

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
Ш. ЕСЕНОВ АТЫНДАҒЫ КАСПИЙ МЕМЛЕКЕТТІК ТЕХНОЛОГИЯЛАР ЖӘНЕ  
ИНЖИНИРИНГ УНИВЕРСИТЕТІ**

**А.Ч. БУСУРМАНОВА**

**«Коллоидтық химияның есептері мен тапсырмалары»**  
(050721 - «Органикалық заттардың химиялық технологиясы»,  
050720 - «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы»,  
050112 - «Химия» мамандықтарының студенттеріне арналған  
оқу – әдістемелік құралы)

**Ақтау, 2010**

ӨӘЖ 544(075.8)  
ББК 2476 я 73  
Б 85

РЕЦЕНЗЕНТТЕР: т.ғ.д., профессор Айтқулов А.О  
х.ғ.к., доцент Төлендина А.К.  
х.ғ.к. Женисова А.Ж.

Бусурманова А.Ч. Коллоидтық химияның есептері мен тапсырмалары: Оқу – әдістемелік құрал. – Ақтау: КМТЖИУ, 2010. – 115 б.

ISBN 978-601-7276-07-2

«Коллоидтық химияның» негізгі тараулары қарастырылған. Әр тарауда негізгі теориялық мағлұматтар және есептерді шешу жолдары, сонымен бірге өз бетімен шығаруға арналған есептер мен жеке тапсырмалар берілген.

Оқу құралы барлық мамандықтың студенттеріне және оқытушыларға арналған.

ББК 2476 я 73

Баспаға Ш.Есенов атындағы Каспий мемлекеттік технологиялар және инжиниринг университетінің Оқу – әдістемелік кеңесінің шешімімен ұсынылған

ISBN 978-601-7276-07-2

© Ш. Есенов атындағы КМТЖИУ, 2010

## АЛҒЫСӨЗ

«Коллоидтық химия» курсының көптеген теориялық мәселелерін есептер шығарып, мұқият өңдеу арқылы түсінуге болады.

Коллоидтық химия халық шаруашылығының әртүрлі салалары үшін (ауыл шаруашылығы мен мал шаруашылығы, медицина, фармацевтика, тамақ өнеркәсібі, жеңіл өнеркәсіп, тұрмыстық химия, құрылыс, тау кен, түсті металлургия өндірісі, пластмассалар жасау, синтетикалық талшық өндірісі т.б.) білікті мамандар дайындау жүйесінде маңызды роль атқарады.

Коллоидтық химия курсы болашақ мамандардың жалпы химиялық дайындығын қорытындылаушы пән.

Осы уақытқа дейін бұл пәннен қазақ тілінде жазылған оқулықтар жоқ, ал оқу құралдары жеткіліксіз. Мұның өзі жоғары оқу орындарының қазақ бөлімдерінің студенттеріне бұл пәнді игерулеріне недәуір кедергісін тигізіп отыр.

Назарларыңызға ұсынылып отырған оқу құралы осы олқылықтың аз да болса орнын толтырады деп үміттенеміз.

Оқу құралында негізінен, физикалық беттік құбылыстарға, сұйық беттегі адсорбцияға қатты кеуексіз адсорбенттегі газ бен будың адсорбциясына, қатты дене – сұйықтың тепе-теңдігіне, ерітіндіден молекулалық адсорбцияға, капиллярлық құбылыстарға, кеуекті адсорбенттерге көңіл бөлінген.

Ұсынылып отырған оқу құралы студенттерге коллоидтық химияның негізгі тараулары бойынша есептерді шығарып, тапсырмаларды орындауда көмегін тигізеді деп үміттенеміз.

Оқу құралына деген әріптестер мен оқырмандардың пікірін зор ризашылықпен қабылдаймыз.

# 1 ФИЗИКАЛЫҚ БЕТТІК ҚҰБЫЛЫСТАР

Коллоидтық химия – бұл беттік құбылыстар мен дисперстік жүйелер туралы ғылым.

Беттік құбылыстар беттері өте жоғары дамыған денелер, яғни топырақ пен оның қабаттарында, мембраналарда күштірек байқалады.

Жүйеде сұйық немесе қатты фаза болған кезде фазааралық беттер болады. Бір фазадан екінші фазаға ауысу облысында осы беттер *беттік қабаттың* түрі мен құрылысын анықтайды.

Беттік қабаттың қасиеті бір жағынан сұйық және қатты фазаның құрылымымен тығыз байланысты болса, екінші жағынан өзіндік ерекшелікке ие. Жалпы беттік қабат  $F$  бет артық беттік энергияға ие:

$$F_{бет} = \sigma \cdot W,$$

мұндағы  $W$  – фазалардың бөліну бетінің ауданы (сыйымдылық факторы);  $\sigma$  – фазалар бөліну шекарасындағы компенсацияланбаған молекулалық күш өрісін сипаттайтын интенсивтілік факторы.

Егер беттік құбылыстар беттік қабаттағы артық бос энергиямен байланысты, яғни фазалар бөліну шекарасында  $\sigma$  – *беттік керілуге* ие болса, оны физикалық құбылыс деп атайды. Беттік құбылыстың бұл тобына тұрақты көлемде бос энергияның минимумына сәйкес келетін тепе-теңдік күйдегі кристалдардың өсуі кезіндегі түзілуі; коалесценция – тамшылар мен көпіршектердің бірігуі; жұғу мен жабысу және т.б. жатады.

## 1.1. « Сұйықтық – газ » тепе-теңдігі

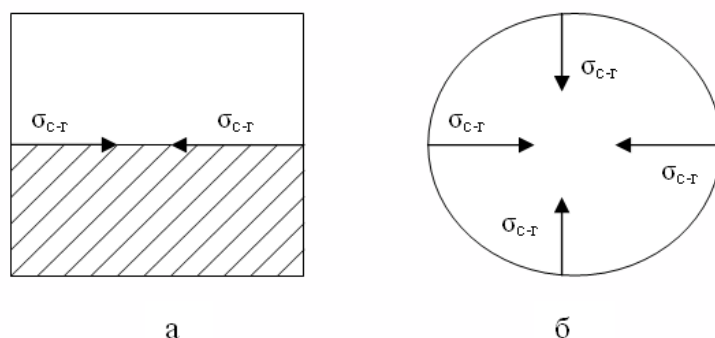
Сұйықтық молекуласына оны коршаған молекулалардың жағынан тартылыс күші әсер етеді. Егер молекула сұйықтық ішінде болып, оны беттен молекулалық әсердің сферасының радиусынан артық ара-қашықтыққа орналастырса, онда бұл күштер теңеседі. Егер молекула қалыңдығы молекулалық әсердің сферасының радиусына тең беттік қабатта болса, сұйық ішіне бағытталған нәтижелі күш пайда болады. Осыған байланысты, көлемнен молекуланы бетке бөліп алу үшін жұмыс жасау қажет болады.

Көлемді өзгеріссіз сақтап, сұйық бетінің ауданын бірлікке изотермалы және квазистатикалық арттыру үшін қажет жұмысты *беттік керілу* деп атап, оны  $\sigma$  белгісімен белгілейді. Осы анықтамаға сәйкес,  $\sigma$  шамасының өлшем бірлігі: Дж/м<sup>2</sup>.

$\sigma$  анықтамасы беттік түзілуінің меншікті жұмысы ретінде 100 жыл бұрын белгілі болған. Бірақ бұл шаманы физиктер одан бұрын да колданып, оны сұйық бетіндегі гипотетикалық жарғақты тартып тұрушы және осы жарғақтың созылуына қарсы күш ретінде анықтады (сур. 1.1)

Екі анықтаманың да өлшем бірліктері сәйкес келуі қажет. Шындығында: Дж/м<sup>2</sup> = Н·м/м<sup>2</sup> = Н/м.

Сұйық пен газдың арасындағы фазалар бөліну шекарасындағы беттік керілу көптеген факторларға тәуелді.



**Сурет 1.1. Сұйық пен газдың арасындағы бөліну шекарасындағы беттік керілудің күштік анықтамасы жөніндегі мәселеге  
а – жанынан; б – үстінен.**

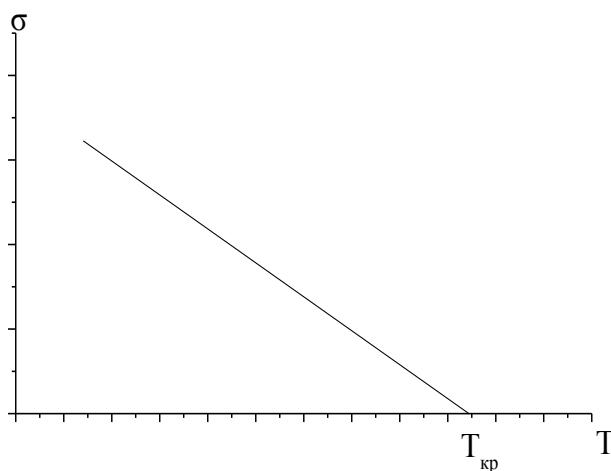
Сұйықтағы молекулааралық әрекеттесу күшті болған сайын, оның  $\sigma$  шамасы жоғары болады (кесте 1).

Кестеден көргеніміздей, полярлы сұйықтармен (анилин, су) салыстырғанда, полярсыз сұйықтарда (гелий, гексан, гептан)  $\sigma$  кіші болады. Сутектік байланысы бар сұйықтардың беттік керілу мәні үлкен болады. Сұйықтардың ішінде ең аз беттік керілуге гелий ие болса, ең үлкенге – атомдары өзара металдық байланыспен байланысқан сынап ие.

Кесте 1.1. Кейбір сұйықтардың ауамен шекарасындағы беттік керілуі

Сұйық зат	Температура, t, °C	$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>
Гелий	-270	0,24
Изопентан	20	15,06
Гексан	20	18,5
н-октан	20	21,8
Изоамил спирті	20	23,7
Ацетон	20	23,7
Хлороформ	20	27,1
н-гептил спирті	20	27,5
Толуол	20	28,5
Бензол	20	28,9
п-Цимол	20	29,8
Күкірт көміртегі	20	32,4
Олеин қышқылы	20	40,3
Анилин	20	43,3
Нитробензол	20	43,9
Бромформ	20	46,4
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	20	50,7
Су	20	72,7
Сынап	20	485,0

Температураны арттырғанда таза сұйықтың беттік керілуі шамамен тік сызықты заң бойынша төмендейді (сурет 1.2).



Сурет 1.2. Таза сұйықтар үшін  $\sigma(T)$  функциясы:  $T_{кр}$  – критикалық температура

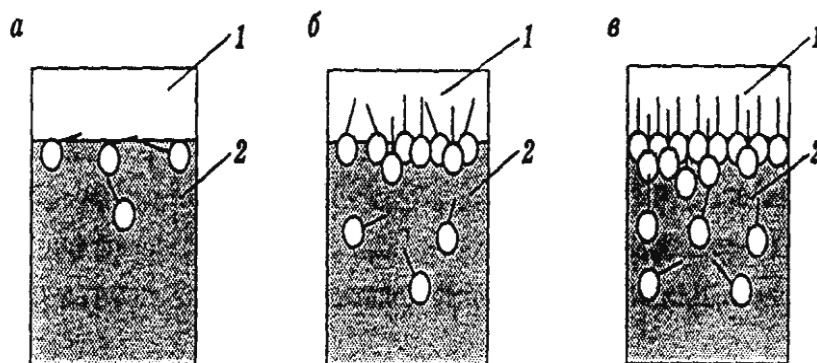
Сұйыққа қандай-да бір затты қосқан кезде, оның беттік керілуі төмендеуі, артуы немесе өзгеріссіз қалуы мүмкін.

