

Дәріс. 5. Полимолекулалық адсорбция БЭТ теориясы.

Дәрістің мақсаты: катализдегі ең маңызды теория полимолекулалық адсорбция БЭТ әдісінің мәнін түсіну және осы теория арқылы тасымалдағыштар мен катализатордың меншікті беттік ауданын есептеуді үйрену.

Эксперименттік техниканың дамуы табиғаты әртүрлі адсорбенттерді зерттеуге және қысымдардың кең аралығында адсорбция изотермаларын алуға мүмкіндік туғызды. Алынған әртүрлі изотермалардың бір теңдеу арқылы сандық сипаттамасы Брунауэр, Эммет және Теллер (БЭТ) еңбектерінде келтірілді. БЭТ теориясы практикада адсорбцияланған заттың мөлшері мен адсорбенттің меншікті бетін анықтау үшін қолданылады. Теорияның негізгі қағидалары:

1. Адсорбция көп қабатты;
2. Адсорбаттың бірінші қабаты адсорбат пен адсорбент арасындағы ван-дер-ваальс күштерінің әсерінен түзіледі. Кейінгі қабаттар – кинетикалық энергиясы Q_L шамасынан аз бу молекулаларының конденсация нәтижесінде түзіледі;

3. Бірінші қабат толық түзілмесе де, кейінгі қабаттар құрыла береді.

Мұндай күрделі құрылымды адсорбциялық қабыршықтың әр қабаты үшін сорбция-десорбция тепе-теңдігін қарастырып, адсорбцияланған заттың жалпы көлеміне көшіп адсорбцияның изотермасы шығарылды:

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p) \left[1 + (c - 1) \frac{p}{p_0} \right]}$$

мұндағы $c \approx \exp[(q_a)/RT]$, q_a – адсорбция жылулығы.

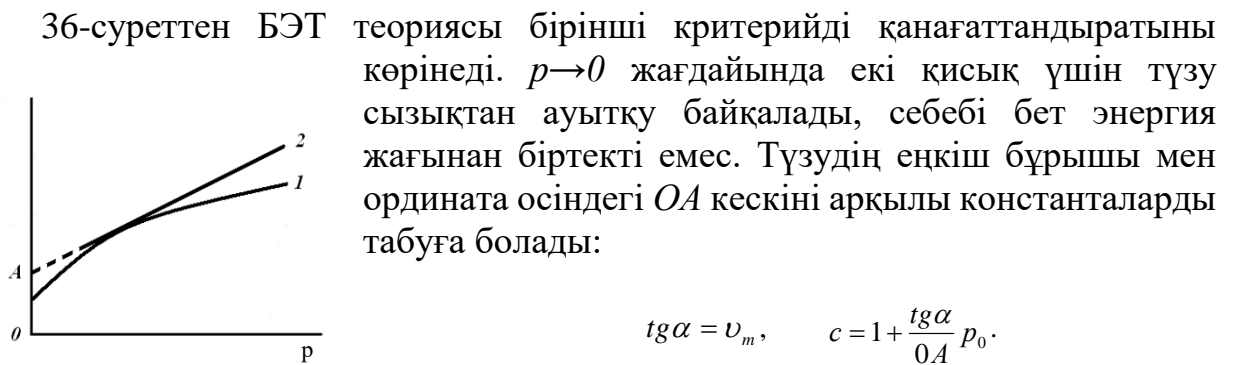
Бұл адсорбция теңдеуінде, Ленгмюр теңдеуіндегідей екі белгісіз константа бар.

БЭТ теңдеуін үш критерий бойынша тексеру үшін теңдеуді сызықты күйге келтірейік.

$$\frac{p}{v} \cdot \frac{p_0}{p_0 - p} = \frac{p_0}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} p.$$

$$\frac{p}{v} \cdot \frac{p_0}{p_0 - p} = f(p) \quad \text{координаталарына келтірілген тәжірибелік мәліметтер әртүрлі}$$

изотермалар үшін түзу сызық береді (36-сурет). Суретте Ленгмюр координаталарындағы түзу де келтірілген.



36-сурет. Ленгмюр (1) және БЭТ (2) изотермаларын түзуге айналдыру

36-суреттен БЭТ теориясы бірінші критерийді қанағаттандыратыны көрінеді. $p \rightarrow 0$ жағдайында екі қисық үшін түзу сызықтан ауытқу байқалады, себебі бет энергия жағынан біртекті емес. Түзудің еңкіш бұрышы мен ордината осіндегі OA кескіні арқылы константаларды табуға болады:

$$\operatorname{tg} \alpha = v_m, \quad c = 1 + \frac{\operatorname{tg} \alpha}{0A} p_0.$$

Екінші критерийді тексеру үшін эксперименттік нәтижелер арқылы табылған v_m , c мәндерін басқа тәуелсіз тәсілмен есептелген мәндерге сәйкестендіру керек. Тығыз моноқабат үшін

$$v_m = 22400 s_0 \beta / NA_0$$

мұндағы β – молекулалардың орналасуын ескеретін геометриялық фактор. Осы теңдеу арқылы есептелген тұрақты шамалар эксперименттік шамаларға толығымен сәйкес келді.

