

Дәріс 10

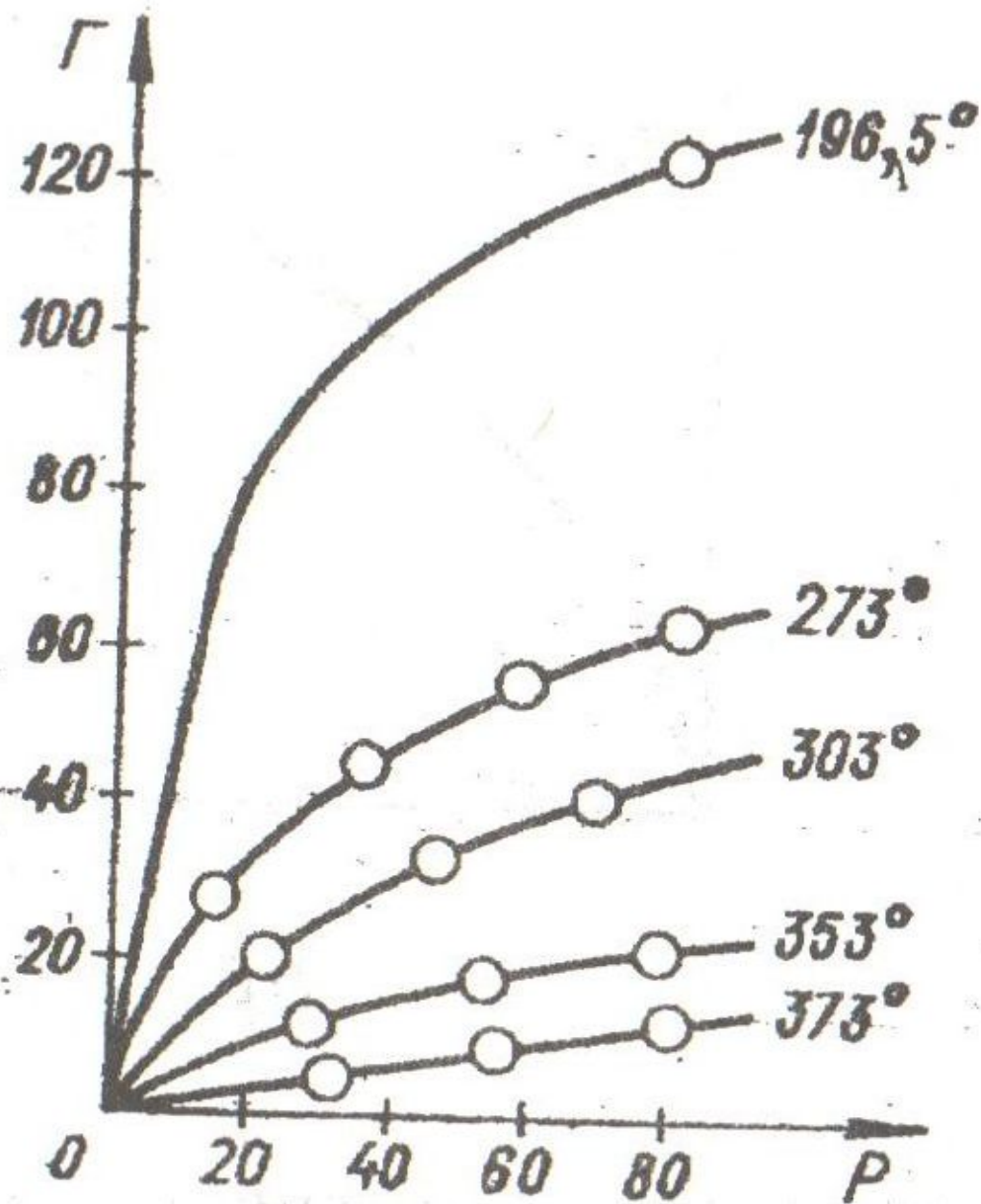
Сабақтың тақырыбы:

Адсорбция изотермалары

Көптеген зерттеулер көрсетіп отырғандай, газ қысымы (концентрациясы) артқанда адсорбция мәні артады екен. Бұл шексіз емес. Тұрақты температурада адсорбцияланатын әрбір газ үшін белгілі бір мерзімнен кейін адсорбент бетінде адсорбцияның шекті шамасы орнайды да екі фаза арасында тепе-теңдік қалыптасады. Адсорбцияның қысымға (концентрацияға) тәуелділігін өрнектейтін, қисықты *адсорбция изотермалары* деп атайды. Олар адсорбциялық процестердегі маңызды сипаттамалардың бірі. 38-суретте А. А. Титовтың деректері бойынша кәдімгі активтелген көмірдің әр түрлі температурадағы көміртегік (IV) оксидін адсорбциялағанын сипаттайтын изотермалық қисықтар келтірілген.



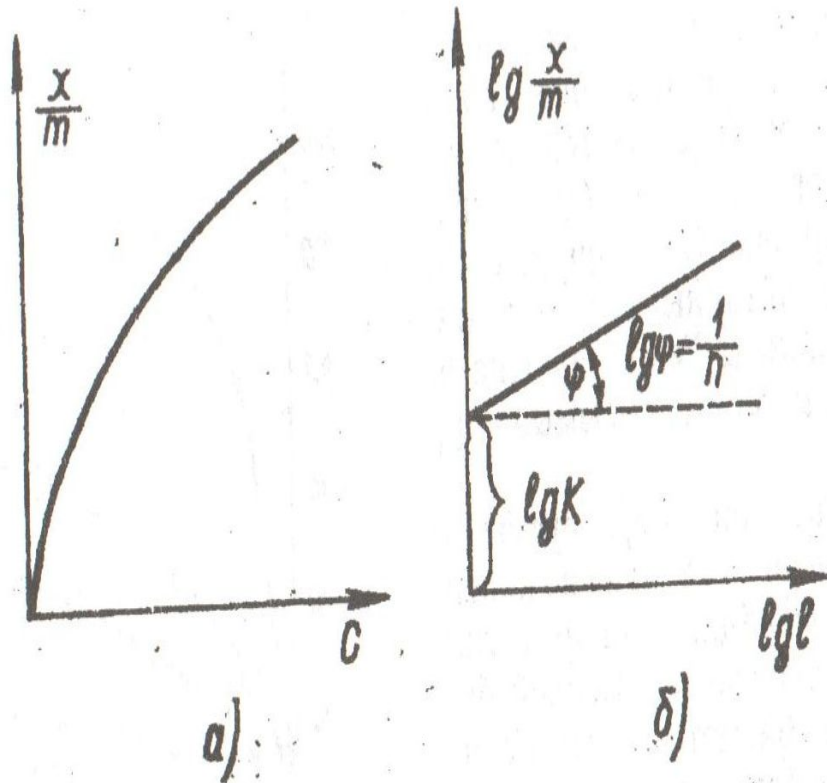
А.А.ТИТОВТ



38-супер

мұндағы x/m — бірлік өлшемдегі адсорбцияның адсорбент масса-сындағы шамасы, p — адсорбент үстіндегі газдың тепе-теңдіктегі қысымы (оны ерітінділер үшін тепе-теңдіктегі концентрациямен C алмастырады), $1/C$ және $1/p$ — адсорбция константалары, олар бел-гілі шектерде жүретін адсорбция процесін сипағтайды және өзі соған тән, олардың мәнін тәжірибе кезіндегі алынған мәліметтерге сүйеніп табады.

Фрейндлих теңдеуіне енетін константалардың мәнін түсіну үшін, оны 39-суретте көрсетілген график бойынша талдайды. 39, а-суретте кәдімгі адсорбцияның концентрацияға байланысы кескінделген. Суретте концентрация өскен сайын адсорбцияның оған пропорционалды өсетінін көреміз, бұл изотерманың бастапқы (1) бөлігі, сонан соң концентрация мен адсорбция мәні сәйкес өзгермейді (2). Концентрацияның онан әрі артуы адсорбцияға ешбір ықпал етпейді, ол абсцисса осіне параллель күйі қалады (3). Демек, жалпы адсорбция изотермасын үшке бөлуге болады және оның біріншісіне тура пропорционалдық сақталады, бұл кезде адсорбция жылдамдығы үнемі өседі, сонан соң екінші бөлімде шамалы ғана өсіп, үшінші бөлімде адсорбция өзінің шегіне жетеді де адсорбциялық процесте тепе-теңдік орнайды. Осы орайдағы адсорбцияны



39-сурет

тепе-теңдік адсорбциясы, ал оған сәйкес концентрацияны шекті не тепе-теңдік концентрациясы дейді.

