

## 3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 3.1. Адсорбция

Важнейшим понятием при описании явления адсорбции является среднее время жизни молекул на поверхности, или время адсорбции. Это время, в течение которого адатом находится на поверхности адсорбата.

Рассмотрим молекулу газа, приближающуюся к поверхности твердого тела. В отсутствие сил притяжения между молекулой и твердым телом время, в течение которого молекула находится вблизи поверхности, должно быть порядка периода молекулярных колебаний ( $10^{-13}$  с), а коэффициент аккомодации (прилипания) равен нулю. Тогда после соударения с поверхностью молекула сохраняет первоначальную энергию, т.е. происходит зеркальное отражение.

Если между молекулой и поверхностью действуют силы притяжения, то, согласно уравнения Френкеля, среднее время жизни молекулы на поверхности равно [4]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}}, \quad (3.1)$$

где  $\tau_0$  - время молекулярного колебания,  $Q$  - энергия взаимодействия молекулы с поверхностью, т.е. теплота адсорбции. Разумно считать, что адсорбция имеет место, если  $\tau$  достигает хотя бы нескольких периодов молекулярных колебаний.

Кроме  $Q$  и  $\tau$ , важное значение имеет концентрация молекул на поверхности  $\sigma$ . Согласно основному уравнению адсорбции,

$$\sigma = N \cdot \tau, \quad (3.2)$$

где  $N$  - число ударов молекул о единицу поверхности в единицу времени.

Простейшая форма изотермы адсорбции. Подставляя в уравнение (3.2)  $N$  из уравнения (1.1) и  $\tau$  из уравнения (3.1), получим

$$\sigma = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi\mu RT}} \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}}. \quad (3.3)$$

При адсорбции данного газа на поверхности данного адсорбента величины  $\mu$  и  $\tau_0$  постоянны, поэтому можно написать

$$\sigma = \frac{K_0 P}{\sqrt{T}} \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}}, \quad (3.4)$$

где

$$K_0 = \frac{N_A \cdot \tau_0}{\sqrt{2\pi\mu R}}.$$

Рассмотрим уравнение (3.4), считая поочередно каждую из переменных величин постоянной. Если принять, что температура постоянна, то получится простое уравнение

$$\sigma = K_1 \cdot P, \quad (3.5)$$

которое показывает, что количество адсорбированного газа прямо пропорционально давлению. При постоянной температуре процесс протекает

изотермически. Следовательно, уравнение (3.5) является уравнением изотермы адсорбции. Это простейшее уравнение для изотермы адсорбции, и оно справедливо только тогда, когда отсутствует какое-либо взаимное влияние адсорбированных молекул. Дополнительно предполагается также, что энергия адсорбции  $Q$  одинакова для всех молекул. На практике эти условия выполняются, когда число адсорбированных молекул мало.

Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Если степень покрытия поверхности мала, то имеет место взаимное влияние адсорбированных молекул. Это влияние может проявляться в том, что адсорбированные молекулы мешают поступлению других молекул из газовой фазы. Рассмотрим поверхность, на которой уже адсорбировано некоторое количество молекул. В этом случае ударяющаяся молекула может попасть не на свободный участок поверхности, а столкнуться с уже адсорбированной молекулой. Вероятность такого столкновения возрастает с ростом числа адсорбированных молекул. Можно предположить, что молекулы, ударяющиеся об адсорбированные молекулы, либо отражаются, либо связываются на столь короткое время, что практически не участвуют в адсорбции.

Такую модель адсорбции предложил в 1916 году Лэнгмюр. Из нее следует, что адсорбированный слой должен быть мономолекулярным. Лэнгмюр сделал два допущения. Во-первых, он предложил, что теплота адсорбции всех молекул, ударяющихся о свободную поверхность, одна и та же и что эта теплота не зависит от присутствия других адсорбированных молекул. Во-вторых, он принял, что каждая молекула, ударяющаяся об адсорбированную молекулу, немедленно возвращается в газовую фазу. Последнее предположение приводит к концепции о мономолекулярном слое как верхнем пределе адсорбции. Максимальная адсорбция будет иметь место при полном покрытии поверхности слоем адсорбированных молекул с двумерной плотной упаковкой, и на поверхности этого монослоя не будет происходить никакой адсорбции.

