

## **Изучение поверхностных характеристик кремнезёма при адсорбции паров растворителей**

*Строкова Н.Е., Савилов С.В.*

Целью работы является определение типа изотермы, выбор и сравнение моделей для обработки экспериментальных изотерм адсорбции. Расчёт теплоты адсорбции.

### **I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ**

#### *Явление сорбции*

Метод сорбции и капиллярной конденсации позволяет определять важнейшие характеристики твердофазных веществ, такие как удельная площадь поверхности, пористость (микро-, мезопористость), объем пор, распределение пор по размерам. Данные характеристики особо важны при исследовании веществ, обладающих каталитическими, фотокаталитическими, мембранными и адсорбционными свойствами. Данные, получаемые при измерении сорбции, могут быть использованы при работе с наноструктурированными пористыми матрицами, керамическими материалами, порошкообразными прекурсорами и другими часто используемыми веществами. Метод сорбции и капиллярной конденсации удачно дополняет другие методы анализа материалов, такие как дифракционные методы анализа и микроскопия и др., давая более полную информацию об образце.

Общий термин сорбция объединяет адсорбцию на поверхности, абсорбцию (поглощение в объем твердого тела или жидкости) и капиллярную конденсацию в порах.

Адсорбция – это явление изменения концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объемной фазе.

При описании адсорбции газов на поверхности твердого тела используют понятие абсолютной адсорбции ( $a$ ), которая равна количеству адсорбированных молекул газа. При описании адсорбции можно говорить о степени заполнения слоя адсорбированными молекулами:

$\theta = \frac{a}{a_m}$ , где  $a$  – адсорбция, моль;  $a_m$  – адсорбция при полном заполнении слоя, моль.

Случай мономолекулярной адсорбции описывается теорией Ленгмюра, основное уравнение которой связывает адсорбцию вещества на поверхности ( $a$ ) с давлением пара этого вещества над поверхностью ( $p$ ):

$$a = a_m \times \theta = a_m \times \frac{K_p \times p}{(1 + K_p \times p)} \quad (2.1)$$

где  $K_p$  – константа адсорбционного равновесия.

Экспериментальные изотермы не всегда описываются уравнением Ленгмюра. Возможные причины отклонений:

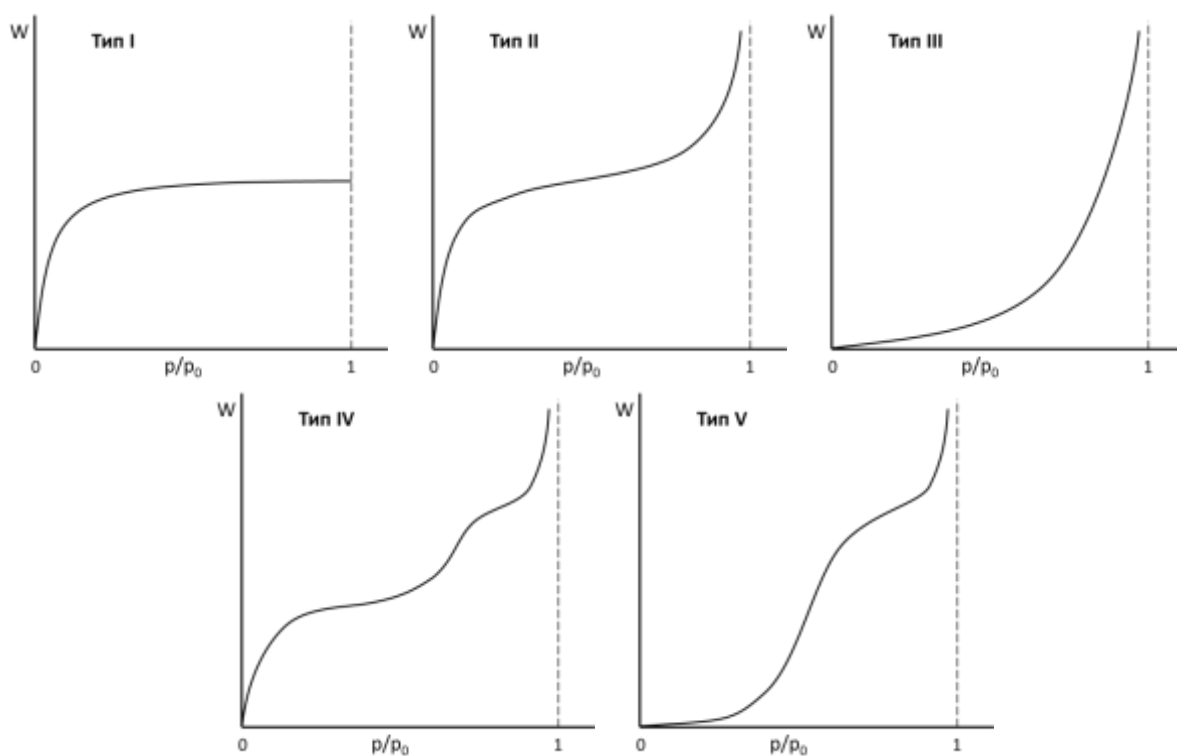
- 1) Неоднородность поверхности.
- 2) Зависимость  $K_p$  от степени заполнения, часто – уменьшение константы адсорбции по мере увеличения степени заполнения.
- 3) Ассоциация адсорбированных молекул на поверхности.