Полярлы сұйық – газ жүйесі жағдайында беттік керілудің төмендеуіне жүйеге «дифильді» заттарды қосу арқылы жетеді.

«Дифильді» молекулада полярлы (функционалды) топпен қатар, көмірсутек радикалы да болады. Дифильді молекуланың мысалы ретінде карбон қышқылдарын, спирттерді немесе май қатарындағы аминдерді атауға болады.

Сызбанұсқа түрінде «дифильді» молекуланы дөңгелек (полярлы топ) және сызық (полярсыз радикал) белгімен бейнелейді:  $\bigcirc$ —

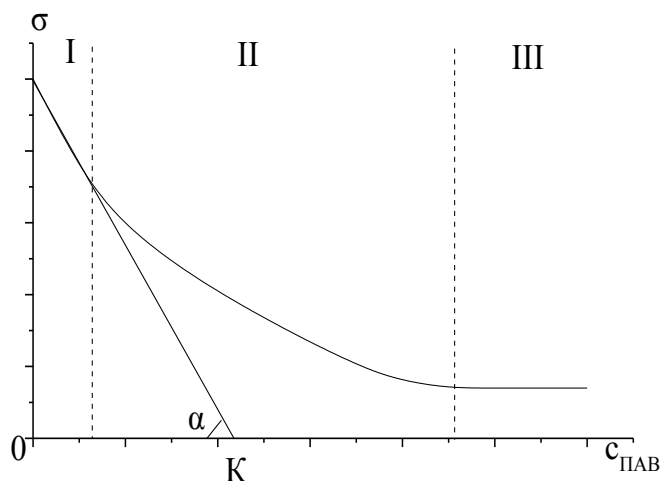
Егер «дифильді» молекуланы полярлы ортаға (мысалы, суға) салса, молекуланың полярсыз бөлігін полярлы молекула бетке ығыстырып шығарады (сурет 1.3).



Сурет 1.3. Газ (1) бен полярлы сұйық (2) шекарасындағы «дифильді» зат молекуласының беттік қабатты түзуі

Суреттен көргеніміздей, «дифильді» заттың көптеген молекуласы фазалардың бөліну бетінде орналасады. Сондықтан «дифильді» қосылыстарды беттік – активті заттар (БАЗ) деп атайды.

БАЗ концентрациясы артқан сайын, полярлы сұйықтың беті үлкен дәрежеде көмірсутек бетімен алмасады. Полярлы сұйықтардың беттік керілуі көмірсутектердің беттік керілуінен үлкен болғандықтан (кесте 1.1 қараңыз), беттік керілудің БАЗ концентрациясынан ( $c_{БАЗ}$ ) тәуелділігіндегі қисықтың төмендеуін көруге болады (сурет 1.4).



Сурет 1.4.  $\sigma(c_{БАЗ})$  функциясы

БАЗ өте аз концентрациясында (сур.1.4. I бөлігі)  $\sigma$  мен  $c_{БАЗ}$  арасында сызықты тәуелділікке ие болады.

Бұл тәуелділікті келесі теңдеумен өрнектеуге болады:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = g \cdot c_{БАЗ} \quad (1.1)$$

мұндағы  $g$  – *беттік активтік* деп аталатын пропорционалдық коэффициенті, оны мына формула бойынша анықтайды:

$$g = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial C}\right)_{C \rightarrow 0} \quad (1.2)$$

**Заттың беттік активтігі фазалар бөліну шекарасындағы беттік керілуді төмендету қабілетін сипаттайды.**

БАЗ беттік активтігін сызбанұсқа әдісімен анықтайды. Ол үшін туындыға концентрацияның әсерін ескермей, беттік керілу изотермасына А нүктесінен  $c = 0$  концентрациясының мәнінде (сур. 1.4 қараңыз), жанама (АК) жүргізеді.

Теріс туынды  $-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial C}\right)_{C \rightarrow 0}$   $\text{tg}\alpha$ -ға, яғни беттік активтік  $g$  шамасына тең.

Көптеген тәжірибелік мәліметтерді зерттеу нәтижесінде *Траубе ережесі* пайда болды: **Органикалық қосылыстардың гомологтық қатарындағы полярлы еріткіштердің гомологының көмірсутек тізбегі бір ( яғни,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  тобына) буынға ұзарғанда, беттік активтік 3-3,5 есеге артады.**

$T = \text{const}$  жағдайында БАЗ гомологтық қатарындағы екі көрші мүшесі үшін:

$$g_{n+1}/g_n = \beta_T \quad (1.3)$$

мұндағы  $n$  – БАЗ молекуласындағы  $\text{CH}_2$ - тобының саны.

$\beta_T$  константасы температура мен ортаның табиғатына да тәуелді.

Су үшін  $\beta_{293} = 3,5$ ,  $\beta_{353} = 2,7$ ; көмірсутек ортасы үшін  $\beta_{293} = 1,1 \div 1,2$ ; органикалық полярлы орта үшін  $\beta_T$  мәні су мен көмірсутек орталарының мәндерінің ортасында болады.

Гомологтық қатардың екі мүшесінің көмірсутек радикалдарының ұзындығы  $m \cdot \text{CH}_2$ -тобына өзгешеленсе, (1.3) өрнегінің орнына мына формуланы аламыз:

$$g_{n+m}/g_n = \beta_T^m \quad (1.4)$$

Осындай ұқсас тәуелділікті бірнеше беттік керілу изотермасында  $\sigma = \text{const}$  жағдайын қолданып, концентрациялар қатынасы үшін де табуға болады.

БАЗ орташа концентрациялы ерітінділері үшін (1.4 суреттің II облысын қараңыз), беттік керілу мен беттік-активті заттың концентрациясының арасындағы байланыс *Шишковскийдің эмпирикалық теңдеуімен* өрнектеледі:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \cdot \ln(1 + A \cdot C_{\text{БАЗ}}) \quad (1.5)$$

#### • Ескерту

Шишковский теңдеуі беттегі көмірсутек радикалдарының арасындағы байланысу күші аз, төмен гомологты ерітінділеріне ғана қолданылады.

Шишковский теңдеуіндегі  $B$  шамасы бірдей гомологтық қатардың мүшелері үшін тұрақты болса,  $A$  шамасы БАЗ молекуласы мен еріткіштің арасындағы байланыстың беріктілігіне тәуелді.

Шишковский теңдеуіндегі константалармен  $g$  беттік активтілік шамасы байланысты (кесте 1.2 қараңыз).

$$g = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{C \rightarrow 0} = \left( \frac{d[B \cdot \ln(1 + A \cdot C_{\text{БАЗ}})]}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} = A \cdot B_1 \quad (1.6)$$

екендігін ескерсек, Шишковский теңдеуіндегі константаларды білу арқылы,  $g$  мәнін есептеуге болады.

БАЗ үлкен концентрациясында (сур. 1.4 III облысты қараңыз) беттік қабат БАЗ молекуласымен қанығады.

Бұл жағдайда еріткіштің беті көмірсутектің бетімен толық алмасып, төмендегі тепе-теңдік орындалады:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \text{const} \quad (1.7)$$

Барлық дифильді БАЗ шын еритін және коллоидтық деп бөлінеді.

Бірінші топқа кіші көмірсутек радикалы бар, суда еритін дифильді органикалық қосылыстардың үлкен класы, мысалы төменгі спирттер, қышқылдар, аминдер, фенолдар жатады. Заттардың бұл түрі – олардың шын



ерігіштігі мен жүйенің екі толық фазаға бөлінуіне сәйкес концентрацияға дейін, ерітіндіде молекулалық-дисперстік күйде болады.

Екінші топқа өздігінен ассоциациялану өнімі – *мицелладан* тұратын, термодинамикалық тұрақты гетерогенді жүйелер түзуге қабілетті заттар жатады. Мицеллалар БАЗ молекуласының үлкен санынан тұрады. Аса концентрленбеген ерітінділерде мицеллалар шар тәрізді пішінге ие болады. Өте концентрленген ерітінділерде сфера тәрізді мицеллалар пластиналы (қабатты) түрге өзгереді. Пластиналы мицеллалар бір-бірімен жабысып, еріткіште кеңістіктік қаңқа (тор) түзілуге алып келеді.

БАЗ молекулалары бірігіп, мицелла түзілетін концентрациясы *мицелла түзілудің критикалық концентрациясы (МКК)* деп аталады. Бұл концентрацияны беттік керілу, эквиваленттік электрөткізгіштік немесе осмостық қысымның БАЗ концентрациясына тәуелділігінің қисығының сынығы бойынша анықтауға болады.

Мицелла түзілу құбылысы көмірсутек радикалы өте үлкен (көмірсутек радикалдарының саны 8-10-нан артқанда) заттарға тән.

Беттің өзінің бос энергиясын төмендетуге ұмтылуы  $\sigma$  төмендету немесе беттің өзін кішірейту арқылы жүзеге асады.

Дененің пішіні өзгерген кезде бет өздігінен кішіреюі мүмкін, бұл нақты көлемде салмақсыздық жағдайында кіші бетке ие, сфералық пішінде болуға қабілетті сұйықтарға тән.

Майысқан фазалар бөлу шекарасы жағдайында, сұйықтық пен газ арасында беттің майысу ортасына бағытталған күш – капиллярлық қысым ( $\Delta p$ ) пайда болады. Дөңес фазалар бөлу шекарасы жағдайында, бұл күштер сұйықтықтың ішіне бағытталған, сондықтан бұл сұйықтық жазық бетке қарағанда, үлкен қысымға ие болады. Жазық бетті сұйықтыққа қарағанда, ойыс бетті сұйықтыққа, аз қысым әсер етеді.

Капиллярлық қысымның болуы, жіңішке капиллярдағы сұйықтықтың көтерілуі немесе төмен түсуі, сонымен бірге капиллярлық құбылыстың себебінен болады.

Фазалардың бөлінуінің сфералық беті үшін  $\Delta p$  шамасын мына формуламен анықтайды:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r} \quad (1.8)$$

мұндағы  $r$  – қисықтың қисаю радиусы, ал цилиндрлік бет үшін

$$\Delta p = \pm \frac{\sigma}{r} \quad (1.9)$$

#### • Ескерту

«+» таңбасы оң қисаю, «-» таңбасы теріс қисаю.

• **Есеп 1.1.** Траубе ережесіне сәйкес,  $M$  қышқылының беттік активтік шамасын қолданып (кесте 1.2),  $N$  қышқылдың беттік активтік шамасын есептеңіз.

