

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

О ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ ИЗОТЕРМЕ АДОРБЦИИ

М. Темкин

В статье Е. Н. Гапона «Влияние растворителя на адсорбцию растворенного вещества» [1] содержатся критические замечания, относящиеся к данному автором [2] анализу логарифмической изотермы адсорбции, согласно которой количество адсорбированного газа зависит линейно от логарифма его давления. Поскольку эти замечания, по видимому, обусловлены смещением понятий, представляется целесообразным вновь пояснить смысл обсуждаемых величин*.

Предполагается, что адсорбция происходит на неоднородной поверхности, причем можно пренебречь взаимодействием адсорбированных молекул. Поверхность состоит из определенного числа мест, способных адсорбировать по одной молекуле газа. Каждое место характеризуется тем количеством тепла ϵ , которое выделяется, когда на нем адсорбируется молекула. Теплота адсорбции на данном месте ϵ определяет величину адсорбционного коэффициента a для этого места;

$$a = Be^{\frac{\epsilon}{kT}}; \quad (1)$$

здесь k — постоянная Больцмана, T — температура и B — мало зависящая от T величина, приблизительно одинаковая для всех мест.

Пронумеруем мысленно места поверхности в порядке убывания a (или ϵ), отношение номера места к общему числу мест обозначим через s . Характер неоднородности поверхности определяется видом зависимости a или ϵ от s .

Функция $\epsilon(s)$ недоступна прямому опытному определению. Если бы адсорбирующиеся молекулы занимали места на поверхности строго в порядке их номеров, т. е. место с данным значением ϵ заполнялось лишь после того, как все места с большими значениями ϵ полностью заняты, то, измеряя тепловой эффект, мы получили бы функцию $\epsilon(s)$, как производную от количества выделившегося тепла по числу адсорбированных молекул. Именно так происходит адсорбция паров согласно теории Поляни. Однако, согласно картине адсорбции Лангмюра, лежащей в основе излагаемой трактовки, вероятность для данного места быть занятым при равновесном давлении p равна $\frac{ap}{1+ap}$, т. е. ни для одного места поверхности не равна в точности ни 1, ни 0, а лежит

между ними. Поэтому, когда на поверхности со степенью заполнения θ дополнительно адсорбируется небольшое количество газа, то адсорбирующиеся молекулы попадают на разные места поверхности; соответствующий тепловой эффект, отнесенный к одной молекуле, т. е. дифференциальная теплота адсорбции Q , является некоторой функцией θ , причем функции $Q(\theta)$ и $\epsilon(s)$, вообще говоря, различны по форме.

В изложении Е. Н. Гапона величина Q отсутствует и замена величиной ϵ . Источником этого, по видимому, явилось то обстоятельство, что для логарифмической изотермы вид зависимостей $Q(\theta)$ и $\epsilon(s)$ совпадает. Однако, во-первых, это не дает возможности поставить знак равенства между величинами Q и ϵ , так как они являются функциями различных аргументов; во-вторых, указанное совпадение не имеет места для любой изотермы адсорбции, а является особенностью логарифмической изотермы, которая требует доказательства. Соответствующее доказательство имеется в рассматриваемой Е. Н. Гапоном статье автора [2]. В ней для случая логарифмической изотермы даны уравнения

$$\epsilon = \epsilon^0 - Cs \quad (2)$$

$$Q = \epsilon^0 - C\theta, \quad (3)$$

* Затрагиваемый здесь круг вопросов более детально рассмотрен в недавней статье [3].

(ϵ^0 и C — постоянные), а также приведено термодинамическое уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = \frac{Q}{kT^2}$$

Е. Н. Гапон вместо последнего уравнения пишет

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\epsilon}{kT^2}$$

и, естественно, получает $s = \theta$, что, как он сам указывает, неверно.

Е. Н. Гапон далее предлагает новый вывод логарифмической изотермы. Он принимает, что дифференциальная теплота адсорбции зависит линейно от степени заполнения поверхности, так что

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\epsilon^0 - C\theta}{kT^2} \quad (5)$$

и интегрирует это уравнение при постоянной θ , получая

$$\ln p = -\frac{\epsilon^0}{kT} + \frac{C}{kT} \theta + i. \quad (6)$$

Поскольку интегрирование проведено при постоянной θ , постоянная интегрирования i может быть любой функцией θ .

Е. Н. Гапон упускает из вида это обстоятельство и считает доказанной линейную зависимость θ от $\ln p$, т. е. логарифмическую изотерму. Этот вывод, таким образом, основан на недосмотре.

Упомянутый выше результат $s = \theta$ Е. Н. Гапон рассматривает как доказательство приближенного характера уравнения логарифмической изотермы адсорбции

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 p. \quad (7)$$

Приближенный характер уравнения очевиден, поскольку оно дает $\theta = -\infty$ при $p = 0$ и $\theta = \infty$ при $p = \infty$. Предложенное автором уравнение изотермы адсорбции

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p}; \quad f = \ln \frac{a_0}{a_1} \quad (8)$$

где a_0 — наибольшее, a_1 — наименьшее значение a (цитируемое в статье Е. Н. Гапона), дает $\theta = 0$ при $p = 0$ и $\theta = 1$ при $p = \infty$, как это и должно быть, и в то же время, если $a_0 \gg a_1$, в определенной области значений p , а именно при $a_0 p \gg 1$ и $a_1 p \ll 1$ практически совпадает с уравнением (7). Уравнение (8) строго отвечает уравнению (2) (при условии, что величина B в уравнении (1) одинакова для всех мест). Оно является простейшим из возможных уравнений, которое, будучи совместимо с картиной адсорбции Лангмюра*, в то же время практически совпадает с логарифмической изотермой в широком интервале значений p .

Е. Н. Гапон высказывает мнение, что для случая, когда адсорбция следует логарифмической изотерме, вид функции, выражающей зависимость химического потенциала адсорбированного вещества μ от степени заполнения поверхности θ , неизвестен. Между тем, поскольку химический потенциал газа μ_g связан с его давлением уравнением

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln p \quad (9)$$

(R — газовая постоянная), а при равновесии $\mu = \mu_g$, переход от любого уравнения изотермы адсорбции к соответствующему уравнению для μ , как функции адсорбированного количества, не представляет никаких трудностей; в частности для логарифмической изотермы получаем линейную зависимость μ от θ . Неучет этих простых соотношений приводит к тому, что Е. Н. Гапон, в той части работы, где прини-

* Нетрудно убедиться, раскрывая неопределенность по обычному правилу, что, при $a_0 = a_1$ уравнение (8) переходит в изотерму Лангмюра $\theta = \frac{ap}{1 + ap}$.

мает приложимость изотермы Лангмюра, пишет для химического потенциала адсорбированного вещества

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \theta,$$

вместо правильного выражения

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{\theta}{1 - \theta}. \quad (10)$$

Вопрос об интерпретации логарифмической изотермы имеет лишь отдаленное отношение к основному предмету работы Е. Н. Гапона (влияние растворителя на адсорбцию). Результаты, к которым он приходит, формально правильны, поскольку указанная неточность в выражении для μ не влияет на выводы. Недостаток трактовки Е. Н. Гапова состоит в том, что она относится к физически нереальному случаю, так как предполагает, что растворитель совершенно не адсорбируется адсорбентом.

Поступила 15.XI.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Гапон. Журн. физ. хим. 21, 179, 1947.
2. Темкин. Журн. физ. хим. 15, 296, 1941.
3. Темкин, Левич. Журн. физ. хим. 20, 1441, 1946.