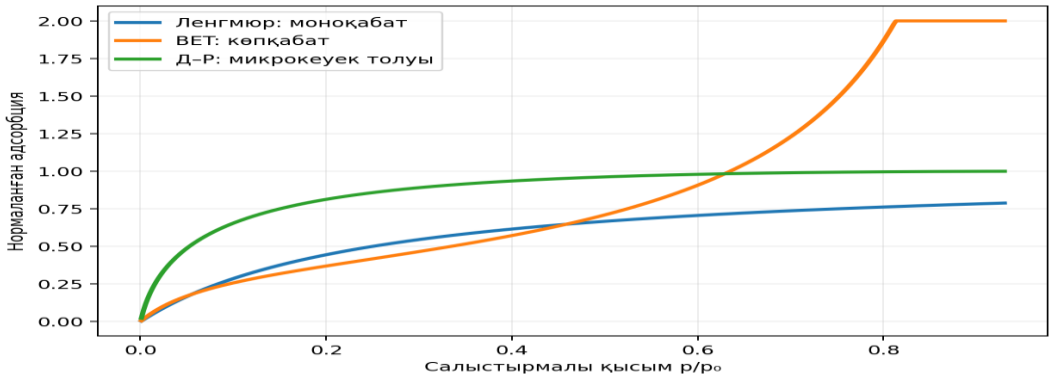
Д3. Адсорбция теориялары:

Ленгмюр, BET, Дубинин–Радушкевич изотермалары

Академиялық дәріс · 3-дәріс



Дәрістің мақсаты және мазмұны

Мақсаты

Адсорбция изотермаларының физикалық негізін түсіндіру, модельдерді қолдану шектерін анықтау және эксперименттік деректерді интерпретациялау.

1 · Теориялық база

Адсорбция тепе-теңдігі, изотерма және негізгі айнымалылар

2 · Ленгмюр

Моноқабаттық адсорбция, сыйымдылық және аффиндік

3 · BET

Көпқабатты адсорбция және меншікті беттік аудан

4 · Д–Р

Микрокеуектер көлемі мен адсорбциялық потенциал

5 · Талдау

Үлгілік есептеулер, шектеулер, модельдерді салыстыру

Адсорбция изотермасы: анықтамасы және айнымалылар

$$q = f(p) \quad \text{немесе} \quad q = f(C) \qquad (T = \text{const})$$

Газ–қатты дене жүйесі

q — адсорбцияланған зат мөлшері (ммоль/г); p — тепе-теңдік қысым; p_0 — қаныққан бу қысымы; p/p_0 — салыстырмалы қысым.

Ерітінді–қатты дене жүйесі

q_e — тепе-теңдік адсорбция сыйымдылығы (мг/г); C_e — ерітіндідегі тепе-теңдік концентрация (мг/л).

Модельдерді таңдаудың физикалық негізі

Ленгмюр (1918)

Біртекті сайттар; бір молекулалық қабат; бір сайтта бір молекула; көршілес адсорбаттар өзара әсер етпейді.

BET (1938)

Бірінші қабаттың жылуы басқа қабаттардан өзгеше; одан кейінгі қабаттарда көпқабатты адсорбция жүреді.

Дубинин–Радушкевич

Поланьи потенциалдық теориясына негізделген микрокеуектердің көлемдік толуы; беткі қабат ұғымымен шектелмейді.

Ленгмюр теориясы: негізгі жорамалдар

- Адсорбент беті эквивалентті және бір-бірінен тәуелсіз белсенді орталықтардан тұрады.
- Әр орталыққа ең көбі бір адсорбат молекуласы орналасады.
- Адсорбция және десорбция жылдамдықтары тепе-теңдікте теңеседі.
- Беттің толу дәрежесі $\theta = q/q_m$; толық моноқабатта $\theta \to 1$.

Дереккөз: Langmuir, 1918

Ленгмюр изотермасының теңдеуі

$$q = q_m K_l p / (1 + K_l p)$$

Параметрлер

q_m — моноқабаттық максимал сыйымдылық; K_l — адсорбция аффиндігін сипаттайтын константа; p — тепе-теңдік қысым.

