

8. Физическая адсорбция (12 баллов)

Простейшая модель обратимой физической адсорбции азота (при $T = 85\text{K}$ и $P_{N_2(\text{газ})} \sim 1 - 10$ мм.рт.ст.) рассматривает всю поверхность некоторого Материала Икс как набор равнодоступных и одинаковых площадок (адсорбционных центров) S , каждая из которых может быть занята только одной молекулой. Уравнение реакции и константа равновесия этого процесса могут быть записаны как:



где $[N_{2(\text{адс})}]$ и $[S]$ – доли занятых и свободных адсорбционных центров на поверхности, $P_{N_2(\text{газ})}$ – парциальное давление азота.

1. Выделяется или поглощается энергия в процессе физической адсорбции? Каким образом молекулы азота удерживаются на поверхности? Почему в указанных условиях используется азот, а не гелий? Какими способами можно удалить адсорбированный азот с поверхности? (2 балла)

2. Выведите зависимость степени заполнения поверхности Материала Икс (θ) от $P_{N_2(\text{газ})}$ в мм.рт.ст, если известно, что при давлениях 1,5 и 5,8 мм.рт.ст. количество азота, адсорбированного пятью граммами Материала Икс, составляет $3 \cdot 10^{-3}$ и $7 \cdot 10^{-3}$ моль, соответственно. (2 балла)

3. Рассчитайте удельную площадь поверхности Материала Икс (в $\text{м}^2/\text{г}$), если молекула азота занимает на его поверхности квадрат площадью 16 \AA^2 . (2 балла)

4. Почему определенная таким способом величина удельной площади поверхности может отличаться от реальной? (1 балл)

5. Оцените средний радиус (нм) и общую длину (м/г) пор в Материале Икс, если его истинная плотность составляет $2,95 \text{ г/см}^3$, а кажущаяся – $1,1 \text{ г/см}^3$? При расчете считать образец кубом, пронизанным цилиндрическими порами. (4 балла)

6. Где может найти применение материал с такими, как у Материала Икс, характеристиками? (1 балл)

Ответ.

1. Физическую адсорбцию можно рассматривать как взаимодействие адсорбата и адсорбционного центра на поверхности адсорбента, протекающее с понижением энтропии. Как и при образовании любой, пусть даже самой слабой, связи, такой процесс сопровождается

выделением энергии. Тепловой эффект физической адсорбции близок по величине к теплоте сжижения адсорбата.

При физической адсорбции атомы азота удерживаются на поверхности за счет сил Ван-дер-Ваальса, то есть, сил взаимодействия между диполями (постоянными и индуцированными (наведенными)).

Высокая температура способствует, благодаря увеличению энтропии, десорбции молекул газа с поверхности. Поэтому для эффективной адсорбции температура должна быть достаточно низкой, как правило, недалеко от температуры кипения. На атомы гелия будут действовать со стороны поверхности гораздо более слабые силы Ван-дер-Ваальса (температуры кипения азота и гелия составляют 77К и 4К, соответственно), поэтому для его значительной адсорбции понадобятся более низкие температуры.

Удалить адсорбированный азот можно вакуумированием Материала Икс, продуванием гелием либо нагреванием.

2. Степень заполнения поверхности, это, по определению, доля поверхности, занятая молекулами адсорбата: $[N_{2(ад)}] = \theta$. Тогда доля свободных центров: $[S] = 1 - \theta$ и

$$K = \frac{[N_{2(ад)}]}{[S] \cdot p_{N_2(ад)}} = \frac{\theta}{(1 - \theta)p_{N_2}}. \text{ Выражая } \theta, \text{ получаем уравнение адсорбции } \theta = \frac{Kp_{N_2}}{1 + Kp_{N_2}} \text{ в общем}$$

виде (данное уравнение также носит название изотерма Ленгмюра).

Степень заполнения поверхности можно также определить как: $\theta = \frac{n_{(N_2)}}{n_{m(N_2)}}$, где $n_{(N_2)}$ - количество (в моль) адсорбированного азота, $n_{m(N_2)}$ - предельное количество (в моль) азота, которое может адсорбироваться на поверхности образца на поверхности образца при $\theta = 1$.

Тогда количество адсорбированного азота можно записать как $n_{N_2} = n_{m(N_2)} \frac{Kp_{N_2}}{1 + Kp_{N_2}}$.