Фрейндлих теңдеуін логарифмдейік:

$$\lg x/m = \lg K + 1/n \lg C$$

(172)

Енді осы түзу сызықты өрнектейтін теңдеуді (172) пайдаланып, б-суретте көрсетілгендей K және $1/n$ константалардың мәнін табады.

Көптеген зерттеулер мен тәжірибелер көрсетіп отырғандай, Фрейндлих теңдеуін пайдаланып есептелген адсорбцияның теориялық мәні мен концентрацияның (қысымның) өте аз және аса жоғары кездегі есептелген практикалық мәні сәйкес келе бермейді, яғни теңдеудегі K және $1/n$ константаларының физикалық мәні болмайды. 1917 жылы Ленгмюр шыны, слюда, монокристалл сияқты аса жылтыр, тегіс беттерге газдың адсорбциялануына арналған адсорбцияның өте қарапайым теңдеуін қорытындылап шығарды. Кейінірек бұл теңдеуді басқа да беттерге қолдана беруге болатыны дәлелденді. Ленгмюр өз теңдеуін қорытындылар кезде адсорбциялық қабатты бір молекулалық қабаттан (мономолекулалық) тұрады деп есептеді, яғни адсорбциялайтын заттың (адсорбенттің) беткі қабатымен адсорбцияланатын заттың тек бір молекуладан ғана тұратын қабаты молекулалық ілінісу күшімен байланысты. Сондай-ақ, осы тұстағы қойылған шартқа орай, адсорбцияланған бір молекулалық және қабат осындағы адсорбциялық күшті өзіне толық дарытып (сіңіріп) алғандықтан, екінші адсорбциялық қабат түзілмейді.

Тұрақты температура болғанда қатты денедегі адсорбенттік бетте қозғалмалы тепе-теңдік орнайды және осы кездегі адсорбция жылдамдығы (v_a) десорбция жылдамдығына (v_g) теңеледі. Мұнда барлық гетерогенді процестердегідей, адсорбция жылдамдығы бос бетке соғылатын молекула санына, яғни газдың көлемдік концентрациясы (C) мен бос бет үлесіне ($1-x$) пропорционалды:

$$v_a = K_a C (1-x) \quad (173)$$

мұндағы K_a — адсорбция жылдамдығының константасы.

Ал десорбция процесінің жылдамдығы тек активті беттерде адсорбцияланған молекулалармен жабылған беттің дәрежесіне ғана тәуелді, газ концентрациясына байланысты емес:

$$v_g = K_g x \quad (174)$$

мұндағы K_g — десорбция жылдамдығының константасы.

(174) теңдеуден адсорбциядағы беттің жабылу дәрежесі артқан сайын, адсорбент бетінен бөлініп кеткен молекула саны да артатыны аңғарылады. Адсорбция жылдамдығының константасы мен десорбция жылдамдығының константалары әр түрлі өлшемде: $K_a = C^{-1}K_g = \text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Адсорбциялық тепе-теңдік орнағанда, адсорбция жылдамдығы десорбция жылдамдығына тең болады: $v_a = v_g$. Ендеше

$$K_a C (1 - x) = K_g x \quad (175)$$

Бұл теңдеуден:

$$x = K_a C / (K_g + K_a C) \quad (176)$$

Егер осы теңдеудің сол жақ бөлігінің алымын да бөлімін де K_a -ға бөлсе:

$$x = \frac{C}{K_g / K_a + C} \quad (177)$$

Мұндағы $K_g / K_a = \text{const}$, оны B әрпімен белгілеп, x -ті Γ / Γ_∞ -мен алмастырса:

$$\Gamma / \Gamma_\infty = C / (C + B) \quad (178)$$

бұдан

$$\Gamma = \Gamma_\infty C / (C + B) \quad (179)$$

Бұл теңдеуді Ленгмюрдің адсорбция изотермалық теңдеуі дейді.