомолекулярные органические соединения, содержащие ионообменные группы. Ионообменными свойствами обладают многие соединения самой различной природы. В качестве сорбентов с ионообменными свойствами чаще всего используются синтетические ионообменные смолы, искусственно получаемые из органических мономеров реакциями полимеризации или поликонденсации.

Ионообменные смолы (иониты) – это нерастворимые высокомолекулярные органические вещества, способные к реакциям ионного обмена благодаря наличию в них функциональных групп. Синтетические иониты состоят из пространственно сшитых углеводородных цепей (матрицы) с жестко закрепленными на них активными функциональными группами. Для многих ионообменных смол матрицей является сополимер стирола с дивинилбензолом. В зависимости от типа обменной группы синтетические ионообменные смолы следует подразделять на четыре основных класса.

1. Катионообменные смолы (катиониты), содержащие катионообменивающие функциональные группы:



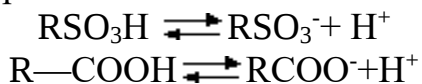
2. Анионообменные смолы (аниониты), содержащие анионогенные группы, способные к обмену анионами:



3. Полиамфолиты, содержащие одновременно катионо- и анионогенные группы в разных соотношениях и в определенных условиях выступающие либо как катиониты, либо как аниониты.

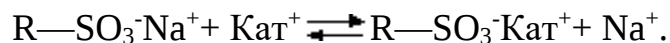
4. Комплексообразующие ионообменные смолы, способные к образованию донорно-акцепторных связей с молекулами поглощаемых веществ.

Катиониты. Катионит является смолой, способной к обмену катионами. Если высокомолекулярную часть каркаса смолы обозначить буквой R, то катионообменная смола может быть выражена как $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$, $\text{R}-\text{COOH}$, $\text{R}-\text{OH}$ и т. д. В воде эти смолы набухают, а функциональные группы диссоциируют следующим образом:

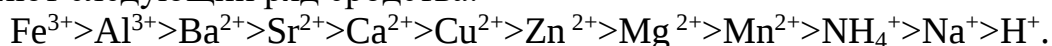


Катиониты диссоциируют подобно кислотам и обладают свойствами кислот. По силе кислотности катиониты делятся на сильнокислотные и слабокислотные. В форме RSO_3H смола имеет свойство сильной кислоты и называется сильнокислотным катионитом или сильнокислотным катионным обменником. Наиболее часто используется стирольный тип этого вида катионита. Дивинилбензол играет связующую роль в сетчатой структуре катионита.

Фенольный тип сильнокислотной катионообменной смолы производится путем конденсации 2-гидрокси-4-сульфобензойной кислоты и формалина. Обменные группы этой смолы имеют, помимо сильнокислотных, слабокислотные радикалы —ОН. Основными обменными радикалами являются —SO₃H, но в случае щелочного раствора радикалы —ОН могут участвовать в обмене и значительно увеличивать обменную емкость. Фенольный тип катионита легче окисляется, имеет меньшую обменную способность. Пример катионообмена:

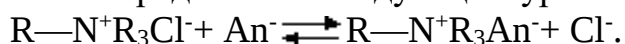


Катиониты (Н-форма) со свойствами сильной кислоты по силе сорбции проявляют следующий ряд сродства:

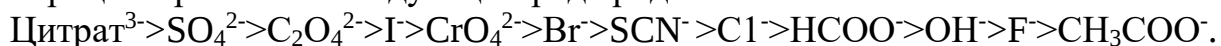


Аниониты. Анионообменная смола способна обмениваться анионами. Она имеет структуру полученного трехмерной полимеризацией пористого высокомолекулярного каркаса, связанного с радикалами (—NH₂) – первичным амином, (=NH) – вторичным амином, (≡N) – третичным амином, R-N⁺(CH₃)₃OH⁻ – четвертичным аммониевым основанием. Функциональные группы диссоциируют, и анионообменные смолы могут рассматриваться как нерастворимые основания. Аниониты с первичными, вторичными и третичными аминами (как функциональными группами) обладают слабыми щелочными свойствами и широкого практического применения не получили. Смола, имеющая четвертичный аммониевый радикал (как функциональную группу), представляет собой сильное основание и называется сильноосновной смолой.

Анионообменные смолы при соприкосновении с растворами электролитов осуществляют обмен одинаково заряженными ионами. Процесс анионообмена солевой формы может быть представлен следующим уравнением:



Аниониты имеют различную селективную способность, зависящую от рода ионов. Причина различия в селективной и адсорбирующей способности более точно объясняется теорией гидратации ионов. Если гидратированный ион имеет небольшой диаметр, диффузия через маленькие отверстия в смоле происходит легче. Аниониты (ОН-форма) со свойствами сильного основания по силе сорбции проявляют следующий ряд сродства:



Полиамфолиты. Это ионообменные сорбенты, сочетающие в себе свойства катионо- и анионообменных смол. Модификация поверхности полимерной матрицы достигается введением разнополярных функциональных (ионогенных) групп, что значительно снижает общий заряд матрицы полимера и придает ему амфотерный характер. Этим достигается частичная нейтрализация катионных и анионных активных центров. Полиамфолиты с определенным соотношением катионных и анионных групп без дополнительной модификации могут быть использованы для сорбции в биологических жидкостях и способны обеспечить тромборезистентность крови, а также почти полную сохранность форменных элементов лимфы. Кроме того, полиамфолиты, имеющие большую

буферную емкость, обеспечивают наименьшую сорбцию общего белка и альбумина.

Комплексообразующие ионообменные смолы. Имеют внутри ион, способный образовывать комплексы при соприкосновении ионита с раствором, содержащим молекулы, которые могут вступить в реакцию

Молекулы могут проникать в такую смолу в большом количестве и закрепляться на ионах обменных групп до насыщения последних вследствие слабой диссоциации комплексов. Общее количество молекул комплексообразователя, сорбирующееся ионитом, отвечает равновесному распределению, увеличенному за счет образования комплексов в смоле. Комплексы могут образовываться с аммиаком, пиридином, всеми аминами, полиаминами, аминоспиртами и т. д.

Окислительно-восстановительные ионообменные смолы (редокс-иониты, электроноинообменники) содержат группы, способные как к ионному обмену (подобно другим *ионообменным смолам*), так и к обратимому окислительно-восстановительному превращению в растворах окислительно-восстановительных систем. Указанные реакции могут протекать одновременно или независимо друг от друга. В зависимости от способа получения различают следующие редокс-иониты: синтетические, на основе ионообменных сорбентов, и адсорбционные. В первых окислительно-восстановительная группа химически (необратимо) связана с полимерной матрицей (каркасом) смолы. Наиболее известны синтетические редокс-иониты на основе сополимера стирола с дивинилбензолом. Их получают арилированием хлорметилированного сополимера гидрохиноном, бензохиноном, диметоксибензолом или их производными с последующим сульфированием или аминированием (введение соответствующих катионо- или анионообменных групп).