С учетом этих факторов экспериментальные изотермы адсорбции не ограничиваются монослоем и вид получаемых зависимостей адсорбции от давления может иметь различный вид. Из вида изотермы адсорбции можно сделать вывод о площади поверхности, пористости адсорбата и характере взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом. В 1940 г. Брунауэром, Демингом, Демингом и Теллером (классификация БДДТ) была предложена классификация изотерм адсорбции, которая и в настоящее время широко используется в современной научной литературе. Она также лежит в основе более современной классификации изотерм адсорбции ИЮПАК (Рис.1.1). В соответствии с классификацией БДДТ изотермы делятся на пять типов, представленных на рис. 2.1.

Тип I. Этот тип изотерм имеет вид изотермы с насыщением, схожей по виду с изотермой Ленгмюра: изотерма выпукла относительно оси  $p/p_0$  и количество адсорбата приближается к пределу при возрастании  $p/p_0$  до 1. Такого типа изотермы характерны для микропористых материалов (например, активированный уголь или молекулярные цеолиты). Предельное значение адсорбции зависит от объема микропор.

Тип II. Такая изотерма характерна для обратимой адсорбции на непористых или макропористых адсорбентах по механизму полимолекулярной адсорбции. Точка начала среднего прямолинейного участка изотермы обычно используют для определения максимальной адсорбции  $a_m$ , значение которой затем применяют для расчета величины удельной поверхности.

Тип III. Вогнутый характер изотермы обусловлен более слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент по сравнению с взаимодействием адсорбат-адсорбат. Такой вид изотерм встречается редко и характерен для адсорбции полярных молекул (метанол, вода) на неполярных макропористых адсорбентах, например, углеродных.