В основе вывода изотермы адсорбции Лэнгмюра лежит разделение скоростей испарения и конденсации молекул при динамическом равновесии между адсорбированной фазой и газом. Предполагается, что на поверхности имеется определенное число мест (центров) адсорбции, занимающих площадь  $S$ . Часть этой площади  $S_1$  занята адсорбированными молекулами, а другая часть  $S_0 = S - S_1$  - свободна.

Скорость испарения принимается пропорциональной  $S_1$  и записывается в виде  $K_1 S_1$ . Скорость конденсации пропорциональна свободной поверхности  $S_0$  и давлению газа  $P$ , т.е. равна  $K_2 P S_0$ .

В равновесии

$$K_1 S_1 = K_2 P S_0 = K_2 P (S - S_1). \quad (3.6)$$

Примем во внимание, что  $\frac{S_1}{S} = \theta$  - доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами. Тогда

$$\theta = bP / (1 + bP), \quad (3.7)$$

где  $b = K_2 / K_1$  - постоянная Лэнгмюра.

Примеры изотерм адсорбции Лэнгмюра для различных  $\tau$  представлены на рис. 3.1.

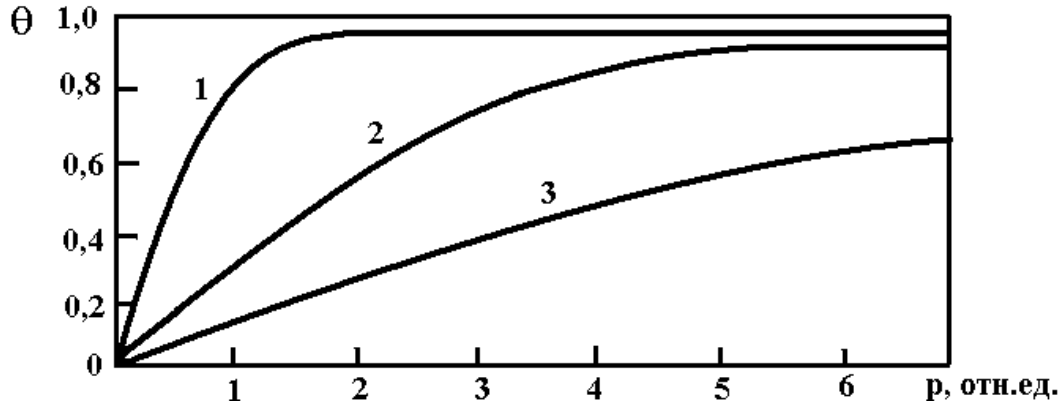


Рис. 3.1. Изотермы адсорбции Лэнгмюра для различных значений  $\tau$  ( $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$ )

Можно заменить  $\theta$  на  $v/v_m$ , где  $v_m$  - объем адсорбированного газа при монослойном заполнении,  $v$  - объем адсорбированного газа. Тогда

$$v = v_m \frac{bP}{1 + bP}. \quad (3.8)$$

При низком давлении  $v$  пропорционально  $P$ , при  $P \rightarrow \infty$ ,  $v \rightarrow v_m$ . Уравнение можно привести к линейному виду

$$P/v = 1/bv_m + P/v_m. \quad (3.9)$$

Здесь зависимость  $P/v$  от  $P$  есть прямая. По углу и отрезку, отсекаемому на оси ординат, можно найти  $v_m$  и  $b$ . Если  $\Sigma$  - удельная поверхность твердого тела, то

$$v_m = \Sigma \cdot v_0 / N_A \cdot \sigma_0, \quad (3.10)$$

где  $\sigma_0$  - площадь, приходящаяся на одну адсорбированную молекулу в монослой или величина посадочной площади;  $v_0$  - объем одного моля газа при нормальных условиях (22400 см<sup>3</sup>/моль);  $N_A$  - число Авогадро. Таким образом, при известном значении  $\sigma_0$  по величине  $v_m$  можно рассчитать удельную поверхность  $\Sigma$ .