Наибольшее практическое значение имеют адсорбционные редокс-иониты, в которых редокс-соединения расположены в порах или на поверхности ионообменного носителя (на практике – обычная ионообменная смола) и химически не связаны с ним (на практике – соли меди). Применяют редоксиониты для подготовки воды в паросиловых установках с целью одновременного удаления растворенного O_2 и деионизации (либо умягчения), для удаления следов O_2 из воды, а также в медицине, аналитической химии, биохимии и т. д.

3. СОРБЦИОННЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

Зависимость адсорбируемого количества вещества от концентрации адсорбата при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.

В различных случаях характера адсорбции (мономолекулярная, полимолекулярная) она описывается различными математическими моделями. Наиболее известные из них – изотерма Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции и модель Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции.

Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Моделью, описывающей адсорбцию на однородной твердой поверхности, служит теория **мономолекулярной адсорбции Ленгмюра**, которая базируется на следующих постулатах:

1. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента. Активные центры адсорбента энергетически равноценны.

2. Каждый активный центр может адсорбировать только одну молекулу адсорбата. В результате этого на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата.

3. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом. Поэтому время пребывания молекул на активных центрах не зависит от того, заняты молекулами соседние активные центры или нет.

4. Адсорбция носит динамический характер. Адсорбат удерживается на поверхности адсорбента некоторое время, а потом десорбируется.

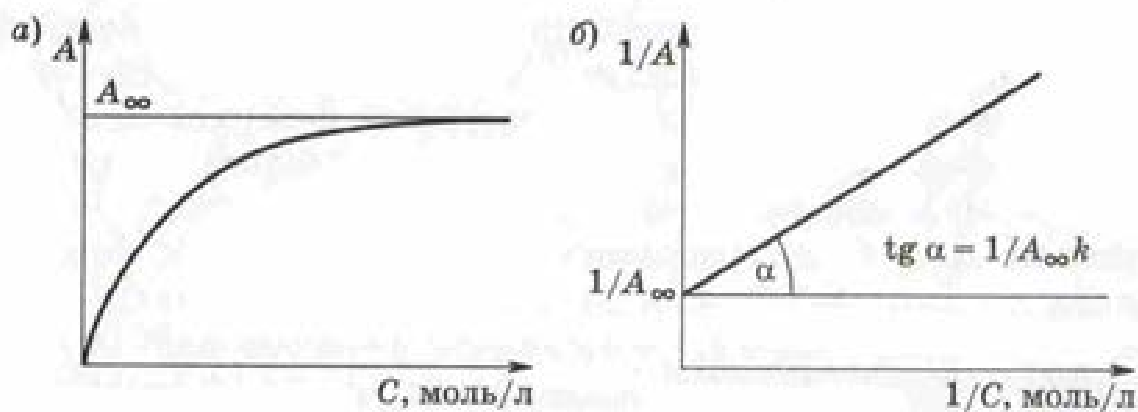
На основе этих положений Ленгмюром было предложено уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции, которое для адсорбции (A) на однородной твердой поверхности имеет вид:

$$A = A_{\infty} \frac{K}{K+1}, \quad (1)$$

где K – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента;

A_{∞} – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

Типичный вид мономолекулярной изотермы Ленгмюра ($A = f(C)$) показан на рис. 2а.



Изотерма адсорбции Ленгмюра в двух формах:
 а — в координатах $A-C$; б — в координатах $1/A-1/C$

Рисунок 2 – Изотерма адсорбции Ленгмюра

На ней выделяют три участка:

- в области малых концентраций ($C \rightarrow 0$, $K < 1$) $A = A_{\infty} \cdot K$ величина адсорбции линейно возрастает с увеличением концентрации (уравнение Генри);
- в области средних концентраций выполняется уравнение 1:
- в области больших концентраций ($K \gg 1$), тогда: $A = A_{\infty}$ и вся поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата.

Расчет констант уравнения Ленгмюра

Константы (K и A_{∞}) уравнения Ленгмюра рассчитывают графическим способом, для этого уравнение (1) приводят к линейному виду: $y = kx + l$:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \cdot \frac{1}{C}.$$

Строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы $1/A$ от $1/C$ (рис. 2б), которая выражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя $1/A_{\infty}$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/(A_{\infty} \cdot K)$, что позволяет найти константу адсорбционного равновесия K .

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при мономолекулярной адсорбции. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической, а часто и при адсорбции из растворов. Указанные ограничения связаны не столько с формальным описанием адсорбции, сколько с невозможностью получить правильные значения адсорбционного коэффициента и емкости монослоя, соответствующие их физическому смыслу. В большинстве случаев реальная поверхность твердого тела энергетически не однородна и

поэтому адсорбция, как правило, строго не локализована. Ленгмюром было показано, что если адсорбционные центры считать энергетически неоднородными, то суммарная адсорбция на всех центрах может быть выражена следующим уравнением:

$$a = a_{\infty 1} \frac{b_1 P}{1 + b_1 P} + a_{\infty 2} \frac{b_2 P}{1 + b_2 P} + a_{\infty 3} \frac{b_3 P}{1 + b_3 P} + \dots + a_{\infty i} \frac{b_i P}{1 + b_i P}.$$

В этом уравнении подстрочные символы 1, 2, 3,..., i относятся к разным группам одинаковых по энергии центров, где a – величина суммарной адсорбции; a_{∞} – максимальная емкость абсорбционных центров; p – давление газа; b_i – константы, зависящие от энергии адсорбционных центров.

Модель полимолекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера

В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию и поэтому остается возможность влияния поверхностных сил на второй и последующие адсорбционные слои. Это наблюдается, когда газы и пары адсорбируются при температуре ниже критической. После образования мономолекулярного слоя связывание адсорбата продолжается, образуются полимолекулярные слои адсорбата, что можно представить как вынужденную конденсацию. Такой процесс называется *полимолекулярной адсорбцией* и описывается уравнением БЭТ (уравнение Брунауэра–Эммета–Теллера). На изотерме полимолекулярной адсорбции в отличие от изотермы Ленгмюра отсутствует горизонтальный участок, соответствующий насыщению адсорбента (рис. 3).