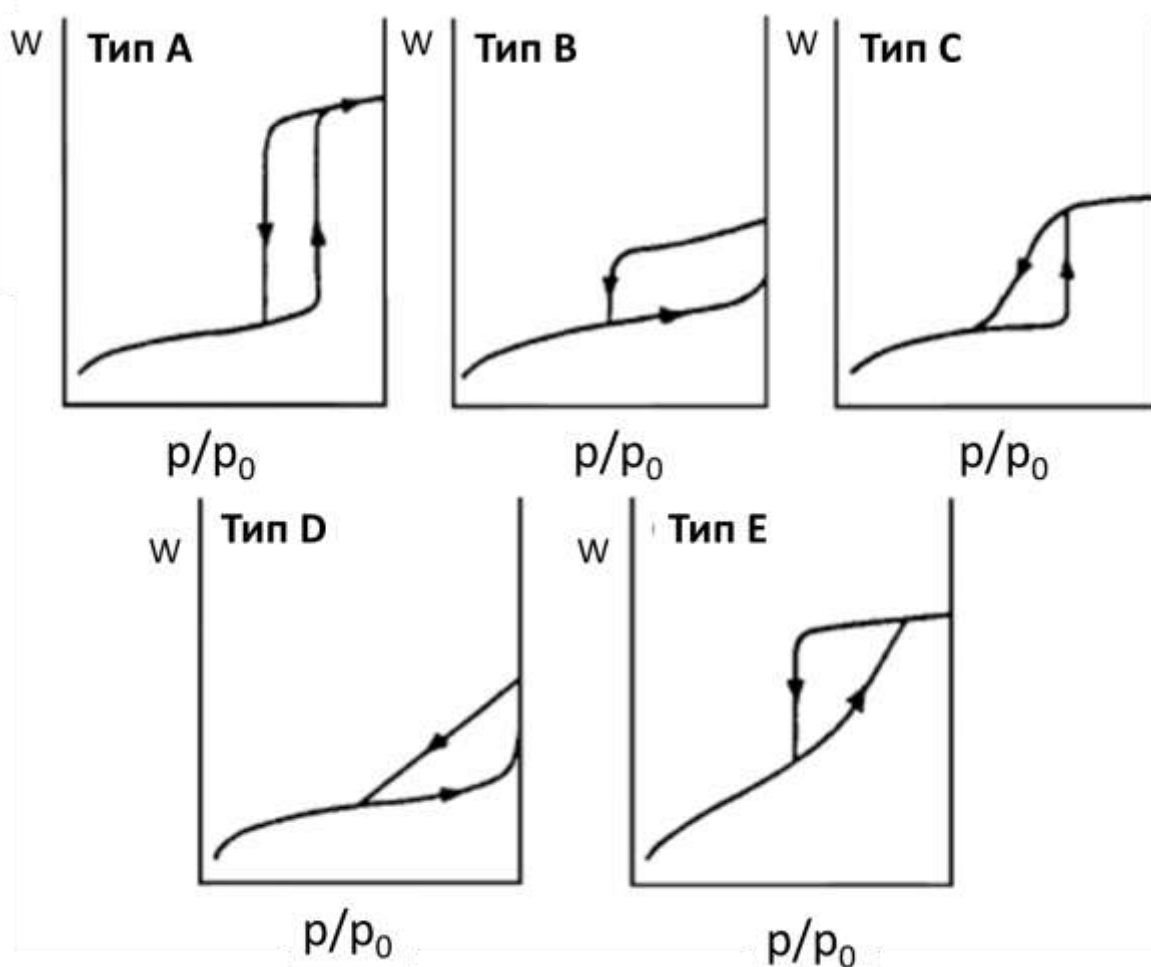
**Рис. 2.1.** Типы изотерм адсорбции

( $W$  – вес адсорбированных молекул при давлении  $p/p_0$ ).

Тип IV. Тип изотермы аналогичен типу II, но характерен для мезопористых материалов. Увеличение величины адсорбции по сравнению с изотермой типа II при высоких относительных давлениях обусловлено заполнением мезопор.

Тип V. Изотерма также характерна для мезопористых материалов, но характеризующихся слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент, аналогично изотерме типа III.

Изотермы типов I, II и III как правило, обратимы. Для них обычно адсорбционная и десорбционная ветви совпадают. В изотермах типов IV и V, характеризующие мезопористые материалы, обычно проявляется гистерезис между изотермами адсорбции и десорбции. Форма гистерезиса обусловлена типом и формой пор. Де Бур идеализировал форму пор выделил пять типов петель гистерезиса (рис. 2.2), которые относятся к различным формам пор.



*Рис. 2.2. Типы петель гистерезиса по классификации де Бура.*

Гистерезис типа А относится к порам цилиндрической формы. Этот тип изотерм отличают крутые и узкие ветви адсорбции и десорбции. Тип В характерен для щелевидных пор. Гистерезис типа С проявляется для клиновидных пор с открытыми концами, а в случае клиновидных пор, имеющих сужение на одном или обоих концах, гистерезис имеет вид типа D. Тип E описывает адсорбцию/десорбцию в глухих порах, имеющих одно узкое устье и широкий внутренний объем (бутылочная пора или bottle-neck pore). Появление гистерезиса наблюдается при высоких значениях относительного давления, а при  $p/p_0$  ниже 0,3 ветви изотерм адсорбции и десорбции совпадают. Следует отметить, что эти пять типов форм гистерезиса относятся к

идеализированным случаем. На практике изотермы могут иметь более сложный вид вследствие одновременного наличия пор различного размера и формы.

### **Изотермы адсорбции-десорбции: подбор коэффициентов изотерм адсорбции в различных приближениях**

Для описания изотерм адсорбции могут быть использованы различные теоретические модели в зависимости от вида получаемых экспериментальных данных. В качестве теоретических моделей могут быть использованы:

модель Лэнгмюра – описывает случай монослойной адсорбции

$$a = a_m \times \frac{bp}{(1+bp)} \quad (2.2)$$

где  $a$  – количество адсорбированного вещества при его парциальном давлении  $p$ ,  $a_m$  – максимальное количество вещества в монослое,  $b$  – адсорбционный коэффициент, зависящий от энергии адсорбции.

модель БЭТ – адсорбция при низких парциальных давлениях. Уравнение БЭТ связывает адсорбцию вещества на поверхности ( $a$ ), с давлением пара того же вещества над поверхностью ( $p$ ). Уравнение описывает полимолекулярную адсорбцию. На каждом адсорбционном центре может находиться  $k$  молекул адсорбата (от  $k = 0$  до бесконечности).

Метод предложен Брунауэром, Эмметом и Тейлором. В нем используются следующие допущения: поверхность адсорбента энергетически однородна; взаимодействие адсорбент–адсорбат сильнее, чем адсорбат–адсорбат; взаимодействие адсорбированных молекул учитывается только в направлении, перпендикулярном поверхности, и рассматривается как конденсация. Линейная форма уравнения БЭТ имеет вид

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C-1)p/p_0}{a_m C} \quad (2.3)$$

где  $p/p_0$  – отношение давления в системе к давлению конденсации,  $a$  – величина адсорбции при давлении  $p$ ,  $a_m$  – величина адсорбции при полностью заполненном монослое на поверхности адсорбента,  $C$  – отношение константы адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Следующим шагом в применении метода ВЕТ является расчет площади поверхности. Для этого необходимо знать площадь поперечного сечения посадочной площадки  $A_{cs}$  молекулы адсорбата. Тогда общую площадь поверхности образца адсорбента  $S_t$  можно представить как  $(a_m \cdot N \cdot A_{cs})/M$ . Удельная поверхность тогда будет рассчитываться как отношение общей площади  $S_t$  к массе навески.