Если адсорбируется несколько газов  $k$ -компонент, то для  $i$ -той компоненты

$$v_i = v_{mi} \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^k b_j P_j}. \quad (3.11)$$

Постоянные  $K_1$  и  $K_2$  связаны с динамическими характеристиками системы. В частности,  $K_1$  просто равна обратному времени жизни, т.е.

$$K_1 = (1/\tau_0) e^{-\frac{Q}{RT}}. \quad (3.12)$$

Величина  $K_2$  определяется из основного уравнения адсорбции, т.е.

$$K_2 = N_A \sigma_0 / (2\pi\mu RT)^{1/2}. \quad (3.13)$$

Тогда постоянная Лэнгмюра  $b$  определяется следующим образом

$$b = N_A \sigma_0 \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}} / (2\pi\mu RT)^{1/2}. \quad (3.14)$$

Изотерма полимолекулярной адсорбции. Если молекулы, ударяющиеся о слой уже адсорбированных молекул, испытывают достаточно сильное притяжение, время их пребывания на поверхности может и не быть пренебрежимо малым. В этом выполняются условия для адсорбции более чем одного слоя, т.е. для полимолекулярной адсорбции. Лэнгмюр, а также и другие авторы пытались вывести уравнение для полимолекулярной адсорбции. Однако наиболее удачная попытка сделана Брунауэром, Эмметом и Теллером в 1938 году.

Согласно сделанному ими допущению, в процессе образования слоя адсорбированные молекулы этого слоя не оказывают взаимного влияния друг на друга. Они также предположили, что энергия адсорбции первого слоя постоянна и постоянна энергия адсорбции в пределах каждого из последующих слоев.

Обратимся к выводу уравнения полимолекулярной адсорбции [4]. Обозначим через  $\theta_1$  долю поверхности, покрытую слоем толщиной в одну молекулу, а через  $\theta_2$  - долю поверхности, покрытую слоем молекул, поверх которого адсорбировались другие молекулы, образуя слой толщиной в две молекулы. Соответственно, долю поверхности, покрытую слоем толщиной в три молекулы обозначим через  $\theta_3$  и т.д. Таким образом, доля поверхности  $\theta_i$  покрыта молекулами, которые образуют слой толщиной в  $i$  молекул.

Следовательно, полное число молекул, адсорбированных на  $1 \text{ см}^2$ , равно

$$\sigma = \sigma_0 \theta_1 + 2\sigma_0 \theta_2 + 3\sigma_0 \theta_3 + \dots + i\sigma_0 \theta_i + \dots,$$

где  $\sigma_0$  - число молекул на  $1 \text{ см}^2$  в заполненном монослое. Таким образом,

$$\sigma = \sigma_0 \sum_{i=1}^{\infty} i\theta_i.$$

При равновесии все значения  $\theta_i$  постоянны. Это значит, что непокрытая часть поверхности также постоянна. Обозначим эту долю поверхности через  $\theta_0$ :

$$\theta_0 = 1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 - \dots - \theta_i - \dots = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i. \quad (3.15)$$

Следовательно, число молекул, ударяющихся о непокрытую часть поверхности ( $\theta_0$ ) и адсорбирующихся там ( $N\theta_0$ ), должно быть равно  $\nu\sigma_0\theta_1$  - числу молекул, испаряющихся с части поверхности  $\theta_1$ :

$$N\theta_0 = \nu\sigma_0\theta_1,$$

где  $N$  - число молекул, ударяющихся о  $1 \text{ см}^2$  поверхности в  $1 \text{ с}$  и  $\nu$  - коэффициент пропорциональности, имеющий размерность частоты ( $\text{с}^{-1}$ ). Аналогично доля  $\theta_1$  определяется молекулами, адсорбированными на непокрытой части поверхности ( $N\theta_0$ ), и молекулами, испаряющимися с поверхности второго слоя, соответствующего доле поверхности  $\theta_2$  (это количество равно  $\nu\sigma_0\theta_2$ ), с одной стороны, и молекулами, испаряющимися с  $\theta_1$  (количество, равное  $\nu\sigma_0\theta_1$ ) и адсорбирующимися на  $\theta_1$  (количество, равное

$N\theta_1$ ), с другой стороны. Следовательно,

$$N\theta_0 + v_1\sigma_0\theta_2 = v\sigma_0\theta_1 + N\theta_1.$$

Поскольку первые члены в обеих частях равенства равны друг другу, то

$$N\theta_1 = v_1\sigma_0\theta_2.$$

Продолжая рассуждать таким же образом, напишем

$$N\theta_{i-1} = v_{i-1}\sigma_0\theta_i.$$

Вместо постоянной  $v_i$  введем  $\tau_i = 1/v_i$ , где  $\tau_i$  время адсорбции. При этом мы получим следующую систему уравнений:

$$\sigma_0\theta_1 = N\theta_0\tau,$$

$$\sigma_0\theta_2 = N\theta_1\tau_1,$$

...

$$\sigma_0\theta_i = N\theta_{i-1}\tau_{i-1},$$

где  $\tau$  - время адсорбции молекул, непосредственно связанных с поверхностью,  $\tau_1$  - время адсорбции молекул, адсорбированных на первом слое, и т.д.