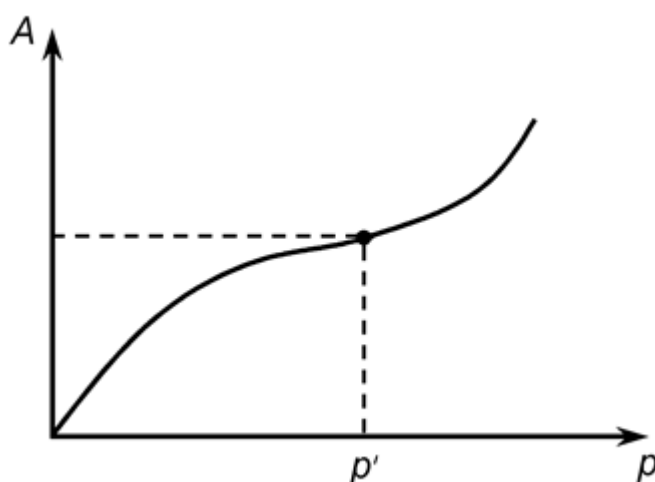


Рисунок 3 – Изотерма полимолекулярной адсорбции

Основные положения теории БЭТ:

- молекулы первого слоя адсорбируются на поверхности адсорбента в результате межмолекулярного взаимодействия адсорбент – адсорбат;
- каждая адсорбированная молекула первого адсорбционного слоя может являться вторичным центром адсорбции для молекул второго слоя, а те в свою очередь – молекул третьего и т. д. (формируются второй и последующие адсорбционные слои). Адсорбция считается полислоистой;
- теплота адсорбции в первом слое определяется взаимодействием адсорбат – адсорбент, во всех последующих слоях – взаимодействием адсорбат – адсорбат. Поэтому теплота адсорбции во всех слоях, начиная со второго, равна теплоте конденсации;
- начало образования второго и последующих слоев возможно при неполном формировании первого слоя;
- каждый адсорбционный слой находится в динамическом равновесии с окружающей средой и соседними слоями. Теория БЭТ сохраняет ленгмюровскую концепцию о динамическом характере адсорбции.

Составив уравнение адсорбционного равновесия для каждого слоя и просуммировав их, авторы теории получили **уравнение изотермы адсорбции (основное уравнение теории БЭТ):**

$$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} P/P_s,$$

где P/P_s – относительное давление пара адсорбата (P_s – давление насыщенного пара при данной температуре);

a – величина адсорбции;

a_m – величина адсорбции при монослойном заполнении поверхности, т. е. емкость монослоя;

c – константа.

Значение константы c определяет форму начального участка изотермы. Обратим внимание на то, что, несмотря на схожесть обозначений, в уравнении БЭТ c – не концентрация. Константу c можно рассчитать термодинамически:

$$c = e^{\frac{Q_{\text{адс}} - Q_{\text{конд}}}{RT}},$$

где буквами «Q» обозначены теплоты адсорбции и конденсации.

Уравнение БЭТ широко используется для определения удельной поверхности адсорбента. Наиболее распространенным адсорбентом для определения $S_{\text{уд}}$ является азот, поскольку он показывает близкие значения константы c для большинства твердых поверхностей.

В координатах $\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)}$ от P/P_s изотерма адсорбции выражается прямой линией, позволяющей по отрезку, отсекаемому на оси ординат, и тангенсу угла наклона к оси абсцисс (рис. 4) вычислить адсорбцию в монослое a_m и константу c .

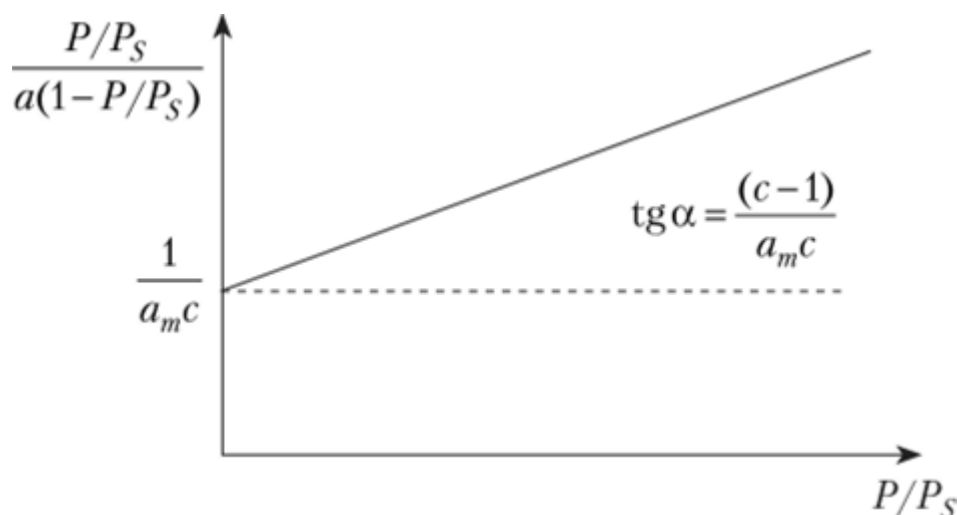


Рисунок 4 – Изотерма адсорбции в координатах уравнения БЭТ

3.1. Расчет удельной поверхности твердого вещества по величине предельной адсорбции

По результатам построения изотермы адсорбции твердого вещества определяется величина предельной адсорбции A_∞ . Зная площадь, занимаемую одной молекулой адсорбируемого вещества S_0 и A_∞ , рассчитывается удельная поверхность исследуемого образца по формуле:

$$S_{\text{уд}} = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0,$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность адсорбента, $\text{м}^2/\text{кг}$;

N_A – число Авогадро равное $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$;

S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой сорбируемого вещества, м^2 ;

A_∞ – величина предельной адсорбции, моль/кг.

4. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ

Задача 1. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность силикагеля по данным адсорбции азота, представленным в таблице. Площадь молекулы азота в плотном монослое S_0 примите равной $0,16 \text{ нм}^2$.

$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30
$A, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	0,558	0,837	0,945	1,116	1,251

Решение:

В соответствии с линейной формой уравнения БЭТ рассчитывают значения $\frac{\frac{p}{p_s}}{A\left(1-\frac{p}{p_s}\right)}$. Результаты расчетов представлены в таблице.

$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30
$\frac{\frac{p}{p_s}}{A\left(1-\frac{p}{p_s}\right)}, \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$	0,018	0,063	0,117	0,224	0,342

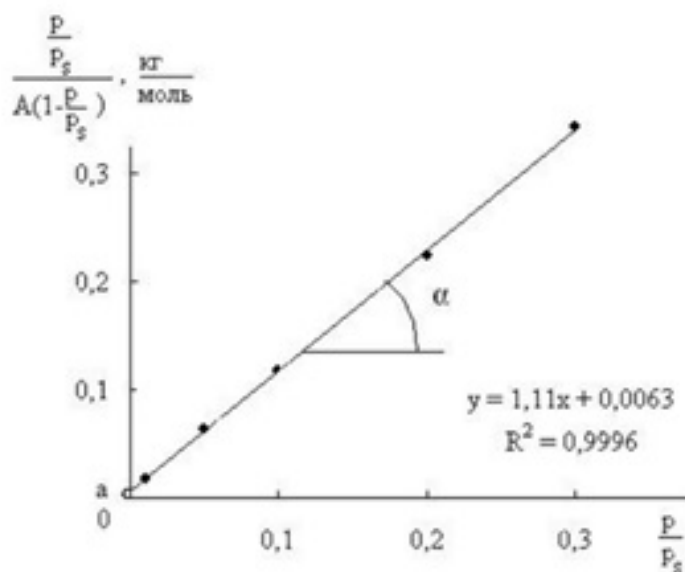


Рисунок 5 – Изотерма адсорбции азота в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Из графика находят отрезок a , отсекаемый на оси ординат и тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс $\operatorname{tg}\alpha$: $a = 1/(A_{\infty}C) = 0,0063$ кг/моль; $\operatorname{tg}\alpha = (C-1)/(A_{\infty}C) = 1,11$ кг/моль, отсюда $A_{\infty} = 0,895$ моль/кг; $C = 177,19$.