полуэмпирическое уравнение Гюгенгейма-Андерсона-Де Бура – расширенное уравнение БЭТ

$$a/a_m = \frac{K \cdot c \cdot p/p_0}{(1 - c \cdot p/p_0)[1 + (K-1) \cdot c \cdot p/p_0]} \quad (2.4)$$

При обработке экспериментальных данных зависимость  $p/(n \cdot p_0)$  от  $p/p_0$  обычно описывают полиномом второго порядка, откуда можно рассчитать  $a_m$ .

модель Дубинина-Радушкевича для адсорбции на микропористых материалах

$$V_a = V_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{R \cdot T}{\beta \cdot E_0} \cdot \ln \frac{p_0}{p} \right)^2 \right] \quad (2.5)$$

$V_a$  – объем адсорбированного вещества,  $V_0$  – предельный объем адсорбированного пара,  $E_0$  – характеристическая энергия,  $\beta$  – коэффициент сродства. Зависимость (2.5) может быть преобразована в линейный вид:

$$\log_{10} V_a = \log_{10} V_0 - D \left[ \log_{10} \left( \frac{p_0}{p} \right) \right]^2 \quad (2.6)$$

По экспериментальным данным величины объема адсорбированного пара при различных относительных давлениях с использованием уравнения (2.6) можно рассчитать  $V_0$ , который для микропористого сорбента представляет **объем микропор**.

уравнение Иглесиаса и Чирифе (Iglesias, Chirife), описывает адсорбцию воды на композитах на основе сахаров.

$$\ln(n + \sqrt{(n^2 + n_{0.5})}) = a \cdot \frac{p}{p_0} + b \quad (2.7)$$

где  $n_{0.5}$  – количество адсорбированного вещества при парциальном давлении 0.5,  $a$  и  $b$  – константы

уравнение Куна (Kuhn), которое в упрощенной форме имеет вид:

$$n = \frac{a}{\ln(p/p_0)} + b \quad (2.8)$$

уравнение Смита (Smith), описывающее адсорбцию воды на органических макромолекулах при высоких парциальных давлениях (0.5 – 0.95):

$$n = b - a \cdot \ln(1 - P/p_0) \quad (2.9)$$

уравнение Брэдли (Bradley). Было предложено для описания адсорбции газообразных молекул с постоянным дипольным моментом на полярных адсорбентах

$$\ln\left(\frac{p_0}{p}\right) = b \cdot d^a \quad (2.10)$$

где константы  $d$  и  $b$  зависят от полярности адсорбата и адсорбента.

уравнение Фрейндлиха – эмпирическое уравнение, которое хорошо описывает начальный криволинейный участок изотермы адсорбции. Например, с помощью уравнения Фрейндлиха хорошо описываются изотермы типа I, которые имеют отклонения от уравнения Ленгмюра.

$$\frac{a}{a_m} = C \cdot p^{\frac{1}{b}} \quad (2.11)$$

где  $C$  и  $b$  константы,  $C$  зависит от температуры,  $b \gg 1$ .

уравнение Халси (Halsey, также известное как Frenkel-Halsey-Hill)

$$\ln\left(\frac{p_0}{p}\right) = C \cdot \left(\frac{a_m}{a}\right)^b \quad (2.12)$$

Константа  $b$  связана с расстоянием между адсорбированной молекулой и поверхностью. Большое значение  $b$  связано с сильным взаимодействием между поверхностью и адсорбатом, в то время как малые значения свидетельствуют о наличии более слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействиях.

уравнение Хендерсона (Henderson), описывающее сорбцию воды на гидрофильных органических материалах

$$\left(1 - p/p_0\right) = e^{-(C \cdot a^b)} \quad (2.13)$$

уравнение Освина (Oswin) для взаимодействия воды с макромолекулярными сорбентами при низких парциальных давлениях

$$a = C \cdot \left[ \frac{p/p_0}{(1-p/p_0)} \right]^b \quad (2.13)$$

### Расчет теплоты адсорбции

В теории адсорбции обычно решается вопрос о виде функции  $a = f(p)$ , т.е. об уравнении изотермы адсорбции. Эта проблема связана с тепловыми эффектами, сопровождающими адсорбцию. При расчете изменения значений основных термодинамических функций в случае перехода  $dn$  молей адсорбтива из объемной фазы в поверхностную в равновесной системе при  $p = const$  возможны два случая: в первом учитывается только превращении. адсорбтива в адсорбат, поскольку адсорбент при адсорбции термодинамически неизменен и его роль -служить источником адсорбционного поля; во втором учитывается и изменение адсорбента.

Т.к. система равновесна, то хим. потенциалы адсорбата и адсорбтива одинаковы; энтропия адсорбата вследствие уменьшения подвижности молекул при адсорбции меньше энтропии адсорбтива. Поэтому при инертном адсорбенте энтальпия всегда отрицательна, т.е. адсорбция экзотермична.