Кесте 1.2. Вариант бойынша тапсырма (Т = 298К)

№	М қышқылы	$g \cdot 10^3$ Дж·м/моль	Н қышқылы
1	Пропион $C_2H_5COOH$	0,09	н-май $C_3H_7COOH$
2	н-май $C_3H_7COOH$	0,28	н-валериан $C_4H_9COOH$
3	н-валериан $C_4H_9COOH$	0,90	н-капрон $C_5H_{11}COOH$
4	н-капрон $C_5H_{11}COOH$	2,88	н-гептан $C_6H_{13}COOH$
5	н-гептан $C_6H_{13}COOH$	9,20	н-пропион $C_2H_5COOH$
6	н-пропион $C_2H_5COOH$	0,09	н-гептан $C_6H_{13}COOH$
7	н-май $C_3H_7COOH$	0,28	н-капрон $C_5H_{11}COOH$
8	н-валериан $C_4H_9COOH$	0,90	н-пропион $C_2H_5COOH$
9	н-капрон $C_5H_{11}COOH$	2,88	н-май $C_3H_7COOH$
10	н-гептан $C_6H_{13}COOH$	9,20	н-капрон $C_5H_{11}COOH$
11	н-пропион $C_2H_5COOH$	0,09	н-валериан $C_4H_9COOH$
12	н-май $C_3H_7COOH$	0,28	н-пропион $C_2H_5COOH$
13	н-валериан $C_4H_9COOH$	0,90	н-гептан $C_6H_{13}COOH$
14	н-капрон $C_5H_{11}COOH$	2,88	н-пропион $C_2H_5COOH$
15	н-гептан $C_6H_{13}COOH$	9,20	н-май $C_3H_7COOH$
16	н-пропион $C_2H_5COOH$	0,09	н-капрон $C_5H_{11}COOH$
17	н-май $C_3H_7COOH$	0,28	н-гептан $C_6H_{13}COOH$
18	н-валериан $C_4H_9COOH$	0,90	н-май $C_3H_7COOH$
19	н-капрон $C_5H_{11}COOH$	2,88	н-валериан $C_4H_9COOH$
20	н-гептан $C_6H_{13}COOH$	9,20	н-пропион $C_2H_5COOH$

Шишковский теңдеуіндегі В тұрақтысының мәні, барлық төмен карбон қышқылдары үшін  $0,0195 \text{ Дж/м}^2$  екенін ескеріп, Шишковский теңдеуіндегі А константасын N қышқылы үшін [(1.6) қараңыз] есептеңіз.

А және В константаларын біле отырып, N қышқылының беттік керілуін  $c_1 = 0,0001 \text{ моль/л}$  және  $c_2 = 0,0005 \text{ моль/л}$  концентрациясында есептеңіз ( $\sigma(H_2O) = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ).

## 1.2. «Сұйықтық-сұйықтық» тепе-теңдігі

Сұйықтық пен газ арасындағы бөлу шекарасындағы тепе-теңдікті қарастырғанда, әдетте газ фазасының күш өрісін қарастырмайды. «Сұйықтық-сұйықтық» жүйесінде фаза ішіндегі және фазалар арасындағы молекулааралық әрекеттесулер болады.

Фаза ішіндегі атомдар мен молекулалардың тартылуын *когезия* деп атайды.

Конденсацияланған (сұйық және қатты) күйдегі заттарда молекула, атомдар және иондар арасындағы ара-қашықтық шекті аз болуы нәтижесінде үлкен когезиямен, ал газдарда өте кіші когезиямен сипатталады.

Когезиялық әрекеттесудің сандық сипаттамасы ретінде,  $A_{ког}$  когезия жұмысын қарастырады, ол бірлік ауданға ( $1 \text{ см}^2$  немесе  $1 \text{ м}^2$ ) тең денені қимасы бойынша қайтымды бөлуге жұмсалатын энергия ретінде анықталады. Денені бөлу кезінде екі бірдей бет пайда болады.

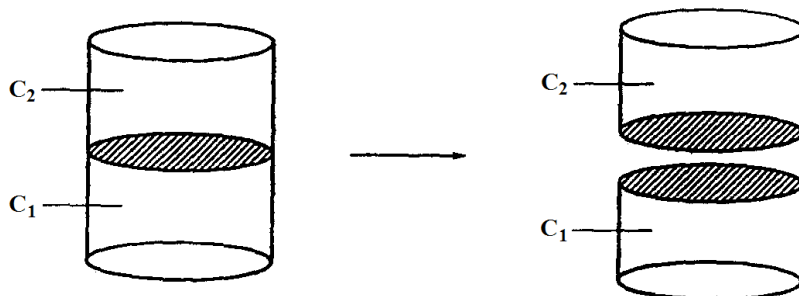
$$A_{ког} = 2\sigma_{с-с} \quad (1.10)$$

(беттік керілу анықтамасын қараңыз).

Фазалар бөлу шекарасындағы атомдар мен молекулалардың тартылуы *адгезия* (жабысу) деп аталады.

Жүйе бір-бірінде шекті еритін  $c_1$  және  $c_2$  сұйықтығынан тұрса, онда адгезиялық «тігісті» бөлуге жұмсалатын жұмысты ( $A_{адг}$  адгезия жұмысы) (сур.1.5) фазалар бөліну шекарасындағы беттік керілу шамасы арқылы, *Дюпре теңдеуі* көмегімен өрнектеуге болады.

$$A_{адг} = \sigma_{c_1-z} + \sigma_{c_2-z} - \sigma_{c-c} \quad (1.11)$$



Сурет 1.5. Адгезия жұмысының анықтамасы жөніндегі мәселеге

$\sigma_{c-c}$  фазааралық керілуді Антоновтың эмпирикалық қатынасы арқылы есептейді:

$$\sigma_{c-c} = \left| \sigma_{c_1-z}^{кан} - \sigma_{c_2-z}^{кан} \right|, \quad (1.12)$$

мұндағы теңдіктің оң бөлігіндегі беттік керілу, екі қаныққан сұйықтықтың ауамен шекарасындағы ерітіндісіне қатысты.

1.3 және 1.4 кестелерде кейбір жүйелердің 293К температурада фазааралық беттік керілу шамалары келтірілген.

Егер бір сұйықтықты басқа сұйықтықтың бетіне тамызса, онда тамшы беттің белгілі бөлігінде линза түрінде болуы мүмкін, немесе бетте жайылуы мүмкін.

Егер жайылатын сұйықтықтың когезия жұмысынан адгезия жұмысы артық болған жағдайда, жайылу процесі жүреді.

Кесте 1.3. Сұйықтық пен су арасындағы жанасу кезіндегі  $\sigma_{c-c}$  мәні

Сұйықтық	$\sigma_{c-c} \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	Сұйықтық	$\sigma_{c-c} \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$
Анилин	4,8	Бензол	35,0
Изоамил спирті	5,0	Бромформ	35,9
н-гептил спирті	7,7	Толуол	37,5
Олеин қышқылы	7,8	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	41,5
Нитробензол	25,1	Изопентан	48,3
п-цимол	32,8	Күкірт көміртегі	48,4
Хлороформ	33,8		

Кесте 1.4. Сұйықтық пен сынап арасындағы жанасу кезіндегі  $\sigma_{c-c}$  мәні

Сұйықтық	$\sigma_{c-c} \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	Сұйықтық	$\sigma_{c-c} \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$
Бензол	357	Ацетон	390
Гексан	376	Су	415
н-октан	378		

Жайылу дәрежесін сандық сипаттау үшін  $f$  - *Гаркинс бойынша жайылу коэффициенті* қолданылады:

$$f = \sigma_{c_1-c_2} - \sigma_{c_2-c_2} - \sigma_{c-c} = A_{адг} - A_{жог} \quad (1.13)$$

[(1.10) және (1.11) қараңыз].

$f$  коэффициентінің оң мәнінде сұйықтық бетте жайылады, ал теріс мәнінде жайылмайды.

Егер беттік керілуі төмен сұйықтықты беттік керілуі жоғары сұйықтыққа тамызса, ол өте тез жайылады.

Беттік керілуі жоғары сұйықтықты беттік керілуі төмен сұйықтыққа тамызса, ол бетте жайылмайды.

- **Есеп 1.2.** 1.1, 1.3, 1.4 кестелерінің мәліметтерін қолданып, (1.13) теңдеу бойынша А сұйықтығының В сұйықтығының бетінде жайылу коэффициентін әрбір вариантқа (1.5 кесте) сәйкес есептеңіз. А сұйықтығы В сұйықтығының бетінде жайылуы жөнінде қорытындылаңыз.

Кесте 1.5. Есеп варианттары (T=293 K)

Вариант №	А сұйықтығы	В сұйықтығы	Вариант №	А сұйықтығы	В сұйықтығы
1	Бензол	Су	10	Анилин	Су
2	Хлороформ	Су	11	Күкірт көміртегі	Су
3	Су	Сынап	12	Бензол	Сынап
4	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Су	13	Толуол	Су
5	Ацетон	Сынап	14	Гексан	Сынап
6	Изоамил спирті	Су	15	н-гептил спирті	Су
7	н-октан	Сынап	16	п-цимол	Су
8	Нитробензол	Су	17	Бромформ	Су
9	Изопентан	Су	18	Олеин қышқылы	Су

### 1.3. «Қатты дене - сұйықтық» және «қатты дене - газ» тепе-теңдігі

Қатты дененің беттік керілуін анықтау қиын мәселе болып табылады. Бұл жағдайда  $\sigma$  тікелей анықтау әдісі өте жуықталған мәліметті береді, сондықтан  $\sigma_{қ-с}$  және  $\sigma_{қ-г}$  шамасын жанама әдістермен анықтайды.

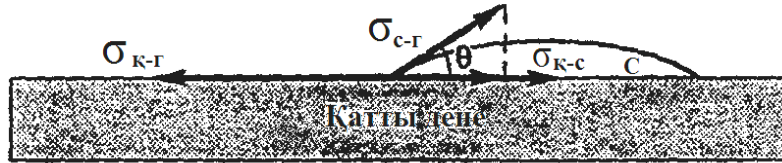
Жұзу – бұл физикалық беттік құбылыс, сұйықтық қатты денемен немесе басқа сұйықтық бір уақытта үш араласпайтын фазамен жанасуын атайды, оның бірі ауа болады.

Сұйықтықтың қатты қатты дене бетіне жұғуын қарастырайық.

Қатты дене бетіне сұйықтықтың тамшысын тамызғанда үш процесті байқауға болады:

а) сұйықтық тамшысы жойылады (*жайылу*); б) сұйықтық тамшы түрінде бетке жабысады (*жұғу*); в) сұйықтық тамшысы жиырылып, шар түзеді (*жұқпау*).

Жұғу дәрежесін сандық түрде, жұғатын сұйықпен шектелетін (сурет 1.6), фазааралық бетпен жанасуынан түзелетін  $\theta$ -шектік бұрыштың (жұғу бұрышы) косинусы шексіз шамасымен сипатталады.



Сурет 1.6. Қатты денеге сұйықтың жұғуы:  $\theta$  – жұғу бұрышы

$\sigma_{к-г}$ ,  $\sigma_{к-с}$  және  $\sigma_{с-г}$  контур бірлігіне әсер ететін үш күш әртүрлі жазықтықта жатады,  $\sigma_{с-г}$  күшінің проекциясын тапсақ:

$$\text{пр. } \sigma_{с-г} = \sigma_{с-г} \cdot \cos \theta \quad (1.14)$$

Тепе-теңдікте мына теңдік орындалады:

$$\sigma_{к-г} = \sigma_{с-г} \cdot \cos \theta + \sigma_{к-с} \quad (1.15)$$

бұл теңдіктен  $\cos \theta$  сандық мәнін өрнектейміз:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{к-г} - \sigma_{к-с}}{\sigma_{с-г}} \quad (1.16)$$

(1.15) және (1.16) қатынастар *Юнг заңының* математикалық өрнектелуі болып табылады.

(1.16) теңдеуін талдайық.

1.  $\sigma_{с-г}$  шамасы үлкен болған сайын,  $\cos \theta$  аз, ал  $\theta$  бұрышы үлкен болса, жұғу нашар болады.

2.  $\sigma_{к-г}$  үлкен және  $\sigma_{к-с}$  аз болған сайын,  $\cos \theta$  үлкен,  $\theta$  бұрышы аз болса, жұғу жақсы болады.

Жұғу мен жұқпау арасындағы шекара болып,  $90^\circ$  бұрыш табылады.