Удельную поверхность адсорбента рассчитывают по формуле: $S_{\text{уд}} = A_{\infty}N_A S_0$. Соответственно $S = 0,875$ моль/кг $\cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль $\cdot 16 \cdot 10^{-20}$ м² = $8,62 \cdot 10^3$ м²/кг.

Задача 2. Определить константы уравнения Ленгмюра, используя данные об адсорбции изоамилового спирта на активированном угле:

$c, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05
$A, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	0,65	1,00	1,5	1,9	2,4

Решение:

Для определения констант следует использовать уравнение Ленгмюра в линейной форме. В начале рассчитывают значения $1/A$ и $1/c$ для построения зависимости $1/A = f(1/c)$. Результаты расчета представлены в таблице:

$\frac{1}{c}, \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}}$	0,2	0,1	0,05	0,03	0,02
$\frac{1}{A}, \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$	1,54	1,0	0,67	0,53	0,42

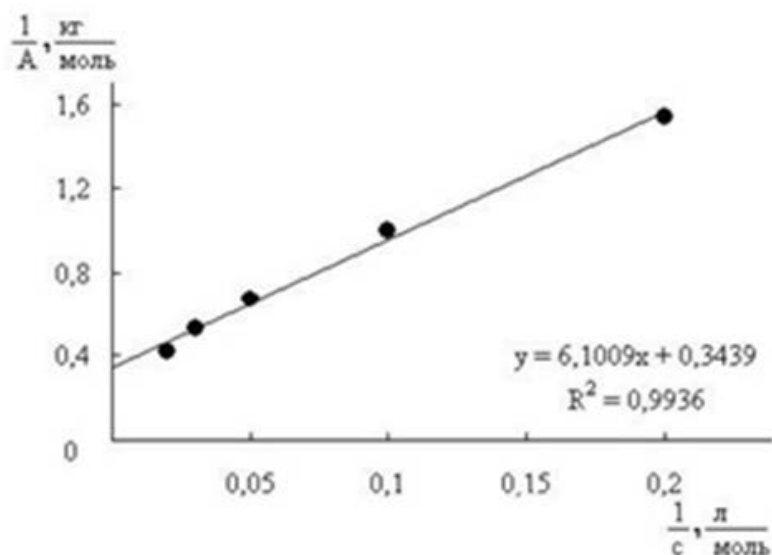


Рисунок 6 – Изотерма адсорбции изоамилового спирта в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Из полученного графика находят отрезок a , отсекаемый на оси ординат, и тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg}\alpha$. В соответствии с линейной формой уравнения Легмюра, $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K} \cdot \frac{1}{C}$ получаем: $a = 1/A_\infty = 0,3439$ кг/моль; $A_\infty = 1/a = 1/0,3439 = 2,91$ моль/кг $\operatorname{tg}\alpha = 1/(A_\infty K) = 6,1$ кг/л, откуда $K = 1/(A_\infty \operatorname{tg}\alpha) = 1/(2,91 \text{ моль/кг} \cdot 6,1 \text{ кг/л}) = 0,056$ л/моль.

5. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ К РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОЙ РАБОТЕ

1. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента ($T = 77\text{K}$, $S_0 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/Ps	0,029	0,05	0,11	0,14	0,20
A, моль/кг	2,16	2,39	2,86	3,02	3,33.

Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

2. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента ($T = 77\text{K}$, $S_0 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$):

P/Ps	0,02	0,04	0,08	0,14	0,16	0,18
A, моль/кг	1,86	2,31	2,72	3,07	3,12	3,23.

Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

3. Вычислите площадь, занимаемую 1 молем ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что молекулярная масса ПАВ равна $M = 97$, $\rho = 0,93 \text{ г/см}^3$, толщина слоя $\delta = 7,5\text{\AA}$. Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

4. При обработке данных по адсорбции азота на графитованной саже при 77 K с помощью графика, соответствующего линейному уравнению БЭТ, найдено что тангенс угла наклона прямой составляет $1,5 \cdot 10^3$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 5 единицам (адсорбция выражена в м^3 на 1 кг адсорбента при нормальных условиях). Рассчитайте удельную поверхность адсорбента, предполагая, что площадь, занимаемая одной молекулой азота, равна $0,16 \text{ нм}^2$. Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

5. Используя уравнение Ленгмюра, рассчитайте адсорбцию азота на цеолите при равновесном давлении $P = 2,8 \cdot 10^2 \text{ Па}$, если $a_g = 39 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}$; $k = 0,156 \cdot 10^{-2}$. Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

6. По уравнению Ленгмюра вычислите величину адсорбции азота на цеолите при давлении $p = 1,5102 \text{ н/м}^2$, если $A_{\text{макс}} = 38,9 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}$, $K = 0,156 \cdot 10^{-2}$. Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

7. При адсорбции газообразного азота на активированном угле при $194,4 \text{ K}$ были получены следующие данные:

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	1,86	6,12	17,96	33,65	68,9
$A \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	5,06	14,27	23,61	32,56	40,8.

Значения A даны для азота при нормальных условиях. Рассчитайте постоянные в уравнении Ленгмюра и удельную поверхность активированного угля, принимая плотность газообразного азота равной $1,25 \text{ кг/м}^3$, а площадь, занимаемую молекулой азота на поверхности адсорбента, равной $0,16 \text{ нм}^2$. Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

8. Удельная поверхность непористой сажи равна $73,7 \text{ м}^2/\text{кг}$. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 K .

$P, \text{ Па}$	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
$A \cdot 10^2, \text{ моль/кг}$	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58.

Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

9. Определение удельной поверхности пористого стекла проводилось по адсорбции паров воды. В результате построения изотермы адсорбции в координатах уравнения БЭТ установлено, что величина участка, отсекаемого прямой на оси абсцисс составляет 485 кг/моль, а тангенс угла наклона ее к оси абсцисс 2950. Вычислить удельную поверхность образца стекла, принимая площадь молекулы воды равной $25 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу. Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

10. При изучении адсорбции азота на поверхности TiO₂ (рутиле) при 75 К. были получены следующие данные:

P/P _s	0,078	0,149	0,217	0,279	0,348
------------------	-------	-------	-------	-------	-------

A, моль/кг	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567.
------------	-------	-------	-------	-------	--------

Вычислите константы в уравнении БЭТ и рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой азота равна 0,16 нм². Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

11. Рассчитайте удельную поверхность двуокиси титана по адсорбции азота при 750 К по линейному уравнению БЭТ, найдите A_∞ и C, на основании следующих данных:

P · 10 ⁻² , Па	60,94	116,41	169,34	218,65	272,25;
---------------------------	-------	--------	--------	--------	---------

A, моль/кг	0,367	0,117	0,467	0,512	0,567,
------------	-------	-------	-------	-------	--------

если давление насыщенного пара азота при указанной температуре P_s = 78,3 · 10³ Па, площадь, занимаемой одной молекулой азота S₀ = 0,16 нм².

Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

12. Удельная поверхность непористой сажи равна 73,7 м²/кг. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К:

P, Па	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
-------	------	------	------	------	------

A · 10 ² , моль/кг	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58.
-------------------------------	------	------	------	------	-------

Предполагается, что изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра. Постройте графическое отображение изотермы адсорбции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что характеризует функция кислотности Гаммета?
2. Напишите выражение для функции кислотности Гаммета H_0 в реакции с переносом протона между поверхностью твердого вещества и адсорбатом.
3. Напишите выражение для функции Гаммета H_0 в реакции с переносом электронной пары от адсорбата к поверхности.
4. Назовите способы определения кислотно-основных центров на поверхности твердых веществ.
5. Что служит критерием оценки силы кислотно-основных центров в методе визуального контроля поверхности твердого вещества при адсорбции индикатора?
6. При визуальной оценке кислотно-основных центров твердого тела цвет индикатора соответствует его кислотной форме. Как в этом случае соотносятся функция кислотности поверхности H_0 и pK_a индикатора?
7. Какие методы позволяют количественно дифференцировать кислотно-основные центры твердого вещества по типу и силе?
8. Опишите причины и механизм адсорбции поверхностью твердого вещества.
9. Что такое изотерма адсорбции?
10. Назовите основные модели процессов адсорбции.
11. Изложите основные понятия теории адсорбции Ленгмюра.
12. Запишите уравнение Ленгмюра и поясните входящие в него величины.
13. Проведите анализ уравнения Ленгмюра для малых, средних и больших концентраций адсорбтива.
14. Изобразите изотермы адсорбции для мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции. Поясните их характер.
15. Изложите основные положения теории БЭТ. Изобразите соответствующую изотерму адсорбции.
16. Напишите основное уравнение теории БЭТ.
17. Как рассчитывается удельная поверхность твердого вещества по величине предельного насыщения адсорбционного слоя?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Карпов, С. И. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ / С. И. Карпов и др. – URL: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20130201.pdf> (дата обращения 24.03.25). – Текст: электронный.
2. Конькова, Т. В. Синтез силикагелей с контролируемой пористой структурой / Т. В. Конькова и др. // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 11. – С. 1457-1461. – Текст: непосредственный.
3. Yan, S., Sloane, B. F. (2003). Molecular regulation of human cathepsin B: implication in pathologies. *Biology Chemistry*, 384, pp. 845-854.
4. Drug, J. (2006) *Delivery Science Technology*, 16(4), pp. 253-258.
5. Postnov, V. N., Novikov, A. G., Vahrutdinov, A. G. (1996) Chemical assembling of organic compounds on silica. Symposium "Surface chemistry and nano-technology". St.Petersburg, p. 56.
6. Дмитриевич, И. Н. Физико-химические методы анализа. Электрохимические методы анализа. Ч. 1: учебное пособие для студентов заочной формы обучения / И. Н. Дмитриевич и др.; СПбГТУРП. – СПб., 2014. – 78 с. – Текст: непосредственный.
7. ГОСТ 16187-70-ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Методы испытаний: государственный стандарт СССР : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР : дата введения 1971-07-01. – М., 1971. – 6 с. – URL: <http://meganorm.ru/Data/426/42633.pdf> (дата обращения 17.03.25). – Текст: электронный.
8. ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе: государственный стандарт СССР: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР : дата введения 1967-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 7 с. – URL: http://allgosts.ru/71/100/gost_12597-67.pdf (дата обращения 10.03.25). – Текст: электронный
9. Комиссаренков, А. А. Сорбционные технологии / А. А. Комиссаренков и др. СПбГТУРП. – СПб., 2015. – 44 с. – Текст: непосредственный.
10. Нечипоренко, А. П. Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ: метод. указ. / А. П. Нечипоренко. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989. – Текст: непосредственный.
11. Шептунова, З. И. Химическое соединение и химический индивид (очерк развития представлений) / З. И. Шептунова // Нестехиометрические соединения. – 1972. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/081/395.htm> (дата обращения 17.03.25). – Текст: электронный.
12. Матвиенко, А. А. Типовые задачи по химии твердого тела : учебно-

методическое пособие / А. А. Матвиенко. – Новосибирск, 2011. – URL: http://window.edu.ru/resource/856/74856/files/Posobie_Deffecty.pdf (дата обращения 10.03.25). – Текст: электронный.

13. Иванов, А. Р. Основы химии твердых веществ. Синтез и изучение свойств сорбентов: учебное пособие / А. Р. Иванов. – СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. – 69 с. – Текст: непосредственный.

14. Неймарк, И. Е. Силикагель, его получение, свойства, примените / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973. – 200 с. – Текст: непосредственный.

15. Лейкин, Ю. А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов / Ю. А. Лейкин. – М.: Наука, 2015. – 413 с. – Текст: непосредственный.

16. «Якласе»: цифровой образовательный ресурс для школ. – 2021. – URL: <https://www.yaklass.ru/p/himija/> (дата обращения 24.03.25). – Текст: электронный.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Пример оформления расчетно-графической работы

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Институт заочного и вечернего обучения
Кафедра общей и неорганической химии

РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКАЯ РАБОТА

по дисциплине «Основы химии твердых веществ»

Расчёт изотермы Лэнгмюра для адсорбции толуола на оксиде цинка

Выполнил студент учебной группы № 1 шифр 1

Иванов Иван Иванович

(фамилия, имя, отчество)

Проверил

(должность, фамилия, имя, отчество)

Санкт-Петербург
2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	28
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	30
Уравнение Генри	30
Уравнение Фрейндлиха	30
Уравнение Лэнгмюра	30
Уравнение Фрумкина	31
Уравнение БЭТ	32
РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	33
Исходные данные задачи	33
Примеры расчетов	33
Результаты	35
ВЫВОД	37
ЛИТЕРАТУРА	38

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция – процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой.

Адсорбат (адсорбтив) – вещество, концентрация которого в фазах системы изменяется в ходе адсорбции.

Адсорбент – фаза, на поверхности которой протекает процесс адсорбции.