Важной экспериментально измеряемой величиной является теплота адсорбции. Непосредственно теплоту, выделяющуюся при приведении паров адсорбата в контакт с образцом, можно измерить с помощью калориметра специальной конструкции. Другой метод определения теплоты адсорбции предусматривает измерение теплоты смачивания в жидком адсорбате адсорбента, содержащего различные количества предварительно адсорбированного пара. Разность между теплотами смачивания при различных степенях заполнения поверхности непосредственно связана с интегральной теплотой адсорбции.

Различают интегральную, дифференциальную, изостерическую и среднюю теплоты адсорбции. Интегральная теплота  $Q$  равна убыли энтальпии (при  $V = const$  - внутренней энергии) при изменении адсорбции от  $a_1$  до  $a_2$  (в частном случае м.б.  $a_1=0$ ):  $Q = -(H_2 - H_1)$  Эту величину относят обычно к массе адсорбента и выражают в Дж/кг.



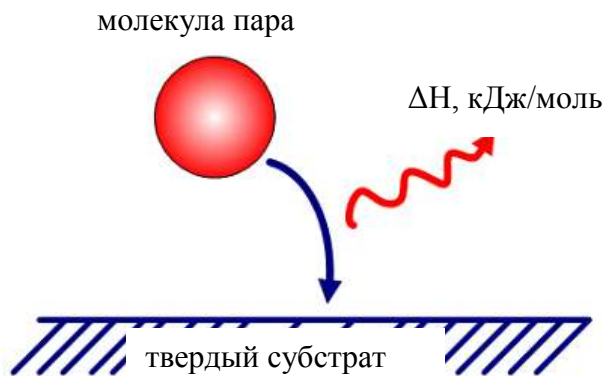


Рис. 3. Теплота адсорбции газообразного адсорбата на твердом сорбенте

Дифференциальная теплота  $q$  (Дж/моль) равна убыли энтальпии  $dH$  при изменении  $a$  на  $da$ . Ее выражают отношением  $q = - (dH/da)$ . Очевидно, что

$$Q = \int_{a_1}^{a_2} q da \text{ или } q = dQ/da.$$

Изостерическую теплоту  $q_{st}$  принимают равной:

$$q_{st} = T \Delta V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_a$$

где  $\Delta V$  - разность молярных объемов адсорбата и адсорбтива. Можно показать, что  $q_{st} = q + pV - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_a \left( \frac{\partial V}{\partial a} \right)_T$ , для идеального газового адсорбтива:

$$q_{st} = q + RT$$

Смысл введения  $q_{st}$  в том, что для ее определения не требуется калориметрических данных (таких, как  $Q$  и  $q$ ) и она может быть вычислена по результатам измерения адсорбции. Вводят также среднюю теплоту  $\bar{Q}$  (Дж/моль):

$$\bar{Q} = Q / (a_2 - a_1) = \int_{a_1}^{a_2} \frac{q da}{(a_2 - a_1)}$$

С ростом  $a$  параметр  $Q$  всегда возрастает, а  $q$  может уменьшаться, увеличиваться или оставаться неизменной. С ростом  $a$  при неоднородной поверхности адсорбция происходит на все менее активных участках, что приводит к уменьшению  $q$ . Однако при этом уменьшаются средние расстояния между адсорбированными молекулами, вследствие чего увеличиваются силы притяжения между ними, и  $q$  возрастает. Соотношение между двумя упомянутыми эффектами определяет ход зависимости  $q = f(a)$ . При очень

больших  $a$  начинают преобладать силы отталкивания и в этой области  $q$  всегда снижается с ростом  $a$ .

Изотерма адсорбции описывает равновесие адсорбированного компонента как функцию от парциального давления. Если построить изотермы при разных температурах, можно рассчитать теплоту адсорбции по уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta H_s}{RT^2}, \text{ перенося } T \text{ в одну сторону, получим } \left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_\theta = \frac{\Delta H_s}{R}$$

Одинаковая степень заполнения  $\Theta$  при двух разных температурах будет получена при разных парциальных давлениях. Теплота адсорбции рассчитывается как:

$$\Delta H_s = -R \frac{\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (2.14)$$

## II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1. Сколько выделяют типов изотерм адсорбции? Чем они отличаются?
2. Какие допущения принимаются в модели БЭТ?
3. Какие процессы могут происходить при адсорбции реального пара на различных поверхностях? Порассуждайте о полярности адсорбата, пористости адсорбента, межмолекулярном взаимодействии.
4. Какие из перечисленных моделей адсорбции подходят для описания а) адсорбции воды на  $\text{SiO}_2$ , б) адсорбции бензола на  $\text{SiO}_2$ , в) адсорбции воды на моногидрате лактозы?
5. Какую энтальпию адсорбции (интегральную, дифференциальную, изостерическую или среднюю) можно рассчитать после измерения адсорбции при различных температурах?