Дюпре теңдеуі (1.11) мен Юнг заңын салыстыра отырып, мына теңдеу аламыз:

$$A_{адг} = \sigma_{с-г} (1 + \cos \theta) \quad (1.17)$$

Сонымен,  $\sigma_{с-г}$  мәнін біле отырып, (1.17) формула бойынша адгезия жұмысын есептеуге болады.

Когезия жұмысы келесі формула бойынша анықталады:

$$A_{ког} = 2\sigma_{с-г} \quad (1.18)$$

(1.17) және (1.18) қатынастардан мынаны табамыз:

$$\frac{A_{адг}}{A_{ког}} = \frac{1 + \cos \theta}{2} \quad (1.19)$$

(1.19) теңдеуді талдай отырып, келесі қорытындыларды жасауға болады:

1.  $\theta = 0$  жағдайында  $\cos \theta = 1$  және  $A_{адг} = A_{ког}$ .

2.  $\theta = 90^\circ$  жағдайында  $\cos \theta = 0$  және  $A_{адг} = \frac{1}{2} A_{ког}$ .

3.  $\theta = 180^\circ$  жағдайында  $\cos\theta = -1$  және  $A_{адз} = 0$ .

Соңғы жағдай тәжірибе жүзінде орындалмайды, себебі адгезия әрқашанда болады.

Жұғуды арттыру үшін ( $\cos\theta$  арттыру), адгезия жұмысын арттыру немесе когезия жұмысын азайту қажет.

Сұйықтықтың беттік керілуі аз болған сайын, ол жоғары жұғуға ие болады. Органикалық сұйықтар  $\sigma_{с-с}$  аз шамасымен сипатталады (кесте 1.1 қараңыз), сондықтан олар табиғаты әртүрлі беттерге жұғады. Су тек қана полярлы заттарға жұғады, ал сынап көптеген денелерге нашар жұғады.

$f$  – Гаркинс бойынша жайылу коэффициентімен сипатталатын, қатты дене бетіндегі сұйық тамшысының жайылу жағдайына келсек:

$$f = A_{адз} - A_{коз} \quad (1.20)$$

[(1.13) қараңыз].

(1.20) теңдеуден жайылу теңдеуі адгезия және когезия жұмыстарының қатынасымен анықталады.

- **Есеп 1.3.** 1.1 кестенің мәліметтерін қолданып, (1.20) теңдеуі бойынша А сұйықтығының В затының бетінде жайылу коэффициентін әрбір вариантқа (1.6 кесте) сәйкес есептеңіз.  $f$  – шамасының белгісін түсіндіріңіз.

Кесте 1.6. Есеп варианттары (Т=293К)

Вариант №	А сұйықтығы	В қатты заты	$\theta$ жұғу бұрышы
1	Сынап	Тефлон	150
2	Сынап	Шыны	138
3	Су	Полипропилен	108
4	Су	Полиэтилен	96
5	Су	Графит	86
6	Су	Графон	82
7	Су	Адам терісі	80
8	Су	Пиролиттік көміртегі	72
9	Су	Алтын	66
10	Су	Платина	40
11	Су	Күміс иодиді	17
12	Су	Малахит	17
13	Су	Парафин	109
14	Су	Тефлон	103
15	Су	Поливинилфторид	98
16	Су	Политрифторэтилен	103
17	Су	Поливинилиденфторид	99
18	Бензол	Тефлон	46
19	н-октан	Тефлон	26
20	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Тефлон	85
21	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Парафин	60
22	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Тальк	53
23	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Полиэтилен	46

## 1.4. Жұғу мен адгезияға БАЗ әсері

Беттік активтік анықтамасына сәйкес, БАЗ жұғу қабілеті деп мына туындыны айтуға болады:

$$\omega = \left( \frac{d \cos \theta}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (1.21)$$

[(1.2) қараңыз].

Қатты дене – сұйықтық – газ үш фазалық жүйесі үшін, (1.21) теңдеуді қолданып, келесі формуланы жазамыз:

$$\omega = \frac{\frac{d\sigma_{\kappa-\varepsilon}}{dc} - \frac{d\sigma_{\kappa-c}}{dc} - \frac{\cos \theta d\sigma_{c-\varepsilon}}{dc}}{\sigma_{c-\varepsilon}} \quad (1.22)$$

[(1.16) қараңыз].

Бірінші жуықтаудағы қатты дене мен газ арасындағы шекарадағы беттік керілуге БАЗ әсерін ескермеуге болады. Онда келесі формуланы жазуға болады:

$$\omega = \frac{-\frac{d\sigma_{\kappa-\varepsilon}}{dc} - \frac{\cos \theta d\sigma_{c-\varepsilon}}{dc}}{\sigma_{c-\varepsilon}} \quad (1.23)$$

*Гидрофильді* материалдарға (су жақсы жұғатын) БАЗ сулы ерітіндісі жұққанда  $\frac{d\sigma_{\kappa-c}}{dc} = 0$ , сондықтан жұғу қабілеті

$$\omega = \cos \theta \left( \frac{-d\sigma_{c-\varepsilon}}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (1.24)$$

Сонымен, гидрофильді қатты дене жағдайында, БАЗ жұғу қабілеті су – ауа бөлу шекарасындағы беттік активтілікке пропорционал болады [(1.2) қараңыз].

Гидрофобты денелерге (су нашар жұғатын) сулы ерітінді жанасқан кезде, қатты дене – сұйықтық бөлу шекарасындағы беттік керілуді БАЗ өзгертеді, сондықтан  $\frac{d\sigma_{\kappa-c}}{dc} \neq 0$  болады. Бірақ бұл жағдайда да БАЗ жұғу қабілеті оның беттік активтілігіне пропорционал болады.

Көптеген төмен энергиялы беттер үшін, жұғатын сұйықтың беттік керілуін азайтқанда, шеттік бұрыштық косинусы сызықты өседі. Бұл  $\cos \theta = f(\sigma_{c-\varepsilon})$  түзуді  $\cos \theta = 1$  түзуі қиылысқанша экстраполяциялап, осы қатты беттің толық жұғуына жететін  $\sigma_{\kappa p}$  мәнін табуға мүмкіндік береді. Төмен энергиялы беттер үшін  $\sigma_{\kappa p}$  мен қатты дене – газ арасындағы шекарадағы  $\sigma_{\kappa-\varepsilon}$  беттік керілу тепе-теңдігі сақталады.

Жұғудың критикалық беттік керілуін анықтап,  $A_{адг}$  – адгезия жұмысын есептеуге болады.

$\cos \theta = f(\sigma_{c-\varepsilon})$  сызықты тәуелділігіне мынаны жазуға болады:

$$\cos \theta = 1 - b(\sigma_{c-\varepsilon} - \sigma_{\kappa p}) \quad (1.25)$$

мұндағы  $b$  - абцисса осіне  $\cos \theta = f(\sigma_{c-\varepsilon})$  түзуінің еңкею бұрышының тангенсі.

Сондықтан (1.17) және (1.25) теңдеулеріне сәйкес

$$A_{адг} = \sigma_{c-\varepsilon} (2 + b\sigma_{\kappa p}) - b\sigma_{c-\varepsilon}^2 \quad (1.26)$$

(1.26) қатынас парабола теңдеуіне сәйкес, оның жоғары басына мына теңдеу сәйкес келеді:

$$\sigma_{c-2, \max} = \frac{1}{b} + 0,5\sigma_{кр} \quad (1.27)$$

Сонымен максимал адгезия жұмысы төмендегі теңдеуге тең:

$$A_{адг, \max} = \frac{1}{b} + \sigma_{кр} + 0,25b \cdot \sigma_{кр}^2 \quad (1.28)$$

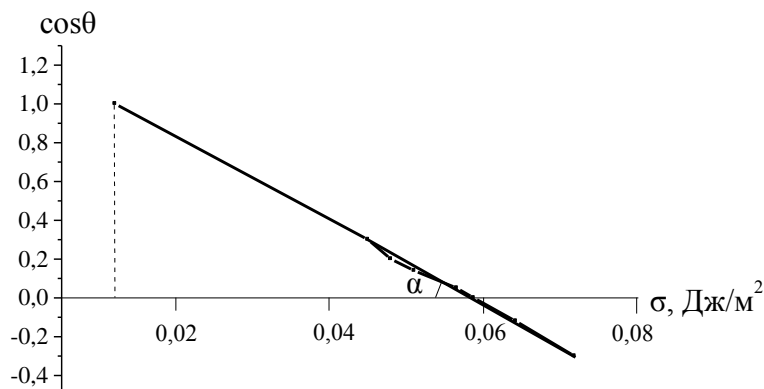
• **Есеп 1.4.** Парафин бетіне нонан қышқылының жұғуынан алынған тәжірибелік мәліметтер (кесте 1.7) негізінде  $\sigma_{кр}$ ,  $\sigma_{c-2}$  барлық мәндері үшін адгезия жұмысын, адгезия жұмысының максимал мәнін және  $\sigma_{c-2, \max}$  анықтаңыз.

Кесте 1.7. Парафинге нонан қышқылының жұғу процесі үшін  $\cos\theta = f(\sigma_{c-2})$  функциясы

$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	64,30	58,80	56,60	51,05	48,0	45,00
$\cos\theta$	-0,30	-0,12	0	0,05	0,14	0,20	0,30

*Шешуі:*

$\cos\theta$ -ның  $\sigma_{c-2}$  тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызамыз.



Сурет 1.7  $\cos\theta = f(\sigma_{c-2})$  функциясы

1.7 суреттен көргеніміздей, ізделінген  $\sigma_{кр}$  мәні  $0,012 \text{ Дж/м}^2$  тең.

$b = \text{tg } \alpha$  табамыз:

$$b = \frac{1 + 0,3}{0,07196 - 0,012} = 21,68 \text{ м}^2/\text{Дж}$$

[(1.7) кестені қараңыз].

Кесте 1.7 және сурет 1.7 мәліметтері бойынша,  $\sigma_{инв} = 0,0588 \text{ Дж/м}^2$  мәнінде жұғу инверсиясы байқалады (жұғудан жұқпауға ауысу).