Подставляя в данное уравнение значения, приведенные в условии, получаем систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} n_1 = n_m \frac{Kp_1}{1 + Kp_1} \\ n_2 = n_m \frac{Kp_2}{1 + Kp_2} \end{cases}, \text{ решая которую, получаем } K = \frac{n_2 p_1 - n_1 p_2}{p_1 p_2 (n_1 - n_2)} = \frac{(7 \cdot 1,5 - 3 \cdot 5,8) \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 5,8 \cdot (3 - 7) \cdot 10^{-3}} = 0,198.$$

$$\text{То есть, } \theta = \frac{0,198 p_{N_2}}{1 + 0,198 p_{N_2}}.$$

Находим предельное количество азота $n_{m(N_2)}$, которое может быть адсорбировано на поверхности 5 г Материала Икс:

$$n_{m(N_2)} = \frac{n_{N_2}}{\theta} = n_{N_2} \frac{1 + Kp_{N_2}}{Kp_{N_2}} = 3 \cdot 10^{-3} \frac{1 + 0,198 \cdot 1,5}{0,198 \cdot 1,5} = 0,013 \text{ (моль)}.$$

3. Удельная площадь поверхности – это общая площадь поверхности материала, отнесенная к его массе: $S_{\text{оа}} = S/m$.

$$\text{То есть, } S_{\text{оа}} = S'_{N_2} \cdot n_{m(N_2)} \cdot N_a / m = 16 \cdot 10^{-20} \cdot 0,013 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} / 5 = 250,5 \text{ м}^2/\text{г}.$$

4. Реальная площадь поверхности может отличаться от рассчитанной исходя из модели обратимой физической адсорбции азота, если нарушаются допущения, сделанные в рамках данной модели:

- не вся поверхность адсорбента доступна для адсорбции (в материале присутствуют узкие по сравнению с размерами адсорбата и/или закрытые поры);
- нельзя пренебречь химическим взаимодействием адсорбата и поверхности адсорбента;
- центры адсорбции неравнозначны (например, поверхность адсорбента неоднородна);
- на одном адсорбционном центре может разместиться больше одной молекулы адсорбата (полимолекулярная адсорбция, адсорбция в несколько слоев).

5. Суммарный объем Материала Икс составляет $V_{\text{оа}} + V_i = \frac{m}{\rho_2}$, где $V_{\text{оа}} = \frac{m}{\rho_1}$ – объем

твердого вещества, а $V_i = l_i \pi r_{\text{нб}}^2$ – суммарный объем пор в нем. Здесь: l_i – суммарная длина всех цилиндрических пор, $r_{\text{нб}}$ – их средний радиус.

В свою очередь, удельная площадь поверхности всех пор в Материале Икс составляет

$$S_{i(\text{оа})} = \frac{2\pi l_i r_{\text{нб}}}{m} = S_{\text{оа}} - 6a^2 \approx S_{\text{оа}} \quad (a - \text{длина ребра куба из Материала Икс}), \text{ поскольку площадью}$$

внешней поверхности образца Материала Икс можно пренебречь по сравнению с общей площадью поверхности пор ($6a^2 = 6\sqrt[3]{(5/1,1 \cdot 10^6)^2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$).

Таким образом, мы получаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$l_i \pi r_{\text{нб}}^2 = m \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \text{ и } \frac{2\pi l_i r_{\text{нб}}}{m} = S_{\text{оа}}. \text{ Выразим из второго уравнения произведение } l_i r_{\text{нб}} = \frac{S_{\text{оа}} m}{2\pi} \text{ и}$$

подставим его в первое: $\frac{S_{\text{оа}} m}{2\pi} \pi r_{\text{нб}} = m \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_1 \rho_2}$. Тогда средний радиус пор в материале Икс

$$\text{равен } r_{\text{нб}} = \frac{2(\rho_1 - \rho_2)}{S_{\text{оа}} \rho_1 \rho_2} = \frac{2(2,95 - 1,1)}{250,5 \cdot 2,95 \cdot 1,1 \cdot 10^6} = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 4,6 \text{ нм}.$$

Следовательно, удельная общая длина пор в Материале Икс составляет:

$$\frac{l_i}{m} = \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\pi \rho_1 \rho_2 r_{\text{нб}}^2} = \frac{(2,95 - 1,1)}{3,14 \cdot 2,95 \cdot 1,1 \cdot 10^6 \cdot (4,6 \cdot 10^{-9})^2} = 8,6 \cdot 10^9 \text{ м/г}.$$

6. Материал Икс имеет большую удельную площадь поверхности и развитую систему пор нанометрового размера. Такие материалы могут найти применение для очистки и разделения газов, в качестве носителей катализаторов и хроматографических колонок, а также в качестве медицинских адсорбентов. Если все поры имеют одинаковый размер, то такой материал может быть использован в качестве молекулярного сита, как, например, цеолиты.