Шектік жағдайлар

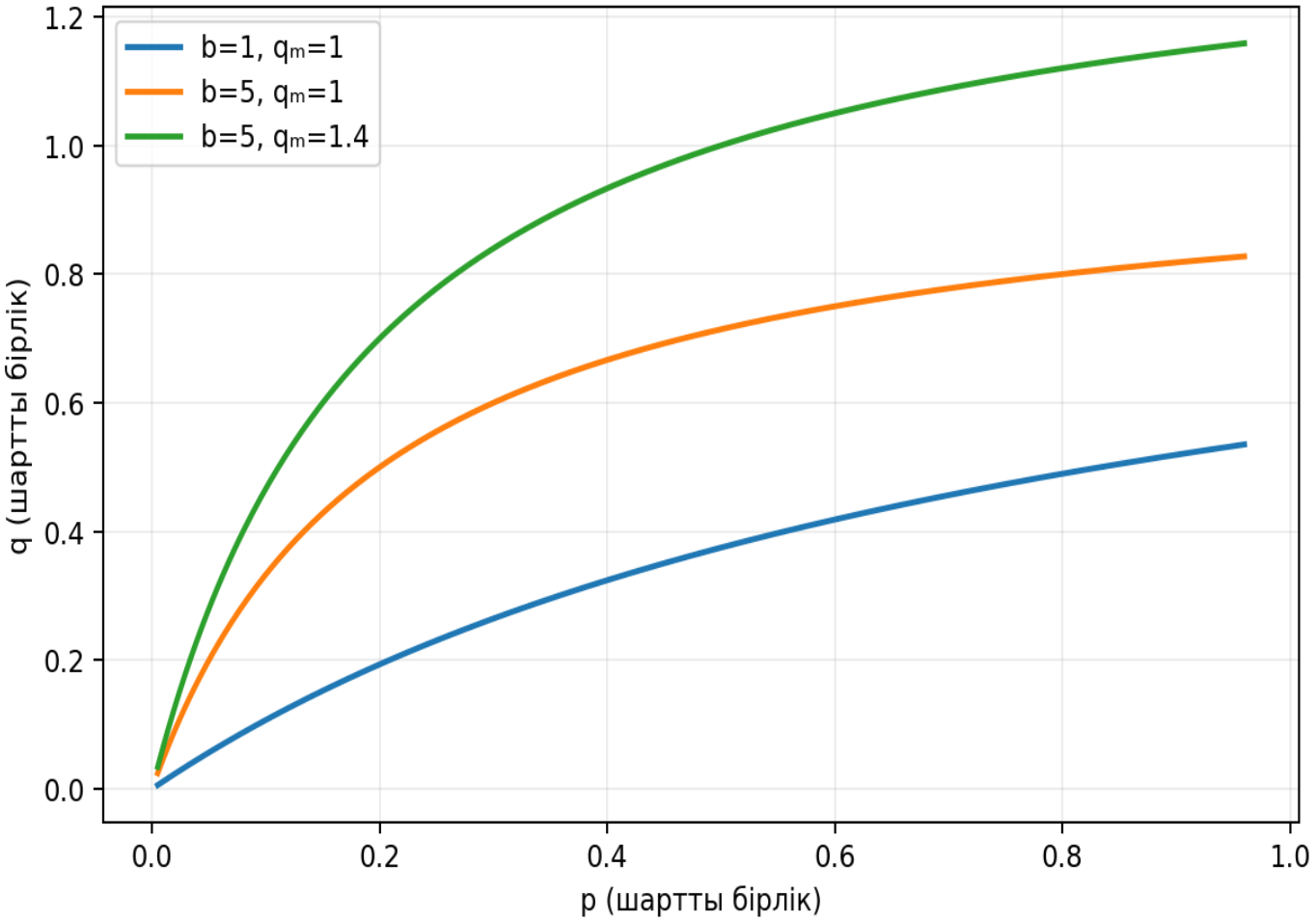
$K_l p \ll 1$: $q \approx q_m K_l p$ (Генри аймағы).