Допустим, что  $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_{i-1} = \tau_i$ .

Это означает, что время адсорбции молекулы, расположенной поверх другой адсорбированной молекулы такого же типа, не зависит от числа слоев. Такое допущение вполне оправдано, поскольку силы взаимного притяжения приблизительно одинаковы.

Написанная выше система уравнений может быть упрощена:

$$\theta_2 = x\theta_1,$$

$$\theta_3 = x\theta_2 = x^2\theta_1,$$

...

$$\theta_i = x^{i-1}\theta_1,$$

где  $x = \frac{N\tau_1}{\sigma_0}$ .

Кроме того,

$$\theta_1 = \frac{N\tau}{\sigma_0}\theta_0 = \frac{x\tau}{\tau_1}\theta_0,$$

$$\theta_i = x^i \frac{\tau}{\tau_1}\theta_0.$$

Для полного числа адсорбированных молекул можно написать выражение

$$\sigma = \sigma_0 \sum_{i=1}^{\infty} i\theta_i = \sigma_0 \frac{\tau}{\tau_1}\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i.$$

Входящая в него величина  $\theta_0$  определяется следующим уравнением, согласно (3.15),

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i = 1 - \frac{\tau}{\tau_1}\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} x^i,$$

отсюда

$$\theta_0 = \left(1 + \frac{\tau}{\tau_1} \sum_{i=1}^{\infty} x^i\right)^{-1}.$$

Подставив это выражение в уравнение для  $\sigma$  и обозначив  $\frac{\tau}{\tau_1}$  через  $k$ , получим

$$\sigma = \frac{\sigma_0 k \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{1 + k \sum_{i=1}^{\infty} x^i}.$$

Сумма в числителе равна

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = \frac{x}{(1-x)^2}.$$

Сумма в знаменателе равна

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)}.$$

Подставив эти выражения в уравнение для  $\sigma$ , получим

$$\sigma = \frac{k\sigma_0 x}{(1-x)(1-x+kx)}. \quad (3.16)$$

Обращаясь к выражению для  $x$ , мы видим, что  $x$  безразмерно.

Так как  $N$  пропорционально давлению  $p$

$$N = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi\mu RT}} = \beta p,$$

можно написать

$$x = \frac{\beta\tau_1}{\sigma_0} p.$$

Величина  $\sigma_0 / \beta\tau_1$  имеет размерность давления, и мы обозначим ее через  $q$

$$q = \frac{\sigma_0}{\beta\tau_1}, \quad (3.17)$$

где  $\beta = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi\mu RT}}$ ,  $x = \frac{p}{q}$ .

Если при возрастании давления достигается точка  $p = q$ , значение  $x$  становится равным единице. Это означает, что  $N_q$ , т.е. значение  $N$ , соответствующее давлению  $q$ , таково, что

$$N_q \tau_1 = \sigma_0.$$

Если адсорбция происходит на свободной поверхности, то второй, третий и последующие слои заполняются целиком, адсорбируя  $\sigma_0$  молекул на  $1 \text{ см}^2$ .

Поэтому величина  $\sigma$  становится бесконечно большой, как это можно видеть, подставив  $x = 1$  в наше выражение для  $\sigma$ .

Подставив  $x = p/q$  в уравнение (3.16), получим после преобразования

$$\sigma = \frac{kp_0\sigma_0}{(q-p) \left[ 1 + (k-1)\frac{p}{q} \right]}. \quad (3.18)$$

Это уравнение изотермы адсорбции имеет три постоянные:  $k$ ,  $q$  и  $\sigma_0$ .

Следует отметить, что величину  $\sigma_0$  можно оценить из размеров молекул

или из размеров адсорбционных «центров» поверхности в случаях «неподвижной» адсорбции. К сожалению, площадь поверхности адсорбента в большинстве случаев неизвестна, так что мы не можем оценить  $\sigma$  на основании адсорбционных данных. Экспериментально измеренное общее число адсорбированных молекул пропорционально общей величине поверхности адсорбента  $S$ .