Адсорбция играет важную роль во многих природных и биологических процессах. Адсорбционные технологии применяют для очистки, осушки и разделения газовых и жидких смесей, очистки промышленных выбросов и сточных вод, детоксикации загрязненных почв, извлечения драгоценных металлов из растворов, очистки лекарственных препаратов. Адсорбенты используются в качестве носителей для катализаторов, для хроматографических исследований. Явление адсорбции используется также и в полиграфической промышленности. Создание широкого ассортимента сорбентов существенно облегчается разнообразием исходных материалов и методов переработки, позволяющих трансформировать их в пористые углеродные материалы, материалы на основе оксидов металлов и силикагели. В настоящее время основным сырьем для промышленных методов получения пористых углеродных материалов являются: древесина и ее отходы (кора, лигнин), тощие некокующиеся каменные угли, бурые угли, торф, некоторые полимерные материалы, скорлупа орехов (кокоса и т. д.), фруктовые косточки (маслины, персик), технический углерод, пеки, коксы (продукты нефте- и коксохимии) и т. д. Около 36 % пористых углеродных материалов производится из древесины, 28 % – из каменных и 14 % – из бурых углей, по 10 % – из торфа и скорлупы кокосовых орехов. Пористый углеродный материал может быть получен из твердых, жидких и газообразных углеродсодержащих веществ. Одним из основных видов сырья для получения углеродных материалов являются продукты пиролиза углеводородного сырья нефтяного, каменноугольного происхождения и природного газа. Наибольший интерес представляет нефтяное и коксохимическое сырье, полученное в процессе каталитического крекинга, пиролизом бензиновых и газойлевых фракций, процессом дистилляции и переработки каменноугольной смолы. Кроме того, ценным углеродсодержащим сырьем являются синтетические материалы (пористый стирол-дивинилбензольный сополимер, фурфурол и др.). Получение сферических гранул углеродного сорбента осуществляют путем жидкостного формирования гранул фурфурола и их карбонизации и парогазовой активации с последующей отмывкой материала дистиллированной водой. Среди металлоксидных сорбентов широко распространен оксид алюминия, применяемый в качестве сорбента как в газовой, так и в жидкостной хроматографии, получают путем дегидратации при высушивании гидроксида алюминия (III). В зависимости от условий дегидратации получают ряд форм – модификаций кристаллической формы. Силикагель получают разными способами, позволяющими варьировать его чистоту и другие свойства. Наиболее общим является метод получения силикагеля из так называемого жидкого стекла, представляющего собой

натриевую соль поликремневой кислоты, путем его обработки кислотами с последующим высушиванием образующейся поликремневой кислоты, размолотом получающегося кускового силикагеля и выделением нужной фракции рассеиванием. Такой метод был исторически первым, использовавшимся для получения силикагеля, применяемого в колоночной (классической) и тонкослойной хроматографии. На базе такого же силикагеля были получены первые сорбенты специально для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) типа партисил (фирма «Ватман») и лихросорб (фирма «Мерк»). Получали их путем сепарирования на специально разработанных воздушных сепараторах силикагеля для тонкослойной хроматографии (ТСХ).

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Виды изотермы адсорбции – Лэнгмюра, БЭТ, Френкеля, Фрумкина их математическое и графическое выражение.

Для описания изотермы адсорбции используются следующие уравнения:

- 1) уравнение Генри;
- 2) уравнение Фрейндлиха
- 3) уравнение Лэнгмюра;
- 4) уравнение Фрумкина;
- 5) уравнение БЭТ.

Уравнение Генри

Уравнение Генри является простейшим уравнением изотермы адсорбции. Оно применимо при минимальных степенях заполнения поверхности адсорбатом при малых давлениях.

Математический вид:

$$a = K \cdot p,$$

где a – адсорбция (моль/м²);

K – константа Генри;

p – давление паров адсорбата.

Таким образом, по уравнению Генри график зависимости адсорбции от давления паров представляет собой прямую.

Уравнение Фрейндлиха

Уравнение Фрейндлиха является эмпирическим.

Математический вид:

$$a = K \cdot p^{1/n},$$

где K – постоянная;

$n > 1$ – постоянная.

Обычно $1/n = 0,2-0,9$.

Величина n характеризует степень отклонения изотермы от линейности.

Для нахождения констант уравнения Фрейндлиха его приводят к линейному виду путем логарифмирования:

$$\ln a = \ln K + \frac{1}{n} \cdot \ln p.$$

Уравнение Лэнгмюра

Изотерма Лэнгмюра применимо для мономолекулярной адсорбции при малом и среднем насыщении поверхности адсорбента.

Изотерма Лэнгмюра исходит из следующих допущений:

1) адсорбент – это совокупность одинаковых адсорбционных центров, т. е. поверхность адсорбента однородна;

2) межмолекулярными взаимодействиями адсорбата на поверхности можно пренебречь;

3) каждый центр адсорбции взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, причем молекулы адсорбата не перемещаются по поверхности.

Математическое выражение для изотермы Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p},$$

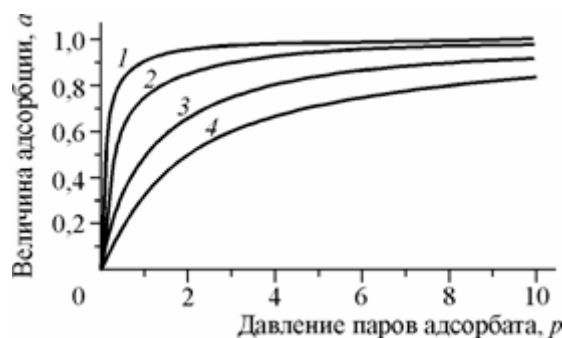
где a – адсорбция (моль/м²);

a_{∞} – предельная адсорбция;

K – постоянная;

p – давление паров адсорбата.

Изотерма Ленгмюра имеет вид кривой с насыщением.



Изотермы уравнения Ленгмюра с убывающими (в ряду от 1 до 4) значениями константы K .

В области больших давлений $a = a_{\infty}$, что соответствует заполнению монослоя. В области малых давлений уравнение Ленгмюра сводится к уравнению Генри.

Для расчета значений a_{∞} и константы K уравнение мономолекулярной адсорбции записывают в линейном виде, например:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{K a_{\infty}} \cdot \frac{1}{p} + \frac{1}{a_{\infty}}.$$

Уравнение Фрумкина

Уравнение Фрумкина модифицирует уравнение Ленгмюра таким образом, чтобы происходил учет взаимодействия адсорбированных молекул между собой.

Математическое выражение изотермы Фрумкина:

$$p = \frac{\theta}{K \cdot (1 - \theta) \cdot e^{b\theta}} \quad \text{или} \quad a = a_{\infty} \cdot \frac{p \cdot K \cdot e^{b\theta}}{1 + p \cdot K \cdot e^{b\theta}}$$

$\theta = \frac{a}{a_{\infty}}$ – степень заполнения поверхности;

b – константа, учитывающая взаимодействие адсорбированных молекул.
При отсутствии взаимодействия $b = 0$.