$K_l p \gg 1$: $q \to q_m$ (қанығу платосы).

Ерітінді үшін p орнына C_e қолданылады.

Дереккөз: Langmuir, 1918

Ленгмюр изотермалары: параметрлердің әсері



Графикті түсіндіру

K_l өскенде төмен қысымдағы толу артады; q_m өскенде қанығу деңгейі көтеріледі.

Қисықтар — формуладан есептелген иллюстрациялар, эксперимент емес.

Ленгмюр моделі: сызықтандыру және есептеу

$$p/q = 1/(K_l\, q_m) + p/q_m$$

Түзу теңдеуі

$y = p/q$; $x = p$

Көлбеу = $1/q_m$

Осьпен қиылысу = $1/(K_l q_m)$

Екі параметрді осыдан бағалауға болады.

Маңызды әдістемелік ескерту

Сызықтандыру өлшеу қателерінің үлестірілуін өзгертеді. Негізгі параметрлерді тікелей бейсызық регрессиямен бағалау жиі орынды.

Ленгмюр бойынша үлгілік есеп

$$q_m = 100 \text{ мг/г}; \quad K_l = 0{,}20 \text{ л/мг}; \quad C_e = 10 \text{ мг/л}$$

$$q_e = (100 \times 0{,}20 \times 10) / (1 + 0{,}20 \times 10) = 66{,}7 \text{ мг/г}$$

Түсіндірме

Бет толу дәрежесі θ = 0,667 немесе 66,7%. Бұл — оқытуға арналған шартты деректер, тәжірибелік нәтиже емес.

BET теориясы: көпқабатты адсорбция

- Бірінші қабат молекулалары адсорбентпен өзара әсерлеседі; кейінгі қабаттар өзара конденсацияға ұқсас энергиямен түзіледі.

- Көпқабатты адсорбцияның физикалық моделі моноқабат сыйымдылығын V_m бағалауға мүмкіндік береді.

- BET әдісі көбіне N_2 (77 K) немесе басқа сәйкес газдардың физикалық адсорбциясы бойынша қолданылады.

- BET беттік ауданы геометриялық ауданмен әрдайым бірдей емес, әсіресе микрокеуекті материалдар үшін.

