

на рассмотренных моделях, не позволяют достаточно строго интерпретировать эксперим. данные, т. к. пока не удаётся учитывать энергетич. неоднородность поверхности, связанную с разл. природой центров А. Осн. термодинамич. ур-нием, описывающим А., является ур-ние Гиббса:

$$\Gamma = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu} \right)_T,$$

где σ — поверхностное натяжение на границе раздела, μ — химический потенциал адсорбата. Ур-ние Гиббса можно использовать в качестве исходного для вывода ур-ний А. при разл. условиях. К ним, в первую очередь, относятся ур-ния и зотерм А., представляющие собой зависимость кол-ва адсорбир. вещества от давления p (или концентрации) адсорбата при пост. темп-ре.

Теория Ленгмюра позволяет вывести ур-ние одной из наиб. простых изотерм А., справедливое при строгой энергетич. однородности поверхности адсорбента, а также при отсутствии на поверхности латерального взаимодействия:

$$\theta = bp/(1 + bp),$$

где b — константа, зависящая от темп-ры и характера взаимодействия адсорбат — адсорбент. Типичный вид изотермы Ленгмюра представлен кривой I на рис. 1. При низких значениях p , когда $bp \ll 1$ и $\theta \approx bp$, изотерма Ленгмюра описывает А. в т. н. области Генри (см. Генри закон). На рис. 1 это

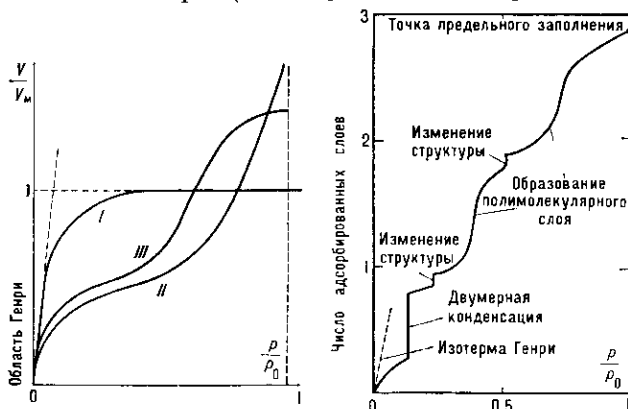


Рис. 1. Наиболее часто встречающиеся изотермы адсорбции. Рис. 2. Обобщённая изотерма адсорбции (изотерма Холси).

отражено прямолинейностью нач. участка изотермы, совпадающего с прямой пунктирной линией. Теория Ленгмюра применима к описанию монослойной физ. А. и хемосорбции, но лишь для огранич. числа систем. Узкая область применимости теории Ленгмюра объясняется, по-видимому, энергетич. неоднородностью поверхности, а также латеральным взаимодействием. Последний фактор в наиб. простом приближении можно учесть путём введения в ур-ние Ленгмюра вместо константы b константу

$$b' = b \exp(Z\omega\theta/RT),$$

где Z — координационное число центров А. на поверхности, ω — энергия латерального взаимодействия двух адсорбир. молекул.

Модель Ленгмюра имеет достаточно общий характер и служит основой для построения более развитых теорий, особенно хорошо описывающих хемосорбцию. Так, если допустить, что распределение числа центров А. по энергии носит экспоненц. характер, можно получить ур-ние изотермы Фрейндрлиха, в большей степени, чем ур-ние Ленгмюра, применимое для описания процессов не только хемосорбции, но и физ. А.: $\theta = kp^{1/n}$, где $n > 1$ и k — постоянные. Использование

экспериментально полученной линейной зависимости теплоты А. от степени заполнения поверхности при ср. значениях последней приводит к изотерме Шлыгина — Фрумкина для хемосорбции: $\theta = a \ln bp$ (a и b — константы).

Вид наиб. часто встречающихся эксперим. типов изотерм (кривые II и III на рис. 1) можно объяснить только на основе теорий, учитывающих полимолекулярность физ. А. Из них наиб. часто применяемой является теория Брунауэра — Эмметта — Теллера (БЭТ), основанная на локализованной модели А. с центрами в виде двумерных ячеек и отсутствии латерального взаимодействия. Её гл. положения — непостоянство толщины адсорбц. слоя на разных участках поверхности и равенство теплот А. теплоте конденсации адсорбата во всех слоях, начиная со второго. Ур-ние изотермы БЭТ имеет вид

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0},$$

где p_0 — давление насыщенного пара адсорбата, V — объём адсорбир. вещества, V_m — ёмкость монослоя, $C = g \exp[(Q - Q_L)/RT]$, g — статистич. множитель (обычно $g \approx 1$), Q_L — теплота конденсации адсорбата. При малых относит. давлениях $p/p_0 \ll 1$ ур-ние БЭТ переходит в ур-ние Ленгмюра $V/V_m = \theta = bp/(1 + bp)$ (где $b = c/p_0$). Существуют модификации теории, применённые к пористым адсорбентам в области капиллярной конденсации (кривая III). Теория БЭТ не учитывает латерального взаимодействия, что является её существенным недостатком, наряду с предположением о равенстве теплоты А. теплоте конденсации уже во втором слое. На основе теории БЭТ получено большое число эмпирич. ур-ний, позволяющих описать вид изотерм в нек-рых конкретных адсорбц. системах, но не являющихся универсальными.

В потенц. теории А. (т. н. теория Поляни) полагают, что А. протекает под действием не зависящего от темп-ры потенциала $\epsilon(r)$, численно равного работе, совершаемой адсорбц. силами при переносе молекулы адсорбата из газовой фазы в данную точку, находящуюся на расстоянии r от поверхности адсорбента; при этом свободная энергия адсорбата увеличивается за счёт сжатия последнего и $\epsilon(r) = \int_p^{p_r} V dp$. На основании потенц. модели можно для каждой адсорбц. системы построить характеристическую кривую $\epsilon = \epsilon(V/V_m)$ [в полимолекулярной области $\epsilon = \epsilon(\theta)$] и характеристическая кривая может описывать энергетич. неоднородность поверхности; с её помощью можно рассчитывать изотермы А. при разл. темп-рах, а также по изотерме А. одного адсорбата рассчитать изотерму А. для другого.

В теории, основанной на модели двумерной фазы, вводят ур-ния состояния двумерного газа, аналогичные соответствующим ур-ниям состояния газа в трёхмерном пространстве, напр. ур-ние состояния типа ур-ния Менделеева — Клапейрона: $\eta S = nRT$, где η — давление в двумерном слое, S — площадь поверхности, занятой адсорбатом, n — число молей адсорбир. вещества. На практике используют обычно одно из ур-ний состояния реального газа и с его помощью выводят ур-ния, описывающие изотермы, аналогичные изотерме I на рис. 1. Кроме того, теория А. на основе модели двумерной фазы находится в определ. соответствии с потенц. моделью, если ф-ция $\epsilon(r)$ имеет вид прямоуг. потенц. ямы.

Плавная форма изотерм А., по-видимому, является следствием энергетич. неоднородности поверхности. В то же время адсорбаты и их комплексы с адсорбентами могут претерпевать на поверхности фазовые переходы, проявляющиеся лишь в условиях строгой энергетич. однородности поверхности в форме ступенек и изломов на эксперим. изотермах. Обобщённая (модельная) изотерма Холси (рис. 2) отражает разл.