Уравнение БЭТ

Уравнение БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) используется для описания полимолекулярной адсорбции.

Теория адсорбции БЭТ исходит из следующих положений:

- 1) адсорбционный слой имеет непостоянную толщину на поверхности адсорбента;
- 2) тепловой эффект адсорбции $\neq$ тепловому эффекту конденсации адсорбтива;
- 3) центры адсорбции – двумерные ячейки на поверхности адсорбента;
- 4) латеральное взаимодействие отсутствует.

Математическое выражение:

$$a = a_{\infty} \frac{C \cdot \frac{p}{p^*}}{\left(1 - \frac{p}{p^*}\right) \left(1 + (C - 1) \frac{p}{p^*}\right)}.$$

Или в линейной форме:

$$\frac{p / p^*}{(1 - p / p^*) a} = \frac{1}{a_{\infty} \cdot C} + \frac{C - 1}{C} \frac{1}{a_{\infty}} \frac{p}{p^*},$$

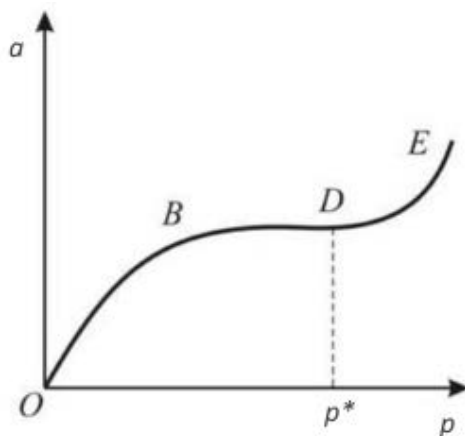
a_{∞} – адсорбционная емкость насыщенного монослоя;

$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_0}{RT}\right)$ – постоянная, характеризующая энергию взаимодействия в адсорбционном слое;

E_1 – теплота адсорбции в первом слое;

E_0 – теплота конденсации;

p^* – давление насыщенного пара адсорбата при рабочей температуре.



РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Исходные данные задачи

В сосуд из инертного материала объемом 300 мл при температуре 20 °С и атмосферном давлении поместили навеску оксида цинка массой 5 г с удельной поверхностью 6,5 м²/г. Сосуд герметично закрыли, поместили на встряхиватель, и подсоединили микродозатор, с помощью которого стали последовательно вводить дозы жидкого толуола:

20 мкмоль

25 мкмоль

50 мкмоль

75 мкмоль

100 мкмоль

120 мкмоль

150 мкмоль

200 мкмоль

с интервалом в 30 минут.

В результате газохроматографического и гравиметрического контроля было установлено, что процесс подчиняется закону адсорбции Лэнгмюра, предел заполнения поверхности оксида цинка составляет около 30 % от теоретически возможного из расчета $5 \cdot 10^{14}$ центров на 1 см².

Составьте таблицу и постройте график изотермы адсорбции для данных условий в координатах:

$C(\text{равновесное}) \cdot 10^6$ – ось X

$C(\text{адсорбированное}) \cdot 10^6$ – ось Y.

Примеры расчетов

Парциальное давление насыщенного пара толуола при 20 °С:

$$p_{\text{нас}} = 2900 \text{ Па}.$$

Определяем площадь поверхности оксида цинка:

$$S = S_{\text{уд}} \cdot m_{\text{ZnO}} = 6,5 \frac{\text{м}^2}{\text{г}} \cdot 5 \text{ г} = 32,5 \text{ м}^2.$$

Число центров на 1 см²:

$$N_{\infty} = 5 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{см}^2}.$$

Тогда:

$$a_{\infty} = \frac{N_{\infty}}{N_A} = \frac{5 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{см}^2}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 8,31 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2} = 8,31 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}.$$

Предел заполнения поверхности 30 % в данных условиях => число заполненных центров на 1 см² при равновесном давлении толуола 3400 Па:

$$N_1 = 0,3 \cdot N_\infty = 0,3 \cdot 5 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{см}^2} = 1,5 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{см}^2}.$$

Тогда:

$$a_1 = \frac{N_1}{N_A} = \frac{1,5 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{см}^2}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1}} = 2,49 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2} = 2,49 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}.$$

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$a = a_\infty \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}.$$

Определяем значение постоянной K :

$$a_1 = a_\infty \cdot \frac{K \cdot p_{\text{нас}}}{1 + K \cdot p_{\text{нас}}}$$

$$\frac{a_\infty}{a_1} = \frac{1 + K \cdot p_{\text{нас}}}{K \cdot p_{\text{нас}}}$$

$$\frac{a_\infty}{a_1} = \frac{1}{K \cdot p_{\text{нас}}} + 1$$

$$\frac{1}{K \cdot p_{\text{нас}}} = \frac{a_\infty}{a_1} - 1$$

$$K \cdot p_{\text{нас}} = \frac{1}{\frac{a_\infty}{a_1} - 1} = \frac{a_1}{a_\infty - a_1}$$

$$K = \frac{1}{p_{\text{нас}}} \cdot \frac{a_1}{a_\infty - a_1} = \frac{1}{2900 \text{Па}} \cdot \frac{2,49 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}}{8,31 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2} - 2,49 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}} =$$

$$= 1,475 \cdot 10^{-4} \text{Па}^{-1}$$

Находим парциальное давление паров толуола (p) в сосуде, чтобы выполнялось следующие условия:

$$a = a_\infty \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

$$n_{\text{адс}} = a \cdot S$$

$n_{\text{адс}}$ – количество адсорбированного толуола на поверхности ZnO

$$p \cdot V = (n_\Sigma - n_{\text{адс}}) \cdot R \cdot T.$$

При добавлении первой порции толуола (20 мкмоль) и установления равновесия:

$$a = 8,31 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \cdot \frac{1,475 \cdot 10^{-4} \text{Па}^{-1} \cdot p}{1 + 1,475 \cdot 10^{-4} \text{Па}^{-1} \cdot p}$$

$$n_{адс} = a \cdot 32.5 м^2$$

$$p \cdot 3 \cdot 10^{-4} м^3 = (20 \cdot 10^{-6} моль - n_{адс}) \cdot 8,314 \frac{Дж}{моль \cdot K} \cdot 293 K.$$