Дереккөз: Brunauer, Emmett & Teller, 1938

BET изотермасы және сызықтық түрі

$$V = V_m\, C\, x \,/\, [(1 - x)(1 + (C - 1)x)] ; \quad x = p/p_0$$

$$x \,/\, [V(1 - x)] = 1/(V_m C) + [(C - 1)/(V_m C)]x$$

Түзудің параметрлері

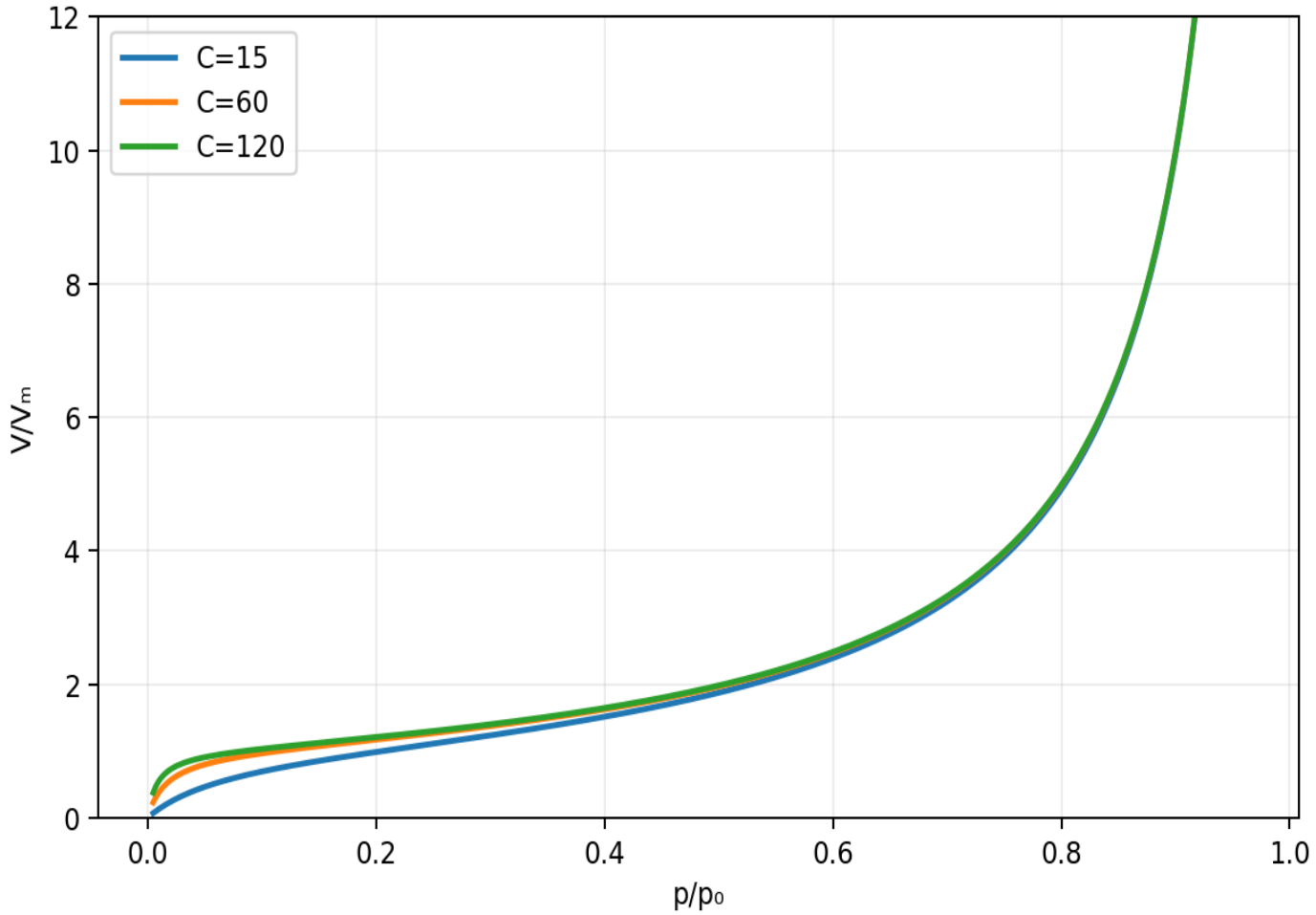
Көлбеуі s, қиылысуы i болса: $V_m = 1/(s+i)$, $C = 1+s/i$.

Физикалық мәні

V_m — моноқабат сыйымдылығы; C — бірінші және кейінгі қабаттар адсорбция энергияларының айырмасына тәуелді параметр.

Дереккөз: Brunauer et al., 1938

BET моделі: C параметрі және қысым аймағы



Әдістемелік талдау

C параметрі изотерманың төмен қысым аймағындағы түріне әсер етеді.

BET түзуінің жарамды аралығы эксперимент бойынша тексеріледі; 0,05–0,35 диапазоны әр материалға әмбебап емес.

Сызба — теориялық модель.

BET бойынша меншікті беттік ауданды есептеу

$$S^{BET} = (n_m N_a \sigma) / m$$

Мәндердің анықтамасы

n_m — моноқабаттағы адсорбат мөлшері (моль); N_a — Авогадро тұрақтысы; σ — бір молекулаға сәйкес қима ауданы (м²); m — үлгі массасы (г).

Азот үшін мысал

N_2 молекуласының жиі қолданылатын σ мәні ≈ 0,162 нм² (77 K). σ шамасы газға және бет қасиеттеріне байланысты таңдалады.

Дереккөз: Thommes et al., 2015

BET нәтижесін дұрыс бағалау: шектеулер

- BET диапазонында $V(1 - p/p_0)$ мәнінің p/p_0 өскенде артуы сияқты үйлесімділік критерийлерін тексеру қажет.

- C параметрінің физикалық мағыналылығын және моноқабат сыйымдылығының бағасын тексеру керек.