## III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Аппаратура

Прибор DVS Advantage сочетает в себе самые современные решения в области динамического определения массы, контроля газовых потоков и измерения концентрации паров. Он отличается высокой эффективностью

работы, воспроизводимостью, точностью и легкостью в обращении. Устройство прибора представлено на рис. 4.

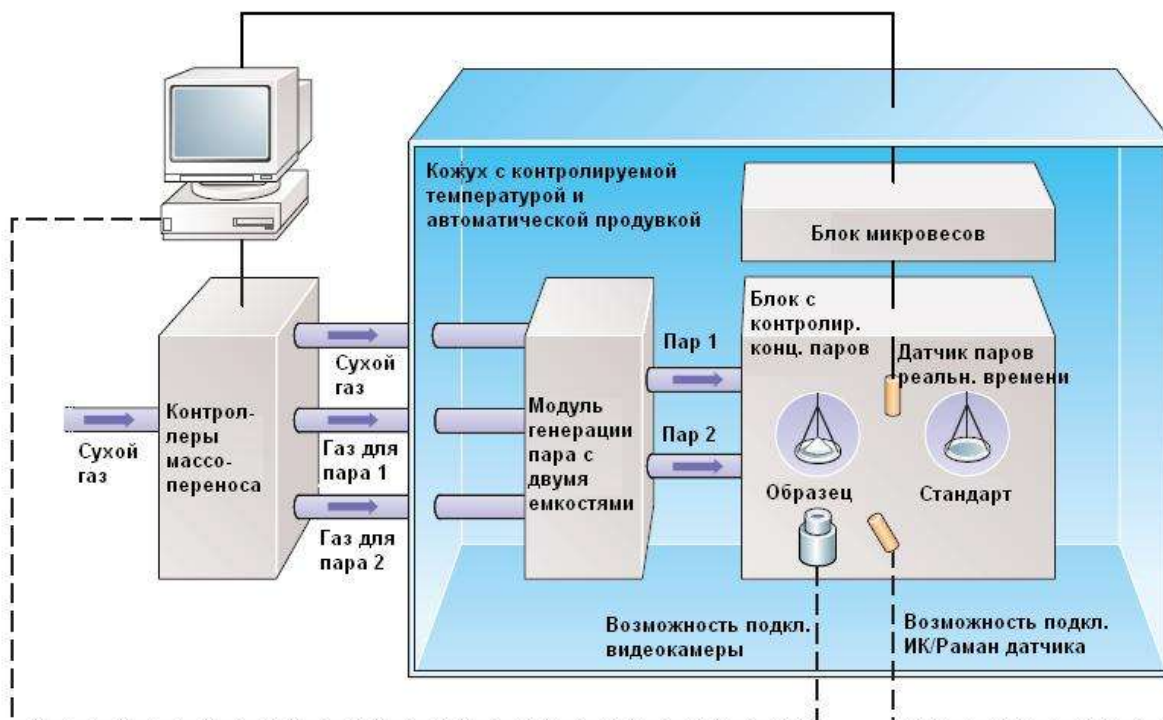
Основной частью прибора **DVS Advantage** являются высокочувствительные весы, способные детектировать изменения масс меньше миллионной доли. Очень хорошая стабильность данного типа микровесов делает их идеально подходящими для изучения процессов сорбции паров, для установления равновесия в которых может потребоваться до нескольких дней.

Стойка микровесов расположена в термостатируемой камере, что обеспечивает высокую стабильность базовой линии. Интервал рабочих температур аппарата 5-60°C.

Механизм микровесов очень чувствителен к адсорбции и десорбции влаги или органического пара, поэтому головка микровесов непрерывно обдувается постоянным потоком сухого газа. Поток продувочного газа контролируется автоматически, чтобы избежать конденсации паров на головке весов.

В приборе **DVS Advantage** используется сухой газ-носитель, обычно азот. Сухой газ можно пропустить через одну из двух емкостей для генерации паров. Точность контроля содержания паров вещества в газе достигается за счет контроллеров массопереноса и уникальной системы отслеживания концентрации паров в реальном времени, как для воды, так и для органических веществ. Поток газа с известной концентрацией паров проходит через камеру с образцом.

При необходимости образец можно прогреть перед началом нового анализа, что в некоторых случаях может значительно повысить скорость эксперимента, например, в случае сушки неорганических гидратов. Прогрев образца можно проводить как в изотермических условиях, так и в условиях линейного нагрева.



*Рис.2.4. Схема устройства прибора DVS Advantage*

Выбранная пользователем температура поддерживается в системе с высокой точностью. Точность поддержания температуры в закрытой системе гарантирует точность концентрации паров в камере с образцом. Клапаны на резервуарах с образцами способны полностью изолировать систему от нежелательных паров. Таким образом, при задании парциального давления равного 0, в камере с образцом всегда будет парциальное давление  $p/p_0 = 0$ .