Измеряемая величина представляет собой произведение  $\sigma S$ . Если полученные на опыте величины получены не в числах молекул, а в объемах адсорбированного газа, то мы, следуя Брунауэру, обозначим этот объем, который прямо пропорционален  $\sigma S$ , через  $V$ . Тогда уравнение (3.18) примет вид

$$V = \frac{kpV_m}{(q-p) \left[ 1 + (k-1) \frac{p}{q} \right]}, \quad (3.19)$$

где  $V_m$  - объем адсорбированного газа, когда вся поверхность адсорбента покрыта монослоем. Если постоянные  $k$ ,  $\sigma$  и  $V_m$  рассчитаны графически по экспериментальным данным, то значение  $V_m$  является прямой мерой величины поверхности адсорбента  $S$ .

Чтобы упростить уравнение и уменьшить число постоянных до одного или двух, можно последовать примеру Брунауэра, Эммета и Теллера, которые в своем выводе отождествили  $q$  с  $p_0$  - давлением насыщенных паров адсорбирующегося вещества при температуре опыта. Это допущение означает, что на графике зависимости  $V$  от  $\frac{p}{p_0}$   $V$  должно стремиться к бесконечности

при  $\frac{p}{p_0}$ , стремящемся к единице. Уравнение изотермы

$$V = \frac{kpV_m}{(p_0-p) \left[ 1 + (k-1) \frac{p}{p_0} \right]}, \quad (3.20)$$

показывает, что  $V$  стремится к бесконечности при  $p$ , стремящемся к  $p_0$ . Кривая асимптотически приближается к вертикали, проведенной через точку  $\frac{p}{p_0} = 1$ . При сделанном допущении уравнение можно записать в виде

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_mk} + \frac{k-1}{V_mk} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (3.21)$$

и график зависимости  $\frac{p}{V(p_0-p)}$  от  $\frac{p}{p_0}$  даст прямую линию.

Согласно этому упрощению, мы должны принять, как это сделали Брунауэр, Эммет и Теллер, что теплота адсорбции и вероятность испарения молекул, расположенных поверх слоя адсорбированных молекул, равны соответственно теплоте испарения и вероятности испарения молекул из той же жидкости. Учитывая это в нашем выводе, подставим в уравнение

$$k = \frac{\tau}{\tau_1} = \frac{\tau_0 e^{\frac{Q_a}{RT}}}{(\tau_0)_1 e^{\frac{Q_1}{RT}}},$$

$\tau_0 = (\tau_0)_1$  и  $Q_1 = Q_0$ , т.е. скрытую теплоту испарения адсорбирующегося вещества в жидкой фазе. Через  $Q_a$  здесь обозначена теплота адсорбции первого слоя, когда молекулы адсорбированы непосредственно на поверхности.

$$\frac{Q_a - Q_0}{RT}$$

Подстановка дает  $k = e^{-\frac{Q_a - Q_0}{RT}}$  и из отрезка, отсекаемого на оси прямой  $1/V_m k$ , и углового коэффициента  $(k-1)/V_m k$  находим постоянные  $V_m$  и  $k$ , а тем самым величину поверхности  $S$  и теплоту адсорбции первого слоя  $Q_a$ , если известна скрытая теплота испарения  $Q_0$ .

Рассмотрим подробнее выведенные уравнения. Обозначим снова  $\frac{\sigma}{\sigma_0}$

через  $\theta$  и перепишем уравнение (3.16) в виде

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \theta = \frac{kx}{(1-x)(1-x+kx)}. \quad (3.22)$$

Если в уравнении Ленгмюра величина  $\theta$  значительно меньше 1, то в случае полимолекулярной адсорбции следует иметь в виду, что значение  $\sigma$  может быть намного больше, чем  $\sigma_0$ . Поэтому теоретически  $\theta$  может принимать все значения от нуля до бесконечности. Если  $x \ll 1$ , то уравнение (3.22) принимает вид

$$\theta = \frac{kx}{1+kx}, \quad (3.23)$$

при условии, что  $k$  достаточно велико для того, чтобы  $kx$  не было бы мало по сравнению с единицей. Уравнение (3.23) представляет собой уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра. Это становится понятным, если вспомнить, что

$k = \frac{\tau}{\tau_1}$  и  $x = \frac{p}{q} = \frac{p\beta\tau_1}{\sigma_0}$ ; произведение  $kx$  равно

$$kx = \frac{\tau}{\tau_1} p \frac{\beta\tau_1}{\sigma_0} = \frac{\tau}{\sigma_0} \beta p.$$

Так как

$$\beta = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi\mu RT}},$$

то

$$kx = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi\mu RT}} \frac{\tau}{\sigma_0} p.$$

Таким образом, для небольших отношений  $p/q$  уравнение (3.22) переходит в уравнение изотермы Лэнгмюра.