- Микрокеуектерде кеуек толуы мен көпқабатты жабылу қабаттасады; BET ауданы — операциялық көрсеткіш.

- Беттік ауданмен бірге изотерма түрін, сорбциялық газды, температураны және таңдалған диапазонды көрсету керек.

Дереккөз: Rouquerol et al., 2007; Thommes et al., 2015

Дубинин–Радушкевич (Д–Р): микрокеуек толуы

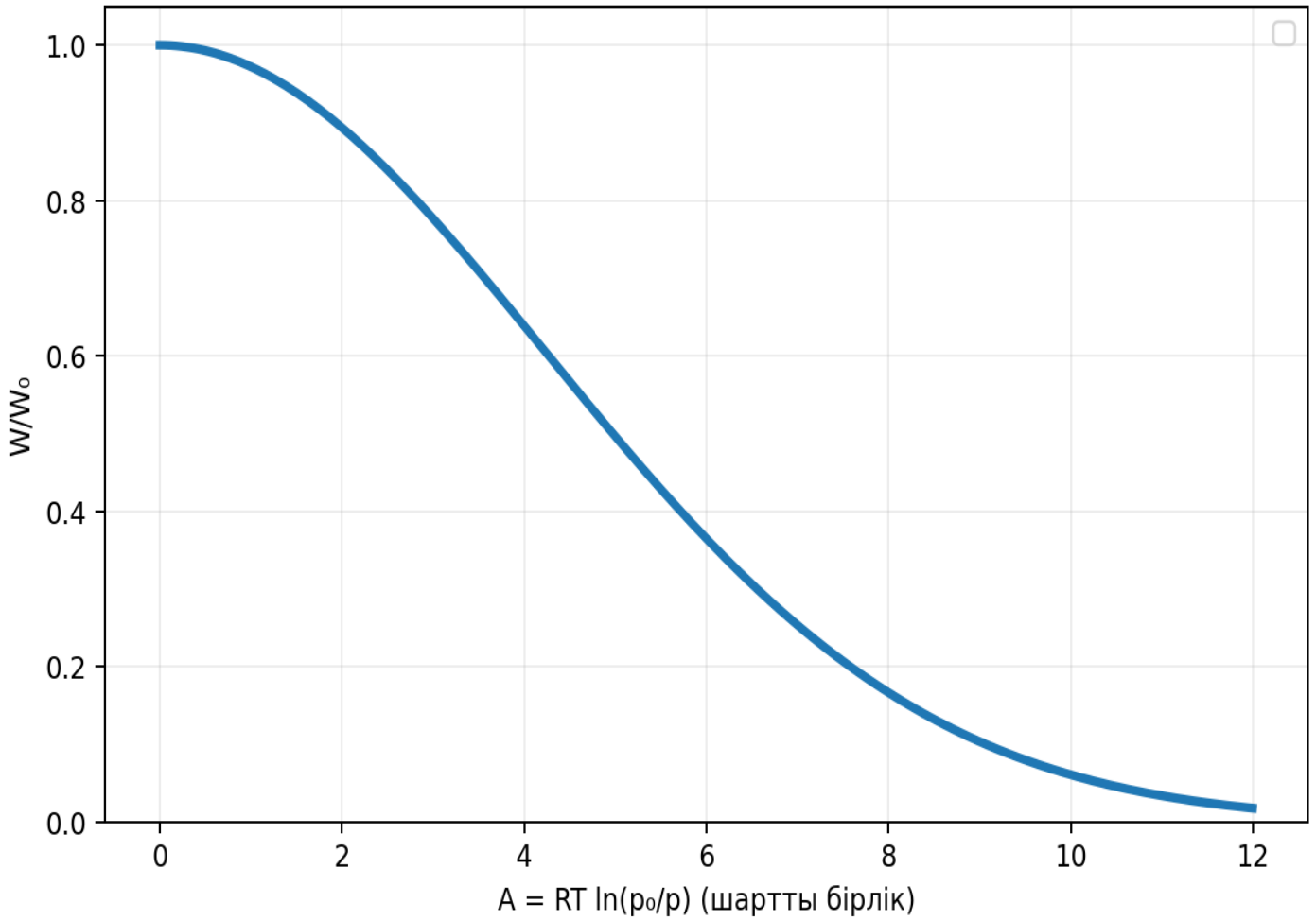
$$W = W_0 \exp[-(A/E)^2]$$

$$A = RT \ln(p_0/p)$$

Параметрлер

W — адсорбцияланған фазаның көлемі; W_0 — микрокеуектің шектік толу көлемі; A — адсорбциялық потенциал; E — сипаттамалық энергия. Бұл түр бу адсорбциясы үшін p_0 анықталатын жағдайға қатысты.