(1.26) формуланы қолданып,  $\sigma_{c-2} < \sigma_{инв}$  үшін  $A_{адг}$  есептейміз:

1)  $\sigma_{c-2} = 0,045 \text{ Дж/м}^2$  үшін:

$$A_{адг} = 0,045(2 + 21,68 \cdot 0,012) - 21,68 (0,045)^2 = 0,05780 \text{ Дж/м}^2$$

2)  $\sigma_{c-2} = 0,048 \text{ Дж/м}^2$  үшін:

$$A_{адг} = 0,048(2 + 21,68 \cdot 0,012) - 21,68 (0,048)^2 = 0,05855 \text{ Дж/м}^2$$

3)  $\sigma_{c-2} = 0,05105 \text{ Дж/м}^2$  үшін:



$$A_{адз} = 0,05105(2+21,68 \cdot 0,012) - 21,68 (0,05105)^2 = 0,05887 \text{ Дж/м}^2$$

4)  $\sigma_{c-2} = 0,0566 \text{ Дж/м}^2$  үшін:

$$A_{адз} = 0,0566(2+21,68 \cdot 0,012) - 21,68 (0,0566)^2 = 0,05845 \text{ Дж/м}^2$$

5)  $\sigma_{c-2} = 0,058 \text{ Дж/м}^2$  үшін:

$$A_{адз} = 0,058 (2+21,68 \cdot 0,012) - 21,68 (0,058)^2 = 0,05817 \text{ Дж/м}^2$$

(1.27) және (1.28) формулалар бойынша  $\sigma_{c-2, max}$  және  $A_{адз, max}$  табамыз:

$$A_{адз, max} = \frac{1}{21,68 + 0,012 + 0,25 \cdot 21,68(0,012)^2} = 0,0589 \text{ Дж/м}^2$$

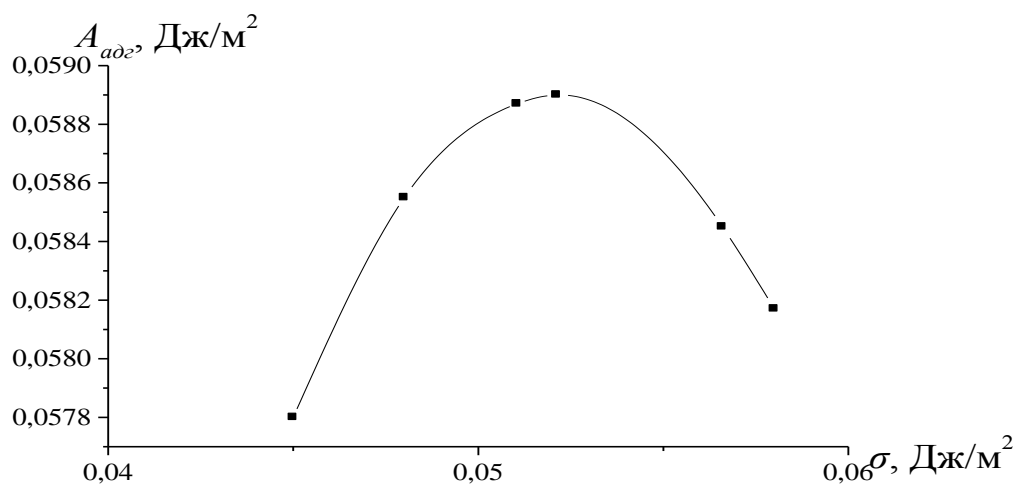
$$\sigma_{c-2, max} = \frac{1}{21,68} + 0,5 \cdot 0,012 = 0,05212 \text{ Дж/м}^2.$$

Беттік керілудің әртүрлі мәндеріндегі адгезия жұмысының есептелген мәндерін 1.8 кестеге толтырамыз.

Кесте 1.8.  $\sigma_{c-2} < \sigma_{инв}$  үшін адгезия жұмысының  $\sigma_{c-2}$  тәуелділігі

$A_{адз}, \text{Дж/м}^2$	0,05780	0,05855	0,05887	0,0589	0,05845	0,05817
$\sigma_{c-2}, \text{Дж/м}^2$	0,045	0,048	0,05105	0,05212	0,0566	0,058

Кесте мәліметтерін пайдаланып,  $A_{адз} = f(\sigma_{c-2})$  функциясының сызбанұсқасын тұрғызамыз (сурет 1.8):



Сурет 1.8.  $A_{адз} = f(\sigma_{c-2})$  функциясы

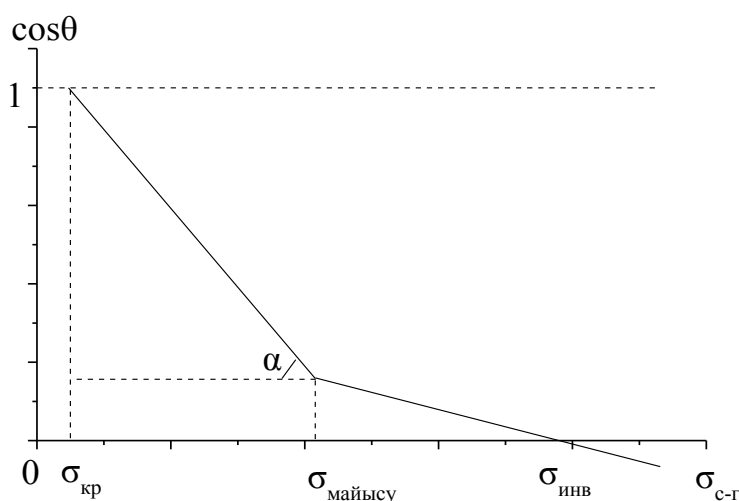
### Жеке тапсырма 1.1

Жұғуға сабын тәрізді заттар – ұзын көмірсутекті тізбекті БАЗ (молекуласында 9-11  $\text{CH}_2$  тобынан кем емес) өте күшті әсер етеді. Сабын тәрізді БАЗ-тың химиялық табиғатын ескере отырып, оларды анионактивті (карбон, нафтен немесе сульфон қышқылдарының сілтілік тұздары), катионактивті (аминдердің галоидты тұздары мен май және ароматты қатарлардың органикалық негіздері), амфолиттер (белоктық заттар) және

ионсыз БАЗ (этилен оксидін полярлы органикалық заттармен конденсациялау өнімдері) деп бөледі.

Сабынның суға қатысты, оның полярсыз фазалармен бөлу шекарасындағы жоғары беттік активтілігін ұзын көмірсутек тізбегі қамтамасыз етеді. Бірақ сабынның жұғуға күшті әсерін қамтитын, беттік керілудің өте төмендеуі – бір ғана фактор емес. Ерітіндінің белгілі концентрациясында (мицелла түзілудің критикалық концентрациясында – МТКК) БАЗ молекулалары мицеллаға бірігуі, сабынның басқа маңызды қабілеті болып есептеледі.

Сабын энергиясы төмен энергиялы гидрофобты материалдар, соның ішінде полимерлермен жанасқанда, жұғу изотермасында МТКК нүктесіне жақын сыну пайда болады, ол  $\sigma_{майысу}$  мәніне сәйкес келеді. (сурет 1.9).



Сурет 1.9. Жұғу бұрышының косинусының сабынтәрізді БАЗ ерітіндісінің беттік керілуіне тәуелділігі

Суреттен көргеніміздей, жұғу изотермасы екі түзумен сипатталады, оның бірі майысу нүктесінен басталып, косинустың теріс мәнінің облысында аяқталса, екіншісі – майысу нүктесінде басталып, толық жұғуға сәйкес келетін критикалық нүктеде аяқталады. Жұғудың косинус бұрышының оң мәнінен теріс мәніне, яғни  $\cos\theta = 0$  облысында жұғудың инверсиясы – жұғудан жұқпауға ауысу пайда болады.

$\sigma_{с-2} < \sigma_{майысу}$  мәні үшін  $b = \text{tg}\alpha$  анықтап (1.26), (1.27) және (1.28) формулаларды қолданып,  $A_{адг}$ ,  $\sigma_{с-2, \max}$  және  $A_{адг, \max}$  есептеуге болады.

### Тапсырма

1. В затының сулы ерітіндісінің (вариант бойынша тапсырманы қараңыз) беттік керілуі өзгерген сайын, А затының бетінің жұғуы ауысады.

$\cos\theta = f(\sigma_{с-2})$  жұғу изотермасын тұрғызып, майысу нүктесін (бұл мақсатта екі түзу тұрғызып, олардың қиылысу нүктесін табыңыз; 1.9 суретті қараңыз), жұғу инверсиясының нүктесін, жұғудың критикалық беттік керілуін және  $\sigma_{с-2}$

$\leq \sigma_{\text{майысу}}$  мәндері үшін түзудің еңкею бұрышының тангенсін ( $b$  шамасын) анықтаңыз.

2. (1.26), (1.27) және (1.28) формулаларды қолданып,  $A_{\text{адг}}$ ,  $\sigma_{c-2, \text{max}}$  және  $A_{\text{адг, max}}$  есептеңіз.

3.  $A_{\text{адг}}$ -ның  $\sigma_{c-2}$  тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызыңыз (1.8 суретті қараңыз).

### 1 Вариант

A – тефлон; B – натрий лаурилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cos $\theta$	-0,2	-0,1	0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	65,0	57,5	42,5	33,2	30,8	28,7	26,5	24,4

### 2 Вариант

A – полиэтилен; B – натрий п-децилбензолсульфонаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cos $\theta$	-0,05	0,045	0,15	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,3	61,5	54,7	43,5	41,2	38,9	36,7	34,4

### 3 Вариант

A – политрифторэтилен; B – натрий додецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cos $\theta$	-0,2	-0,1	0,1	0,3	0,4	0,5	0,7	0,8
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,8	61,8	47,9	38,6	36,0	33,7	29,1	26,75

### 4 Вариант

A – поливинилфторид; B – натрий тетрадецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cos $\theta$	-0,1	-0,045	0,1	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,2	64,7	54,5	41,9	39,6	37,3	35,0	32,6

### 5 Вариант

A – тефлон; B – натрий гексадецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cos $\theta$	-0,2	-0,1	0,1	0,3	0,45	0,6	0,7	0,75
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	64,9	55,9	42,0	33,3	29,9	26,5	24,6	23,5

### 6 Вариант

A – политрифторэтилен; B – натрий лаурилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cos $\theta$	-0,15	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	65,8	49,8	43,5	34,8	32,7	30,3	28,4	26,3

### 7 Вариант

A – поливинилфторид; B – натрий п-децилбензолсульфонаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cos $\theta$	-0,1	0,045	0,15	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,3	58,3	54,6	40,5	38,2	35,9	33,7	31,4

### 8 Вариант

A – тефлон; B – натрий додецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cos $\theta$	-0,2	-0,1	0,1	0,3	0,35	0,5	0,6	0,7
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	64,5	57,6	43,9	34,5	33,2	29,7	27,5	25,3

### 9 Вариант

А - полиэтилен; В – натрий тетрадецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,05	0,035	0,13	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,2	61,2	54,6	45,0	42,6	37,8	35,3	33,3

### 10 Вариант

А – политрифторэтилен; В – натрий гексадецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,2	-0,1	0,15	0,45	0,6	0,7	0,75	0,85
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	69,0	62,5	46,1	33,6	30,2	28,4	27,5	25,5

### 11 Вариант

А – поливинилфторид; В – натрий лаурилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,1	0,1	0,2	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,4	55,7	49,4	38,3	35,8	33,8	31,8	30,1

### 12 Вариант

А – тефлон; В – натрий п-децилбензолсульфонаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,2	-0,05	0,05	0,25	0,4	0,55	0,65	0,75
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	64,8	52,4	44,0	35,9	31,7	28,2	25,9	23,5

### 13 Вариант

А – полиэтилен; В – натрий додецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,05	0,05	0,1	0,35	0,45	0,55	0,65	0,8
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,0	60,8	57,2	46,8	44,0	41,7	39,3	35,75

### 14 Вариант

А – политрифторэтилен; В – натрий тетрадецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,2	-0,1	0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,9	62,0	48,5	38,6	35,9	33,6	31,4	29,15

### 15 Вариант

А – поливинилфторид; В – натрий гексадецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,1	-0,05	0,1	0,3	0,45	0,6	0,7	0,8
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,4	63,8	50,0	43,4	40,1	36,8	34,6	32,4

### 16 Вариант

А – полиэтилен; В – натрий лаурилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,05	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	0,95
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,5	58,8	52,4	44,2	41,7	39,5	35,2	32,1

### 17 Вариант

А – политрифторэтилен; В – натрий п-децилбензолсульфонаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,15	-0,1	-0,05	0,4	0,55	0,65	0,75	0,9
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	65,6	60,5	56,4	35,6	32,2	29,9	27,7	24,3

### 18 Вариант

А – поливинилфторид; В – натрий додецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,1	-0,07	0,1	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,1	64,5	54,0	43,9	41,1	38,7	36,3	33,9

### 19 Вариант

А – тефлон; В – натрий тетрадецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,2	-0,1	-0,05	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	64,6	54,8	51,0	34,6	31,9	29,6	27,3	25,0

### 20 Вариант

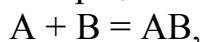
А – полиэтилен; В – натрий гексадецилсульфаты;  $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>

cosθ	-0,05	0,05	0,1	0,3	0,45	0,6	0,7	0,9
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,4	58,0	53,5	46,7	43,1	39,8	37,6	33,2

## 2 СҰЙЫҚ БЕТТЕГІ АДСОРБЦИЯ

Адсорбтив молекуласы мен беттің арасындағы квазихимиялық әрекеттесу немесе бағытталған молекулалардың қабатын ван-дер-ваальстік әрекеттесу нәтижелерінен фазалар бөліну бетінде заттың (*адсорбтив*) концентрленуін *адсорбция* деп атайды.