Методом подбора определяем значение равновесного давления:

$$p = 123.24 Па.$$

Проверка:

$$a = 8,31 \cdot 10^{-6} \frac{моль}{м^2} \cdot \frac{1.475 \cdot 10^{-4} Па^{-1} \cdot 123.24 Па}{1 + 1.475 \cdot 10^{-4} Па^{-1} \cdot 123.24 Па} = 0,1484 \cdot 10^{-6} моль$$

$$n_{адс} = a \cdot 32.5 м^2 = 0,1484 \cdot 10^{-6} моль \cdot 32.5 м^2 = 4,823 \cdot 10^{-6}$$

$$p = \frac{(20 \cdot 10^{-6} моль - 4,823 \cdot 10^{-6} моль) \cdot 8,314 \frac{Дж}{моль \cdot K} \cdot 293 K}{3 \cdot 10^{-4} м^3} = 123.24 Па.$$

Результаты

Таблица 1 – Результаты предварительного расчета адсорбции

t, ч	$n_{доб}$, мкмоль	n_{Σ} , мкмоль	$n_{адс}$, мкмоль	$n_{\Sigma} - n_{адс}$, мкмоль	p, Па	a, мкмоль/м ²
0	0	0	0	0	0	0,000
0,5	20	20	4,822	15,178	123,2	0,148
1	25	45	10,667	34,333	278,8	0,328
1,5	50	95	21,78	73,224	594,6	0,670
2	75	170	37,09	132,91	1079	1,141
2,5	100	270	55,25	214,75	1744	1,700
3	120	390	74,13	315,87	2565	2,281
3,5	150	540	94,03	445,97	3621	2,893
4	200	740	115,56	624,44	5070	3,556

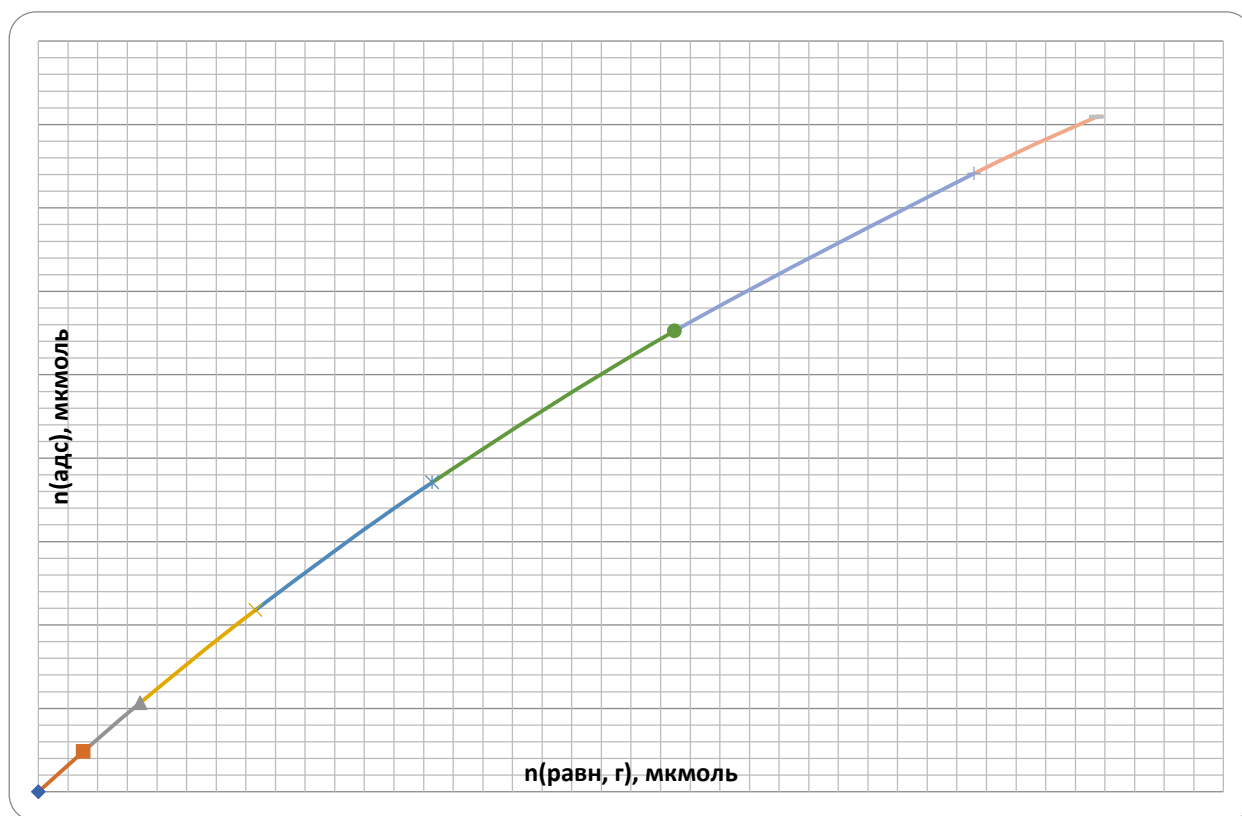
Как видно из представленных в таблице данных, при добавлении последних двух порций толуола давление паров толуола должно было бы быть выше, чем давление насыщенного пара толуола. Исходя из этого можно сделать вывод, что в последних двух случаях часть толуола находится в жидкой фазе, а давление паров равно давлению насыщенного пара толуола при данных условиях.

Делаем перерасчет.

Таблица 2 – Результаты расчета адсорбции

t, ч	$n_{доб}$, мкмоль	n_{Σ} , мкмоль	$n_{адс}$, мкмоль	$n_{ж}$, мкмоль	$n_{\Sigma} - n_{адс} - n_{ж}$, мкмоль	p, Па	a, мкмоль/м ²
0	0	0	0	0	0	0	0,000
0,5	20	20	4,822	0	15,178	123,2	0,148
1	25	45	10,67	0	34,33	278,8	0,328
1,5	50	95	21,78	0	73,22	594,6	0,670
2	75	170	37,09	0	132,91	1079	1,141
2,5	100	270	55,25	0	214,75	1744	1,700
3	120	390	74,13	0	315,87	2565	2,281
3,5	150	540	80,91	101,94	357,14	2900	2,490
4	200	740	80,91	301,94	357,14	2900	2,490

Строим график зависимости количества толуола на адсорбенте от количества вещества толуола в газовой фазе:



ВЫВОД

В результате выполнения расчетно-графической работы на основании данных о удельной поверхности оксида цинка и числа активных центров на поверхности были найдены коэффициенты уравнения Лэнгмюра, которое описывает процесс адсорбции толуола на поверхности оксида цинка. Предельная адсорбция равна $8,31 \text{ мкмоль/м}^2$. Была построена зависимость количества толуола в адсорбционном слое от количества толуола в газовой фазе. Установлено, что в данных условиях проведения опыта, добавление последних двух порций толуола приводит к появлению еще одной фазы – жидкого толуола, так как адсорбция толуола на поверхности оксида цинка в данных условиях недостаточна для снижения парциального давления паров толуола до значения давления насыщенного пара толуола при данной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов.. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
2. Бобылёв В. Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ: справочное пособие / РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М., 2003.
3. Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия. – СПб.: Лань, 2004. – 336 с.