Д–Р моделі: графиктік түсіндірме



Сызықтық түрі

$\ln W = \ln W_0 - A^2/E^2$

$\ln W$ – A^2 графигінің көлбеуі $-1/E^2$, ал қиылысуы $\ln W_0$.

График модель теңдеуінен жасалған; нақты үлгі өлшемдері емес.

Д–Р және микрокеуектілік туралы маңызды ескерту

Неге Д–Р таңдалады?

Кеуек ені молекулалық өлшеммен салыстырмалы болғанда, қабырғалар потенциалдарының қабаттасуы нәтижесінде микрокеуек көлемінің толуы басым болады.

Д–Р моделі микрокеуек көлемі мен сипаттамалық энергияны бағалауға арналған.

Нені ескеру қажет?

Барлық микрокеуекті материал бір ғана Д–Р теңдеуіне толық бағынбайды. Гетерогенді бет пен кең кеуек таралуы ауытқу тудырады.

Кеуек өлшемдерінің таралуын анықтауда заманауи DFT/NLDFT/QSDFT тәсілдері жиі қолданылады.

Дереккөз: Thommes et al., 2015

Үш теорияны салыстыру

Белгісі	Ленгмюр	BET	Д–Р
Негізгі құбылыс	Моноқабат	Көпқабат	Кеуек көлемінің толуы
Басты параметр	q_m, K_l	V_m, C, S^{BET}	W_0, E
Қолданылу аймағы	Біртекті бетке жуық	Физикалық газ адсорбциясы	Микрокеуекті сорбенттер
Негізгі шектеу	Бет гетерогенділігі	Микрокеуекте интерпретация	Кеуек гетерогенділігі

Оқу зертханасы: изотерманы өңдеу алгоритмі

- 1. Үлгіні алдын ала дегазациялау және газ адсорбциясының температурасын таңдау.
- 2. q(p) немесе $V(p/p_0)$ тәжірибелік изотермасын алу және өлшем бірліктерін тексеру.
- 3. Изотерма пішіні мен кеуектілік түрін бағалап, теориялық модельді негіздеп таңдау.
- 4. Модельді сызықтық емес сәйкестендіріп, параметрлердің сенімділік интервалын және қалдықтарды талдау.
- 5. BET үшін жарамды аралық критерийлерін, Д–Р үшін микрокеуек сипаттамасының жарамдылығын тексеру.

Қорытынды және бақылау сұрақтары

Қорытынды

1. Ленгмюр — бір қабатты адсорбцияның идеалданған моделі.
2. BET — көпқабатты адсорбция арқылы операциялық беттік ауданды есептейді.
3. Д–Р — микрокеуектің көлемдік толу теориясына жатады.
4. Әр модельдің қолданылу шегін тексеру міндетті.

Бақылау сұрақтары

1. Ленгмюр моделінің жорамалдары қандай?
2. BET бойынша S есептеу үшін не қажет?
3. BET диапазоны неге әр үлгі үшін тексеріледі?
4. Д–Р моделінің W_0 және E параметрлері нені сипаттайды?

Ғылыми әдебиеттер және DOI сілтемелері

1. Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. JACS 40, 1361–1403.

https://doi.org/10.1021/ja02242a004

2. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. JACS 60, 309–319.

https://doi.org/10.1021/ja01269a023

3. Thommes, M. et al. (2015). Physisorption of gases... IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. 87, 1051–1069.

https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

4. Rouquerol, J., Llewellyn, P., Rouquerol, F. (2007). Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?

https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5