Бірінші түрдегі адсорбцияның мысалы ретінде, газ қоспасынан газ тәрізді  $\beta$  затының сіңіру процесін мына сызбанұсқа бойынша қарастыруға болады:

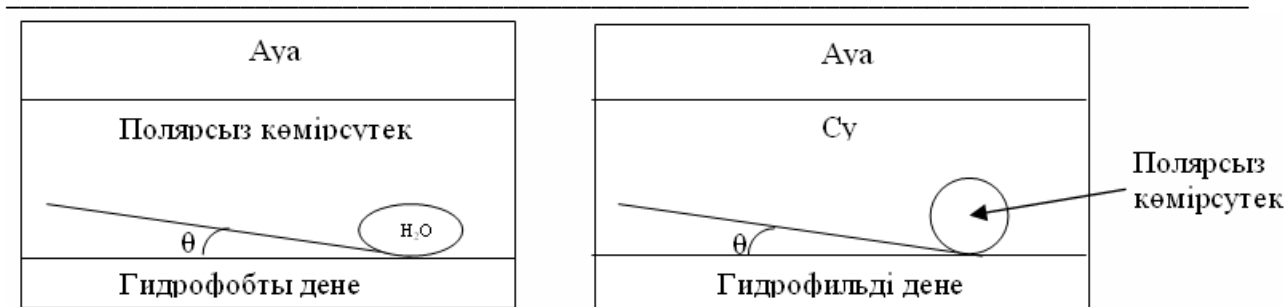


мұндағы  $A$  – адсорбциялық орталық;  $AB$  – адсорбциялық комплекс.

Екінші түрдегі адсорбция жағдайындағы беттік құбылыстар адсорбциялық қабат (қаптау) түзілуімен байланысты. Егер дененің беті гидрофильді болса, бұл кезде ол гидрофобты және керісінше бола алады.

✓ Ескерту

Егер бетке жағылған су мен полярсыз көмірсутек арасында, су жағынан пайда болатын шеттік бұрышы  $90^\circ$  төмен болса, бетті гидрофильді; егер су жағынан пайда болатын шеттік бұрышы  $90^\circ$  артық болса, бетті гидрофобты деп атайды (сур.2.1).



Сурет 2.1. Гидрофобты (а) және гидрофильді (б) беттер

Адсорбция химиялық беттік құбылыстар қатарына жатады. Егер ол беттік қабаттың химиялық құрамы өзгеруімен байланысты болса, онда беттік құбылысты химиялық деп атайды. Беттік құбылыстардың бұл тобына, адсорбциядан басқа қатты бетте жаңа фаза пайда болатын әртүрлі топохимиялық процестер жатады.

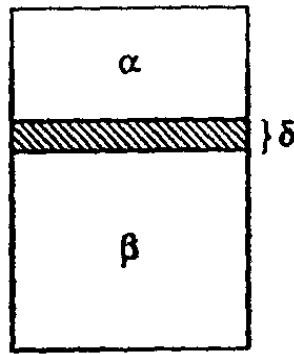
### 2.1. «Сұйық – газ» тепе-теңдігі

Сұйықтық қозғалғыш болғандықтан, оның беті жазық және бүтін болады, сондықтан зерттелетін жүйені сызбанұсқа түрінде сур.2.2 көрсетілгендей, бейнелеуге болады.

Егер  $\beta$  фаза еріткіш 1 және еріген зат 2 тұратын бинарлы ерітіндіден тұрып, ал зат ерітінді мен беттік қабаттың арасында біртекті таралса,  $D$  – таралу коэффициенті ұғымы енгізіледі.

$$D_1 = \frac{C_1^{bem}}{C_1^{ep-di}}, \quad D_2 = \frac{C_2^{bem}}{C_2^{ep-di}} \quad (2.1)$$

мұндағы  $C$  – молярлық концентрация.



Сурет 2.2.  $\alpha$ ,  $\beta$  көлемдік фазадан және беттік қабат қалыңдығы  $\delta$  тұратын, бөлу беті сұйық фазалы жүйе ( $\alpha$  – газ фазасы,  $\beta$  – сұйық фазасы)

Егер беттік қабат ауданын  $W$  арқылы белгілесек,  $\beta$  фаза бөлігінің көлемі беттік қабат көлеміне тең болған жағдайда:

$$V^{ep-\partial i} = \delta \cdot W \quad (2.2)$$

(2.1) теңдеуінің орнына:

$$D_1 = \frac{n_1^{\partial em}}{n_1^{ep-\partial i}}, \quad D_2 = \frac{n_2^{\partial em}}{n_2^{ep-\partial i}} \quad (2.3)$$

мұндағы  $n_1^{\partial em}$ ,  $n_2^{\partial em}$  – беттік қабаттағы еріткіш пен еріген заттың моль саны.

Адсорбцияны фазалардың бөлу бетінде еріген заттың концентрленуі деп атағандықтан,  $D_2 > D_1$  жағдайында адсорбция оң;  $D_2 < D_1$  жағдайында теріс;  $D_2 = D_1$  жағдайында адсорбция 0-ге тең болады.

• **Есеп 2.1.** Егер гептан қышқылын суға құйса, онда қышқыл молекуласының беттік қабатпен ерітінді арасындағы қайта таралу нәтижесінде,  $1\text{ м}^3$  беттік қабатта 270 моль қышқыл, ал тепе-теңдік көлемдік концентрациясы 0,1 моль/л тең болды. Беттік қабат пен ерітінді арасындағы қышқылдың қайта таралу коэффициенті  $D$  анықтаңыз.

*Шешуі:*

(2.1) формуланы қолданып, жазамыз:

$$D_{к-л} = \frac{c_{к-л}^{\partial em-к}}{c_{к-л}^{ep-\partial i}} = \frac{270 \text{ моль/м}^3}{0,1 \cdot 10 \text{ моль/м}^3} = 2,7$$

• **Есеп 2.2.** Цилиндр ыдысқа концентрациясы  $c$ -ға тең гептан қышқылының сулы ерітіндісі құйылды. Беттік қабат пен ерітінді арасында таралу процесінен кейін,  $1\text{ м}^2$  беттік қабатқа қышқылдың  $X$  молі сәйкес келді. Беттік қабат қалыңдығы  $\delta$  белгілі (кесте 2.1). Таралу коэффициенті  $D$  анықтаңыз.

Кесте 2.1. Вариант бойынша тапсырма

Вариант №	$\delta$ , нм	$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>2</sup>	$X \cdot 10^7$ , моль/м <sup>2</sup>
1	1,01	0,200	1,54
2	1,02	0,245	1,91
3	1,03	0,300	2,35
4	1,04	0,328	2,58
5	1,05	0,380	3,01
6	1,06	0,390	3,09
7	1,07	0,395	3,12
8	1,08	0,400	3,19
9	1,09	0,415	3,33
10	1,10	0,420	3,40
11	1,11	0,435	3,53
12	1,12	0,440	3,60
13	1,13	0,450	3,68
14	1,14	0,460	3,76
15	1,15	0,465	3,80

$D_2$  және  $D_1$  шамаларынан басқа, адсорбция процесін түсіндіру үшін  $\Gamma$  және  $A$  меншікті шамалары қолданылады.

### Гиббс және Лэнгмюр бойынша адсорбция

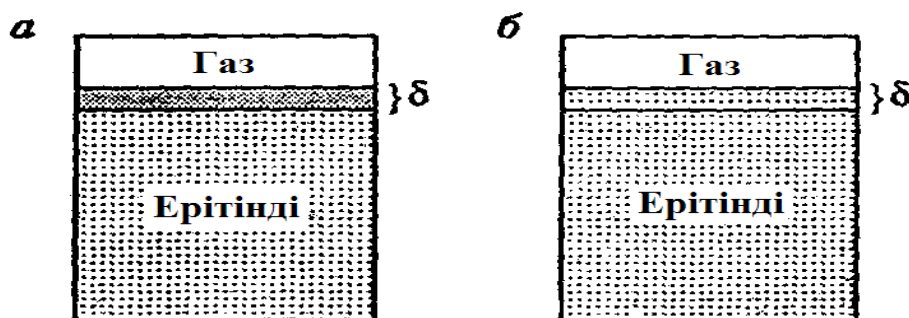
Гиббс әдісін артық шамалар әдісі деп атайды. Бұл әдіс бойынша, адсорбция реал жүйедегі беттік қабаттағы  $\delta \cdot W$  көлемге [(2.2) қараңыз] тең  $i$ -ші компонентінің мөлшері мен осы компоненттің идеал жүйедегі мөлшерінің арасындағы айырымымен анықталады, мұндағы  $\delta$  – беттік қабат қалыңдығы.

Гиббс бойынша меншікті адсорбция мына формуламен есептеледі:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^{adm}}{W}, \quad (2.4)$$

мұндағы  $W$  – беттік қабат ауданы.

Идеал бинарлы жүйе деп,  $D_2 = D_1$ , яғни компонент 2 ерітіндідегі және беттік қабаттағы концентрациялары бірдей (зат 2 адсорбциясы нөлге тең) (сур. 2.3) болған жағдайды атайды.



Сурет 2.3. Еріген заттың ерітінді мен беттік қабаттағы таралуы



а – оң адсорбциялы реал жүйеде; б – нөлдік адсорбциялы идеал жүйеде  $n_i^{apm}$  анықтау қиын болғандықтан,  $\Gamma$  есептеу үшін басқа формула қолданылады. Компонент 1 (1 цифрымен еріткішті белгілейді) және компонент 2 (2 цифрымен еріген затты белгілейді) тұратын бинарлы жүйелер жағдайында, компонент 2 Гиббс бойынша адсорбциясы мына теңдеумен есептеледі:

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{R} \cdot \frac{d\sigma}{dc_2} \quad (2.5)$$

мұндағы  $c_2$  – ерітінді көлемінде еріген заттың тепе-теңдік концентрациясы.

(2.5) қатынасы ерітінді фазасы мен беттік қабатқа арналған термодинамиканың I және II бастамаларының біріккен математикалық өрнегін қолданып, алынған.

Егер ерітінді мен беттік қабат құрамдары тұрақты болып қалмаса, бинарлы жүйе жағдайында:

$$dU^{ep-\partial i} = T^{ep-\partial i} dS^{ep-\partial i} - P^{ep-\partial i} dV + \mu_1^{ep-\partial i} dn_1^{ep-\partial i} + \mu_2^{ep-\partial i} dn_2^{ep-\partial i} \quad (2.6)$$

$$dU^{\delta em} = T^{\delta em} dS^{\delta em} + \sigma dW + \mu_1^{\delta em} dn_1^{\delta em} + \mu_2^{\delta em} dn_2^{\delta em} \quad (2.7)$$

мұндағы  $S$ ,  $V$ ,  $W$  және  $n$  сыйымдылық факторлары, сәйкесінше көлемді, фазалар бөлу бетінің ауданын және компонент фазаларын түзетін моль санын, ал интенсивтілік факторы  $T$ ,  $P$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  – сәйкесінше температураны, қысымды, компоненттердің химиялық потенциалын және сұйықтық пен газдың арасындағы бөлу шекарасындағы беттік керілуді өрнектейді.