Бұл теория үшінші критерийді де қанағаттандырады, себебі әртүрлі температурада анықталған v_m мәндері бір-біріне жақын болды.

БЭТ теориясының тағы бір артықшылығы: изотермалардың барлық түрін жақсы түсіндіреді.

БЭТ теориясы әртүрлі изотермаларды қалай сипаттайтынын қарастырайық. Аз қысымдарда $p/p_0 \ll 1$, БЭТ изотермасының теңдеуін p_0 бөлгенде,

$$v = \frac{v_m c / p_0 p}{1 + c / p_0 p}$$

теңдеуі алынып, $c/p_0 = K$ қойсақ, толығымен Ленгмюр теңдеуіне айналады. Яғни БЭТ теңдеуі I-типтегі изотермаларды сипаттайды.

p/p_0 артуымен БЭТ теңдеуіндегі алымы өседі, егер $c > 1$ болса, бөлімі бірінші жақшаның есебінен өседі, кейін екінші жақшаның есебінен азаяды. Нәтижесінде II-типтегі S-тәрізді изотерма алынады.

Егер $c > 1$, p/p_0 артуымен теңдеу бөлімі біркелкі өседі және v шамасының артуы III-типтегі қисықтарға әкеледі.

Капиллярлы конденсация туралы түсініктерді ескере отырып, авторлар IV- және V-типтегі қисықтарды сипаттайтын үлкен де күрделі теңдеу шығарады.

Теорияның ары қарай дамуымен авторлар реалды кеуектерде моноқабаттардың саны шексіз емес екенін, яғни n санымен шектелетінін ескеріп, үш белгісіз константасы бар өрнекті табады:

$$v = \frac{v_m c x 1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1-x 1 + (c-1)x - cx^{n+1}},$$

мұндағы $x = p/p_0$. Бұл теңдеуге $n = 1$ шамасын қойсақ, тағы Ленгмюр теңдеуіне келуге болады.

БЭТ теориясының тағы бір артықшылығы: изотермалардың барлық түрін жақсы түсіндіреді.

БЭТ теориясының барлық критерийді қанағаттандыруына қарамастан кемшіліктері бар:

I. Теория беттің энергиялық біртекті емес екенін ескермейді, және барлық бет үшін $E = \text{const}$ деп қабылдайды. Осы жағдай төмен p түзу сызықтан ауытқуын түсіндіреді, яғни теорияны $p > 0,05p_0$ шарты орындалғанда қолдануға болады.

II. p үлкен мәндерінде теорияны (капиллярлы конденсацияны ескермегенде) $p/p_0 > 0,3$ жағдайында қолдануға болмайды. Яғни БЭТ теориясы $0,05 < p/p_0 < 0,3$ шартында ғана қолданылады.

III. Конденсация туралы түсініктерге негізделген БЭТ теориясы будың адсорбциясын сипаттайды, ал газдың адсорбциясын бейнелеуге қолайсыз.

IV. Теория бойынша әр қабаттың ауданы бірдей деп қабылданады. Әдетте кеуектердегі қабат санының артуымен аудан азаяды.

V. Теория бойынша, беттік қабаттағы бір молекуланың ауданы – тұрақты және беттік қабаттың агрегаттық күйінің өзгеру мүмкіндігі ескерілмейді.

Бақылау сұрақтары:

- 1) БЭТ адсорбция теориясының негізгі күйі қандай?
- 2) БЭТ адсорбция теңдеуінің негізгі артықшылықтары немен байланысты?
- 3) БЭТ адсорбция теңдеуінің каталитикалық реакцияларда қалай қолдануға болады?

Әдебиеттер:

- 1) Товбин Ю. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. – Litres, 2022.-613с.
- 2) Маматов Ж. К. исследование изотерм адсорбции в рамках полимолекулярной теории бэт и термодинамика взаимодействия полимер-растворитель //Universum: химия и биология. – 2021. – №. 10-2 (88). – С. 67-70.
- 3) Комаров В. С., Бесараб С. В. Определение удельной поверхности по адсорбции азота и сопоставление ее с геометрической поверхностью твердого тела //Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2016. – №. 1. – С. 23-26.