Если значения  $x$  лежат между 0,5 и 1,0, а  $k$  так велико, что  $kx \gg (1-x)$ , то уравнение (3.22) можно записать в виде

$$\theta = \frac{1}{1-x}. \quad (3.24)$$

На рис. 3.2 представлена изотерма адсорбции, рассчитанная по уравнению (3.22) для некоторых конкретных значений параметров. Характерные участки показаны в разном масштабе. Следует подчеркнуть, что значения  $p$ ,  $q$ ,  $\tau$  и  $\tau_1$  или температуры не оказывают существенного влияния на форму изотермы, построенную в координатах  $\theta - \frac{P}{P_0}$ .

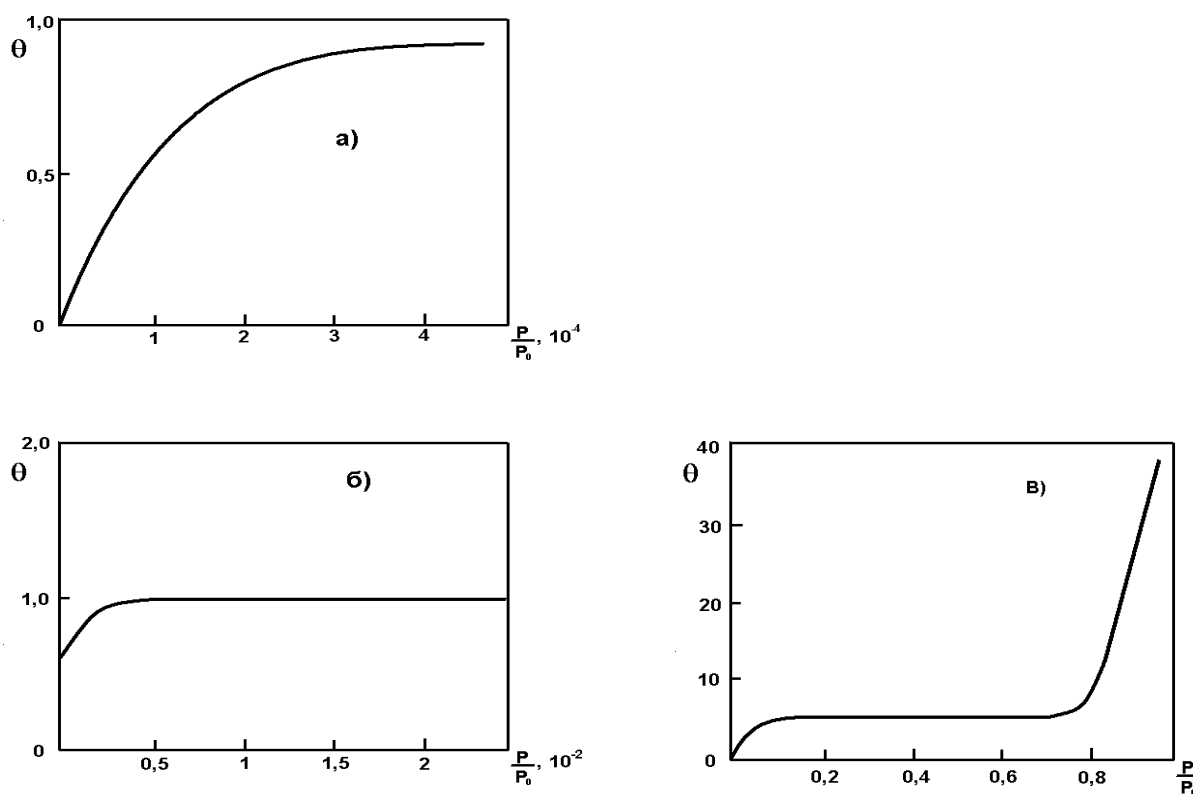


Рис. 3.2. Форма изотермы полимолекулярной адсорбции: а), б) – домнослойное покрытие, описываемое изотермой адсорбции Лэнгмюра (3.23), в) – полимолекулярная адсорбция (3.24)