(2.6) және (2.7) теңдеулерді тепе-теңдік жағдайында  $T = const$  және  $P = 1$  атм болғанда келесі түрде жазуға болады:

$$0 = n_1^{ep-\partial i} d\mu_1 + n_2^{ep-\partial i} d\mu_2 \quad (2.8)$$

$$0 = Wd\sigma + n_1^{\delta em} d\mu_1 + n_2^{\delta em} d\mu_2 \quad (2.9)$$

Егер (2.8) теңдеуден  $d\mu_1$  мәнін тауып, оны (2.9) теңдеуге қойсақ, онда:

$$\left( n_2^{\delta em} - n_1^{\delta em} \frac{n_2^{ep-\partial i}}{n_1^{ep-\partial i}} \right) d\mu_2 = -Wd\sigma \quad (2.10)$$

Мына белгілеуді енгізсек:

$$n_1^{\delta em} \frac{n_2^{ep-\partial i}}{n_1^{ep-\partial i}} = z \quad (2.11)$$

$z$  шамасы  $D_2 = D_1$  жағдайында, сандық түрде  $n_2^{\delta em}$  тең. Бұл жағдай идеал жүйеде орындалады (сур. 2.3 қараңыз).

Сонымен, (2.10) теңдеудің сол жағындағы жақшаның ішіндегі өрнек, заттың идеал жүйедегі беттік қабатындағы мөлшерімен салыстырғанда, реал жүйедегі беттік қабатта осы еріген заттың артық шамасын көрсетеді.

$\Gamma_2$  меншікті шамасын алу үшін (компонент 2 үшін Гиббс бойынша адсорбциясы), (2.10) формуланың оң және сол бөліктерін  $W$  және  $d\mu_2$ -ге бөлеміз.

Нәтижесінде мына формуланы аламыз:

$$\Gamma_2 = \left( n_2^{\delta em} - n_1^{\delta em} \frac{n_2^{ep-\partial i}}{n_1^{ep-\partial i}} \right) / W = -d\sigma/d\mu_2 \quad (2.12)$$

[(2.4) қараңыз].

$\mu_2 = \mu_{2,cm} + RT \ln a_2$  ( $\mu_{2,cm}$  – химиялық потенциалдың стандарттық мәні;  $a_2$  – еріген заттың активтілігі) болғандықтан,  $d\mu_2 = RT da_2/a_2$  тең болады. Егер ерітінді өте сұйытылған болса, активтілікті концентрациямен алмастыруға болады, яғни  $d\mu_2 = RT dc_2/c_2$ .  $d\mu_2$  орнына оның мәнін қойсақ, (2.5) теңдеу алынады.

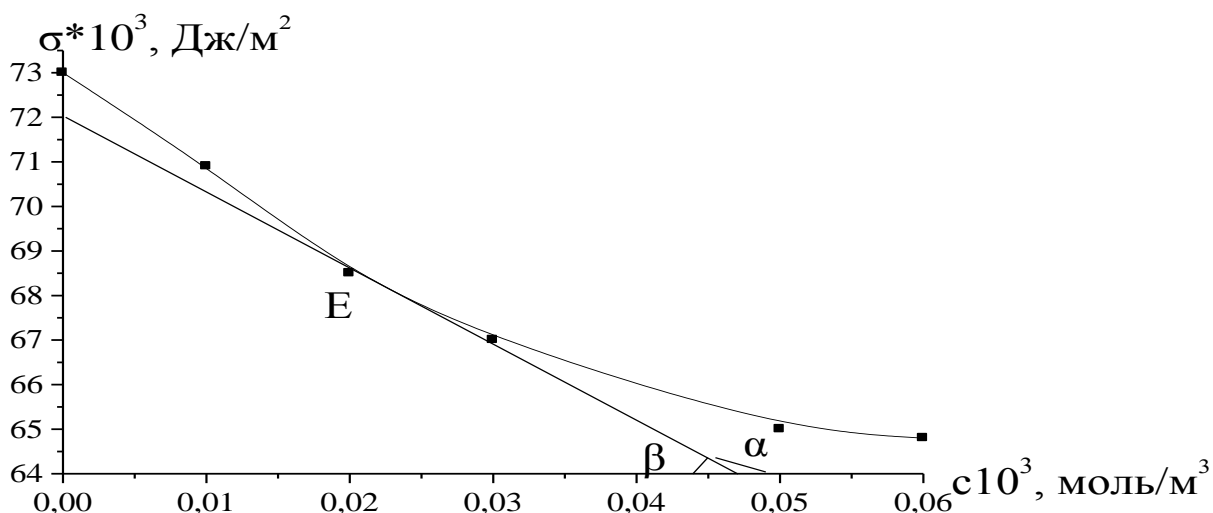
(2.5) теңдеуді талдайық.

Егер  $d\sigma/dc_2 > 0$ , онда  $\Gamma < 0$ ; егер  $d\sigma/dc_2 < 0$ , онда  $\Gamma > 0$ ; егер  $d\sigma/dc_2 = 0$ , онда  $\Gamma = 0$ .

{Полярлы сұйықтық + беттік-активті зат} жүйесінің мысалында оң адсорбция жағдайын қарастырайық.

Белгілі температурада әртүрлі концентрациялы беттік-активті заттың (БАЗ) бірнеше ерітінділерінің беттік керілуін өлшеп,  $\Gamma$  шамасын есептеп, оның концентрацияға тәуелділігін анықтауға болады.

Сур. 2.4 келтірілген беттік керілу изотермасы бойынша  $\Gamma$  шамасын анықтайық.



Сурет 2.4.  $T = 293$  К жағдайындағы себацин қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

Суретке түсініктеме: сызбанұсқадағы  $c = 0,02 \cdot 10^3$  моль/м³ концентрациясына сәйкес келетін Е нүктесіне жанама жүргіземіз.  $d\sigma/dc$  туындысын мына формула арқылы анықтаймыз:

$$\frac{d\sigma}{dc} = \operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta, \quad (2.13)$$

мұндағы 
$$\operatorname{tg} \beta = \frac{(72 - 62) \cdot 10^{-3}}{0,0575 \cdot 10^3} = 173,9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}} \quad (2.14)$$

(2.5), (2.13) және (2.14) теңдеулерді біріге шешіп, мынаны табамыз:

$$\Gamma_{c=0,02 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,02 \cdot 10^3 \operatorname{tg} \beta}{RT} = \frac{0,02 \cdot 10^3 \cdot 173,9 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 293} = 1,43 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Егер  $\sigma = f(c)$  функциясы аналитикалық түрде белгілі болса, Гиббс бойынша адсорбцияны және  $\Gamma = f(c)$  тәуелділігін табу үшін, беттік керілудің концентрацияға тәжірибелік тәуелділігін өңдеу оңай болады. Қарапайым функционалдық тәуелділіктің қатарына *Шишковский теңдеуін* жатқызады:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \cdot \ln(1 + Ac_2), \quad (2.15)$$

мұндағы  $A$ ,  $B$  – эмпирикалық константалар;  $\sigma_0$ ,  $\sigma$  – сәйкесінше еріткіш пен ерітіндінің беттік керілуі.

(2.5) теңдеуі  $d\sigma/dc_2$  туындысының орнына (2.15) бойынша табылған мәнді қойып, келесі теңдеу алынады:

$$\Gamma_2 = \frac{B}{RT} \cdot \frac{Ac_2}{1 + Ac_2} \quad (2.16)$$

Алынған өрнек *Лэнгмюр адсорбциясының изотерма теңдеуіне* ұқсас:

$$A = A_\infty \cdot \frac{Kc_2}{1 + Kc_2}, \quad (2.17)$$

Бұл адсорбцияны туғызатын күштердің молекуланың өлшемімен өлшемдес әсер ету радиусы болады деген ойдан қорытындыланған. Сондықтан, адсорбциялық қабаттың қалыңдығы молекула өлшемінен аспайды – адсорбция мономолекулалық болады.

Лэнгмюр адсорбция изотермасының сипаттық ерекшелігі болып, бетте адсорбцияланатын заттың молекуласынан қаныққан моноқабат түзілуіне сәйкес келетін,  $A_\infty$  [нақты жағдайда  $A_\infty = B/(RT)$ ] тұрақты адсорбциясының бөлігі есептеледі.

Егер «сұйық-газ» жүйесінде фазалар бөлу бетінің ауданын  $W$  арқылы, ал БАЗ-тың бір молекуласының алатын ауданын  $W_0$  арқылы белгілесек, онда:

$$A_\infty = \frac{N_\infty}{N_{A6} \cdot W} = \frac{N_\infty}{N_{A6} \cdot W_0 \cdot N_\infty} = \frac{1}{N_{A6} \cdot W_0}, \quad (2.18)$$

мұндағы  $N_\infty$  – беттегі БАЗ молекуласының шекті саны;  $N_{A6}$  – Авогадро саны ( $6,023 \cdot 10^{23}$  молекула/моль).

(2.16) және (2.17) формулаларды салыстырғанда, Лэнгмюр изотермасындағы  $K$  константасы, Шишковский теңдеуіндегі  $A$  константасына ұқсас.

Сонымен, Шишковский теңдеуін, Гиббс бойынша адсорбция изотермасы мен Лэнгмюр бойынша адсорбция изотермасын байланыстыратын «көпірше» ретінде қарастыруға болады.

Шишковский теңдеуінің константасы Гиббс және Лэнгмюр изотермаларының параметрлерімен ғана емес, сонымен бірге еріткіштің беттік керілуін төмендететін заттардың қабілетін сипаттайтын  $g$  – беттік активтілік шамасымен де байланысты.

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = \left(\frac{d}{dc}[B \ln(1 + Ac)]\right)_{c \rightarrow 0} = A \cdot B, \quad (2.19)$$

болғандықтан, Шишковский теңдеуінің константасын біле отырып,  $g$  шамасын да білуге болады.

## 2.2. «Сұйықтық – сұйықтық» тепе-теңдігі

«Сұйықтық – газ» тепе-теңдігін қарастырғанда, заттың газ фазасындағы құрамын ескермей, еріген заттың ерітінді мен беттік қабаттағы таралуын қарастырады. Іс жүзінде араласпайтын екі сұйық фазаның шекарасындағы адсорбцияны зерттеген кезде, заттың екі сұйық фазадағы және беттік қабаттағы мөлшерін ескеру қажет.

Екі сұйық фазаның шекарасындағы заттың адсорбцияланатындығын бағалау үшін, *Ребиндердің полярлықты теңестіру ережесі* қолданылады. Бұл ереже бойынша, заттың адсорбциясы нәтижесінде осы фазалардың полярлықтарының айырымы теңессе, зат фазалар бөлу бетінде адсорбциялануы мүмкін, яғни, адсорбцияланатын зат полярлығы бойынша, фазаларды құрайтын заттардың арасында, аралық орында болу қажет.

Фазаларды құрайтын заттардың арасындағы бастапқы айырым үлкен болған сайын, адсорбция процесі қарқынды жүреді.