Высокая чувствительность и точность прибора **DVS Advantage** позволяет проводить исследования на очень маленьких объемах образца (от 1 до 30 мг). Это позволяет достичь равновесия очень быстро, не растягивая исследования на недели или месяцы. В целях обеспечения полной безопасности в прибор встроена полностью автоматическая система продувки азотом. Также в приборе установлен детектор утечек органических веществ, который полностью блокирует систему при непредвиденном выбросе органических паров в окружающую среду.

Программное обеспечение прибора **DVS Advantage** позволяет полностью контролировать и задавать программы работы прибора через интерфейс пользователя. Программа построена согласно высочайшим стандартам сохранения целостности данных и обеспечения их безопасности. Модули анализа данных сделаны в среде Excel, что позволяет оператору проводить

расчеты, редактировать формы отчетов и создавать их согласно собственным требованиям в привычной среде обработки данных.

**Таблица 2.1. Технические характеристики прибора *DVS Advantage***

МОДЕЛЬ	DVS Advantage 1
Максимальная масса образца	1,5 г
Динамический диапазон	150 мг
Минимальная масса образца	1 мг
Чувствительность	0,1 $\mu$ г
Температура предварительного нагрева образца	до 150°C
Диапазон температур в камере	5–60°C
Диапазон относительной влажности	0–98%
Точность поддержания относительной влажности	$\pm$ 0,5%
Диапазон парциального давления паров	0–96% p/p <sup>0</sup>
Точность поддержания парциального давления паров ( $\pm\sigma$ )	$\pm$ 0,7% p/p <sup>0</sup>

## 2. Проведение эксперимента

**Подготовка к проведению эксперимента.** Перед проведением эксперимента необходимо прокалить порошок SiO<sub>2</sub> при температуре 120°C не менее 2х часов. Также нужно удостовериться, что растворитель, адсорбцию паров которого планируется изучать, очищен и осушен.

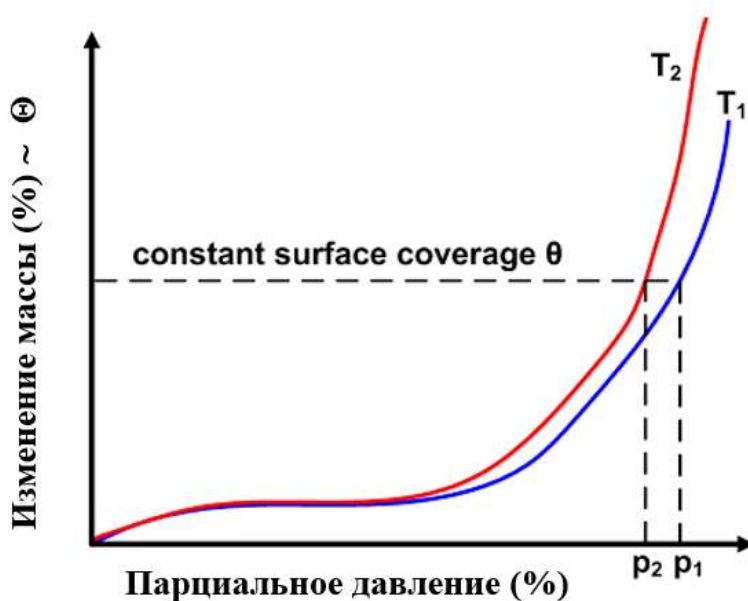
После включения прибора и установке температуры анализа, а также при изменении температуры анализа прибор необходимо термостатировать не менее 6 часов. Перед началом эксперимента прибор продувается сухим азотом не менее получаса. Емкость с изучаемым растворителем также должна быть подключена к прибору для термостатирования не менее получаса. Для того, чтобы нивелировать дрейф микровесов с течением времени, под действием температуры и органических веществ перед измерением проводят перекалибровку весов по стандарту массы 100 мг от Troemner.

**Проведение эксперимента.** Навеска образца помещается в алюминиевый вкладыш и ставится в чашку микровесов прибора, выдерживается для установления равновесия массы и запускается программа измерения. Также, перед началом каждого эксперимента проводится очистка оптического сенсора влажности, определяющего реальное парциальное давление пара в системе.

Все измерения проводят при температуре 30°C, навеска материала составляет 20-30 мг, общий поток газа - 100 мл/мин. Парциальное давление органического пара изменяется в соответствии с программой: от 0 до 40 p/p<sup>0</sup> с шагом 5 p/p<sup>0</sup>, от 40 до 90 и обратно до 40 p/p<sup>0</sup> с шагом 10 p/p<sup>0</sup> и от 40 до 0 p/p<sup>0</sup> с шагом 5 p/p<sup>0</sup>. На время установления равновесия на каждой ступени

накладывается ограничение – не более 100 минут, таким образом, максимальная длительность анализа составляет 44 часа. После окончания эксперимента навеску с образцом высыпают и продувают прибор от остатков органического пара сухим азотом.