Величины теплот адсорбции. Представление о соотношении теплот при физической адсорбции и хемосорбции дает диаграмма потенциальной энергии (рис.2.1). Из этой же диаграммы виден физический смысл теплоты адсорбции или десорбции как наименьшей энергии, которую необходимо сообщить адсорбированной частице, чтобы она покинула поверхность. Характерные теплоты адсорбции для некоторых инертных газов (по данным Гомера [2] для поверхности вольфрама) следующие:

$$Ar - 8,0; Kr - 24,7; Xe - 41,9 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота адсорбции при слабой хемосорбции существенно больше, чем при физической адсорбции. Если при физической адсорбции  $Q$  достигает 40 кДж/моль, то при слабой хемосорбции она достигает 200 кДж/моль и более.

Сильная хемосорбция, как отмечалось выше, наблюдается при столкновении атомов щелочных металлов с поверхностями тугоплавких

металлов в случае, когда преобладают гетерополярные связи. Теплоты адсорбции при сильной хемосорбции более 200 кДж/моль.

Экспериментальные методы исследования адсорбции. Одним из наиболее распространенных методов получения изотерм адсорбции является объемный метод, в котором адсорбирующегося газа определяется до и после приведения его в контакт с адсорбентом. Схема простейшей экспериментальной установки для измерений объемным методом представлена на рис. 3.3.

Адсорбент, обычно порошкообразный, помещают в ампулу 1, которая термостатируется при заданной температуре  $T_1$ . В установку входят манометр 2 и газовая бюретка 3. Непосредственно перед проведением измерений определяют объем ампулы 1 до трехходового крана 5. Для этого установку откачивают, кран 5 закрывают, т.е. отсоединяют ампулу с образцом от вакуумной линии, и в последнюю напускают некоторое количество неадсорбирующегося газа, например, гелия. Объем и давление газа контролируют с помощью манометра и бюретки. После этого ампулу 1 соединяют с бюреткой 3 и определяют изменение давления и объем газа. Поскольку часть объема ампулы 1 находится при температуре  $T_1$ , а часть при комнатной температуре  $T_2$ , для точного разделения объема ампулы на две части необходимо произвести два независимых измерения при различных объемах и давлениях гелия в установке.

После такой калибровки гелий откачивают и при закрытом кране 5 в установку напускают немного адсорбирующегося газа, количество которого определяется также по положению менисков ртути в манометре и в бюретке. Наконец, краном 5 ампулу 1 соединяют с бюреткой 3 и после установления равновесия измеряют давление и объем газа. Пользуясь калибровочными данными и результатами измерений, можно рассчитать количество адсорбированного газа. Установка содержит газовый термометр 4, погруженный в тот же термостат, что и ампула с образцом.