Для расчета энтальпии адсорбции необходимо провести измерения при различных температурах. В зависимости от исследуемого адсорбата второе измерение проводят при температуре 20°C либо 40°C. Для второго измерения необязательно проводить как адсорбцию так и десорбцию, достаточно только адсорбционной ветви изотермы.



*Рис. 2.5. Нахождение  $\rho_1$  и  $\rho_2$  для расчета энтальпии адсорбции*

Результатом расчёта  $\Delta H$  будет таблица соответствия  $\Theta$  и  $\Delta H$  при данной степени заполнения.

#### **IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Для анализа данных измерения разработаны несколько пакетов приложений к Microsoft Excel, позволяющих проводить тесты системы, быстро обрабатывать данные и составлять отчёты. Необходимо ознакомиться с функциями обработки результатов, присутствующих в меню. Если для расчетов необходимы физико-химические константы изучаемых соединений, то многие из них уже занесены в базу данных программы. Недостающие можно найти в справочниках.

Данные измерений импортируются в Excel в виде таблицы. Далее, при помощи пакетов анализа можно производить определение различных параметров систем:

- Построение изоактивностей и изотерм адсорбции-десорбции: подбор коэффициентов изотерм адсорбции в различных приближениях
- Площадь поверхности: Многоточечный метод BET
- Объем микропор по уравнению Дубинина-Радушкевича
- Теплота адсорбции
- Анализ диффузии
- Энергия активации диффузии
- Содержание аморфного компонента
- Распределение микропор по размерам
- Распределение мезопор по размерам: Модель ВЈН

В рамках данного практикума необходимо построить изотерму адсорбции-десорбции. Для того, чтобы описать её и определить к какому типу она относится необходимо:

- 1) обратить внимание на начальный участок, есть ли резкий подъем при малых  $p/p^0$  отвечающий наличию микропор
- 2) достигает ли кривая адсорбции предела насыщения или наоборот при больших  $p/p^0$  становится почти параллельной оси  $Oy$
- 3) есть ли перегибы, чередование участков параллельных оси  $Ox$  и  $Oy$
- 4) есть ли гистерезис, на каком он участке, малых или больших  $p/p^0$
- 5) сравнить форму гистерезиса с описанными типами в теоретической части.

В рабочем журнале после изотермы необходимо поместить её описание на основании перечисленных пунктов, наличие каких пор можно предположить в адсорбенте (микро, мезо или макро, может быть предсказать форму по форме гистерезиса). Привести рассчитанную площадь поверхности, объем монослоя и константу адсорбции по БЭТ.

Исходя из наличия микро или мезопор, химической природы адсорбата (возможности не только физически но и химически связываться с адсорбентом) выбрать другую теоретическую адсорбционную модель из описанных в теоретической части. Провести расчет по ней, результаты расчета (константы в

уравнении изотермы, объём монослоя, объём микропор (в случае модели Дубинина-Радушкевича)) и сравнить с расчетом по модели БЭТ, для этого нужно сопоставить коэффициенты корреляции расчетных и экспериментальных данных ( $R^2$ ). Сделать вывод о том, какая модель лучше описывает данные эксперимента.

После проведения второй части эксперимента при другой температуре необходимо построить таблицу значений степени заполнения ( $\Theta$ ) и соответствующих  $\Delta H$ . По этим данным нужно построить зависимость  $\Delta H(\Theta)$ , проследить за изменением теплоты адсорбции в зависимости от степени заполнения и сравнив экспериментальное значение  $\Delta H$  адсорбции с энтальпией испарения адсорбата, сделать вывод об энергетике процесса адсорбции.

## **V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ**

В результате нужно представить изотерму адсорбции-десорбции, определить её тип, привести расчет по модели БЭТ также необходимо выбрать подходящие модели для описания из прилагаемых в программном обеспечении, проанализировать результат и параметры уравнений адсорбции.

Отчет о проведении работы должен включать цель работы, ответы на вопросы, изотерму адсорбции-десорбции и её описание, рассчитанную площадь поверхности и объём монослоя по БЭТ, формулу расчёта выбранной адсорбционной модели и обоснование выбора именно этой модели, результаты расчёта, коэффициенты корреляции и вывод. По расчету теплоты адсорбции необходимо привести график зависимости  $\Delta H(\Theta)$ , его описание (уменьшается, увеличивается или не зависит энтальпия адсорбции от степени заполнения) и вывод.

## **VI. ЛИТЕРАТУРА**

1. А. Адамсон // Физическая химия поверхностей. 564 с. М.: Мир. 1979
2. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. Под ред. Г.Парфита и К.Рочестера. 488 с. М.: Мир. 1986.
3. С.Грег, К.Синг // Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 306 с. М.: Мир. 1984.
4. DVS Advantage Isotherm Analysis Suite v2.2 - User Manual
5. DVS Advantage Operation Manual