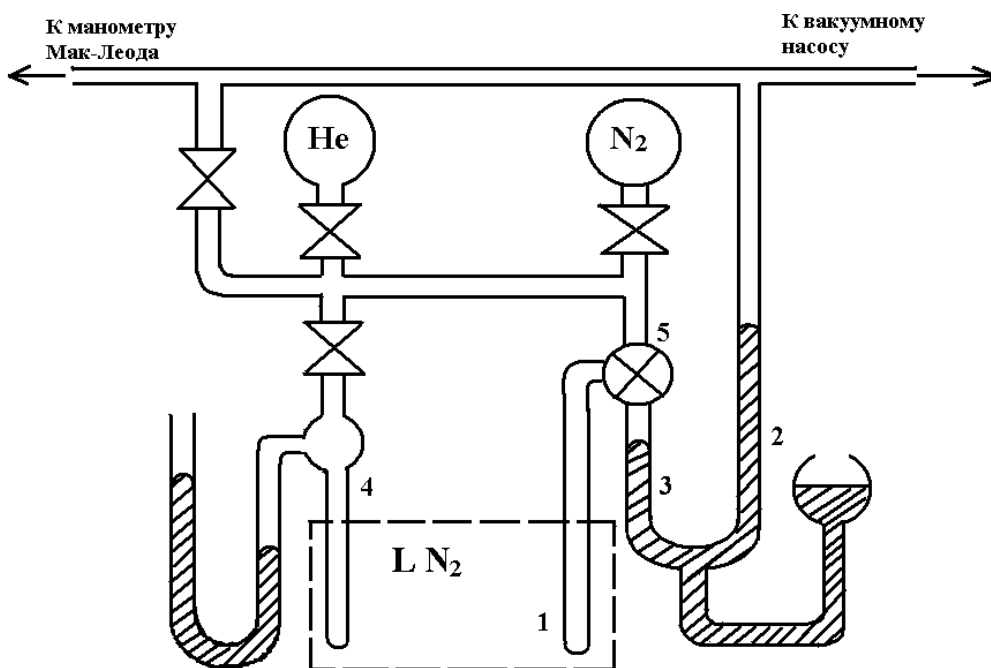


Рис.3.3. Схема экспериментальной установки для исследования адсорбции

объемным методом: 1- ампула с образцом; 2 – манометр; 3 – газовая бюретка; 4 – газовый термометр; 5 – трехходовой кран.

Широкое распространение получил весовой метод измерения величины адсорбции. Принципиальная схема установки для измерений представлена на рис. 3.4. Основным элементом такой установки является либо кварцевая спираль, либо микровесы, либо другой чувствительный датчик. Поскольку эффект взвешивания обычно мал, то измерения проводят при низкой температуре (как и в большинстве методов исследования адсорбции).

Кварцевая пружина 1 удерживает подвес 2 с образцом (как правило, с сильно развитой поверхностью). Изменение массы подвеса вследствие адсорбции газа на образце регистрируется оптическим методом с помощью зеркала 3. Перед началом измерений камера и образец очищаются путем вакуумирования при повышенной температуре, обеспечиваемой нагревателем 4. Давление исследуемого газа, напускаемого из баллона 5, контролируется с помощью манометра 6. Установка обычно снабжена измерителем температуры.

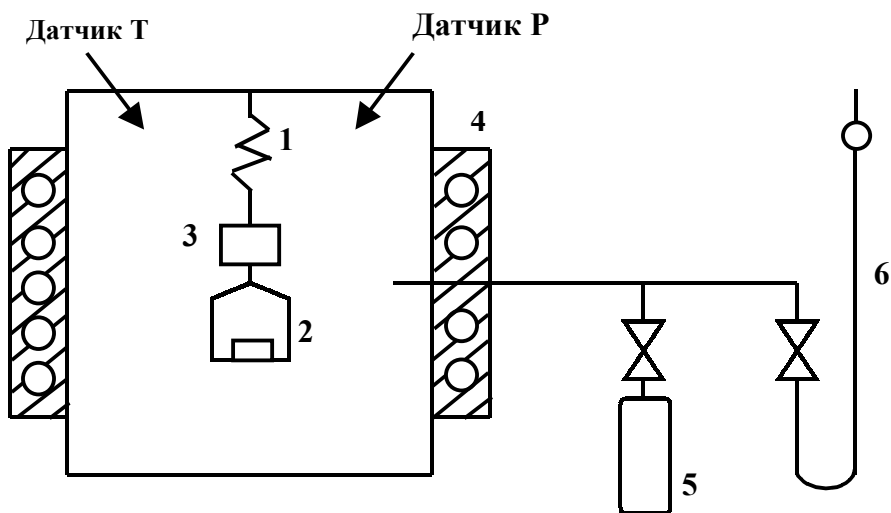


Рис.3.4. Схема экспериментальной установки для исследования адсорбции весовым методом: 1 – кварцевая пружина; 2 – подвес с образцом; 3 – зеркало; 4 – нагреватель; 5 – баллон с исследуемым газом; 6 – манометр

Одной из разновидностей весового метода является метод с применением кварцевого резонатора. В основе метода лежит использование прямой связи между относительным изменением массы кристалла кварца вследствие адсорбции газа на его поверхности и относительным изменением частоты генератора, в колебательный контур которого он включен (т.е.  $\frac{\Delta m}{m} \sim \frac{\Delta F}{F}$ ).

Важной экспериментально измеряемой величиной является теплота адсорбции. Непосредственно теплоту, выделяющуюся при приведении паров адсорбата в контакт с образцом, можно измерить с помощью калориметров. Существуют и другие методы исследования структурных и энергетических характеристик адсорбции. К ним относятся метод хроматографии, автоионной эмиссии, некоторые спектроскопические методы.