Заттардың полярлықтарын сипаттау үшін, олардың  $\varepsilon$  – диэлектрлік өтімділік мәндері қолданылады.  $\alpha$  мен  $\beta$  фазалары және  $B$  заты үшін Ребиндер ережесі келесі теңсіздік түрінде жазылады:

$$\begin{aligned} \varepsilon^\alpha &> \varepsilon_\beta > \varepsilon^\beta \\ \text{және} \quad \varepsilon^\alpha &< \varepsilon_\beta < \varepsilon^\beta \end{aligned} \quad (2.20)$$

- **Есеп 2.3.** Кесте 2.2  $\varepsilon$  мәнін қолданып, іс жүзінде араласпайтын су мен трихлорметан (хлороформ  $\text{CHCl}_3$ ) екі сұйық фазаның бөлу шекарасында қандай заттар адсорбцияланатынын анықтаңыз.

Кесте 2.2. 20 °С температурадағы сұйықтардың диэлектрлік өтімділігі

Зат	H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	Этанол	Ацетон	Бензол	Эфир	Нитробензол
$\varepsilon$	80,08	4,81	2,24	25,00	21,40	2,29	4,38	35,97

Қай жағдайда адсорбция процесі қарқынды жүреді?

### Жеке тапсырма 2.1

Сызбанұсқалық дифференциалдау әдісі үлкен қателіктер беретіндіктен, дәл мәліметтер алу мақсатында дифференциалдаудың сандық әдісін қолдануға болады.

Кездейсоқ қателерді ескеретін, қарапайым, бірақ дәл әдіс  $-\frac{d\sigma}{dc}$  туындысын келесі қатынастың көмегімен анықтауға негізделген:

$$-\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c_i} = \left(\frac{d}{dc}[B \ln(1 + A \cdot c)]\right)_{c_i} = \frac{A \cdot B}{1 + A \cdot c_i} = \frac{g}{1 + A \cdot c_i} \quad (2.21)$$

$g$  беттік активтілікті сызбанұсқадан анықтайды (сур. 1.3 қараңыз).

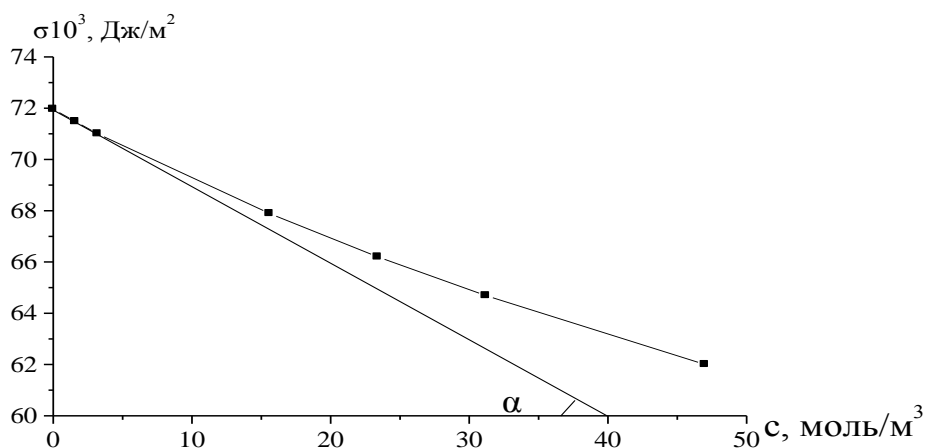
- **Есеп 2.4.** Сіркеэтил эфирінің сулы ерітіндісі үшін келесі тәжірибелік мәліметтер алынды (кесте 2.3).

Кесте 2.3. 298 К температурадағы сіркеэтил эфирінің сулы ерітіндісі  $\sigma(c)$  тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	1,6	3,2	15,6	23,4	31,2	47,0
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	71,48	71,00	67,89	66,20	64,69	62,00

*Шешуі:*

Беттік керілу изотермасын тұрғызамыз (сур 2.5) және сызбанұсқа бойынша сіркеэтил эфирінің беттік активтілік шамасын анықтаймыз.



Сурет 2.5.  $\sigma(c)$  функциясы

Беттік активтілік  $g$  анықтау үшін, изотерманың бастапқы бөлігіне жанама жүргізіледі. Абсцисса осіне жанаманың еңкею бұрышының тангенсі  $g$  шамасына тең [(сур.1.4) және (1.2) формуланы қараңыз].

- **Ескерту**

Беттік активтілік шамасын жанамада жатқан нүктелер бойынша есептеуге болады:

$$g = \operatorname{tg} \alpha = \frac{(71,96 - 71,48) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{1,6 \text{ моль/м}^3} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ (Дж} \cdot \text{м)/моль} \quad (2.22)$$

Шишковский теңдеуіндегі  $\beta$  константасы органикалық БАЗ-тардың гомологтық қатарының бірдей мүшелері үшін белгілі.  $\beta$  және  $g$  біле отырып, (2.19) формула бойынша Шишковский теңдеуінің  $A$  константасын, сонан соң (2.21) формула бойынша  $c_i$  еркін концентрациясы үшін  $-d\sigma/dc$  теріс туындысын есептейді.

Эфирлер үшін  $\beta$  константасы  $0,015 \text{ Дж/м}^2$  тең.

$g$  есептеп [(2.22) қараңыз],  $A$  константасын анықтаймыз:

$$A = \frac{g}{B} = \frac{0,3 \cdot 10^{-3} (\text{Дж} \cdot \text{м}) / \text{моль}}{0,015 \text{ Дж} / \text{м}^2} = 0,02 \text{ м}^3 / \text{моль} \quad (2.23)$$

(2.21) формуланы қолданып, изотерманың бастапқы бөлігіне жүргізілген жанамада жатпайтын  $\sigma$  мәндеріне сәйкес концентрация үшін,  $-d\sigma/dc$  теріс туындысын табамыз (сур.2.5 қараңыз).

1)  $c = 15,6 \text{ моль/м}^3$ :

$$-\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c=15,6} = \frac{0,3 \cdot 10^{-3} (\text{Дж} \cdot \text{м}) / \text{моль}}{1 + 0,02 \text{ м}^3 / \text{моль} \cdot 15,6 \text{ моль} / \text{м}^3} = 0,2286 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}};$$

2)  $c = 23,4 \text{ моль/м}^3$ :

$$-\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c=23,4} = \frac{0,3 \cdot 10^{-3} (\text{Дж} \cdot \text{м}) / \text{моль}}{1 + 0,02 \text{ м}^3 / \text{моль} \cdot 23,4 \text{ моль} / \text{м}^3} = 0,2044 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}};$$

3)  $c = 31,2 \text{ моль/м}^3$ :

$$-\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c=31,2} = \frac{0,3 \cdot 10^{-3} (\text{Дж} \cdot \text{м}) / \text{моль}}{1 + 0,02 \text{ м}^3 / \text{моль} \cdot 31,2 \text{ моль} / \text{м}^3} = 0,1847 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}};$$

4)  $c = 47,0 \text{ моль/м}^3$ :

$$-\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c=47,0} = \frac{0,3 \cdot 10^{-3} (\text{Дж} \cdot \text{м}) / \text{моль}}{1 + 0,02 \text{ м}^3 / \text{моль} \cdot 47,0 \text{ моль} / \text{м}^3} = 0,1546 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}.$$

Теріс туындыларды есептеп, Гиббс бойынша адсорбцияны (2.5) теңдеу бойынша есептеуге болады.

• **Ескерту**

Беттік керілу изотермасының бастапқы бөлігінде түзу бойында жатқан нүктелерге жоғарыда келтірілген теңдеу қолданылмайды. Бұл жағдайда  $d\sigma/dc$  туындысы  $g$  шамасымен (беттік активтілікпен) дәл сәйкес келеді.

1)  $c = 15,6 \text{ моль/м}^3$ ;

$$\Gamma_{15,6} = \frac{15,6 \text{ моль} / \text{м}^3}{8,314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}} \cdot 0,2286 \cdot 10^{-3} (\text{Дж} \cdot \text{м}) / \text{моль} = 1,4394 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^2;$$

2)  $c = 23,4 \text{ моль/м}^3$ ;

$$\Gamma_{23,4} = \frac{23,4 \text{ моль} / \text{м}^3}{8,314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}} \cdot 0,2044 \cdot 10^{-3} (\text{Дж} \cdot \text{м}) / \text{моль} = 1,9305 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^2;$$

3)  $c = 31,2 \text{ моль/м}^3$ ;

$$\Gamma_{31,2} = \frac{31,2 \text{ моль} / \text{м}^3}{8,314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}} \cdot 0,1847 \cdot 10^{-3} (\text{Дж} \cdot \text{м}) / \text{моль} = 2,3260 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^2;$$

4)  $c = 47,0 \text{ моль/м}^3$ ;

$$\Gamma_{47,0} = \frac{47,0 \text{ моль} / \text{м}^3}{8,314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К}} \cdot 0,1546 \cdot 10^{-3} (\text{Дж} \cdot \text{м}) / \text{моль} = 2,9330 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^2.$$

Ерітінді концентрациясы өте үлкен болмаған жағдайда ( $50 \text{ моль/м}^3$  төмен), Гиббс бойынша адсорбцияны Лэнгмюр бойынша адсорбцияға теңестіруге болады. Бұл жағдайда (2.17) теңдеуді келесі түрде жазуға болады.

$$\Gamma = A_{\infty} \cdot \frac{K_c}{1 + K \cdot c} \quad (2.24)$$

(2.24) теңдеуді мына түрге келтіруге болады:

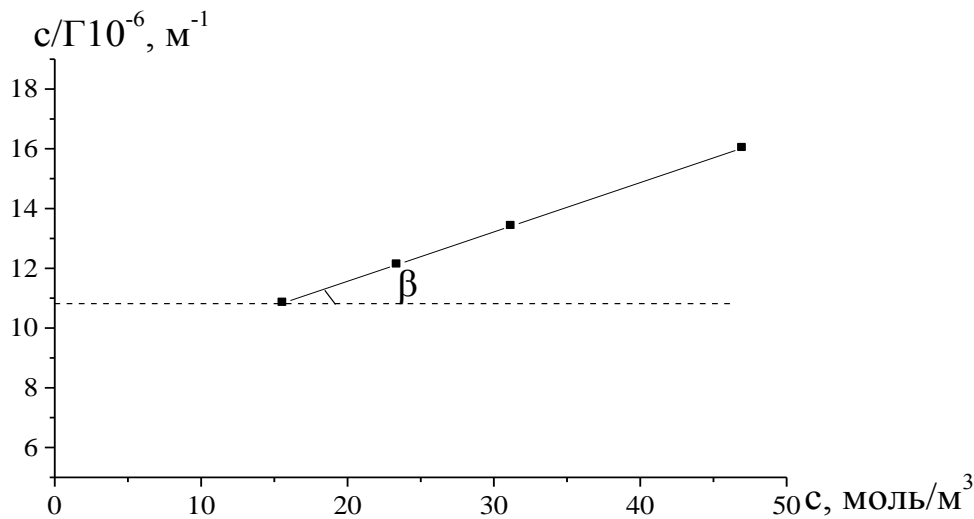
$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{KA_{\infty}} + \frac{c}{A_{\infty}} \quad (2.25)$$

$c/\Gamma$ -ның  $c$ -ға тәуелділігі түзуінің еңкею бұрышының тангенсі  $1/A_{\infty}$ , ал ордината осін қиятын кесінді  $1/(K \cdot A_{\infty})$  тең.

$c = 15,6; 23,4; 31,2; 47,0$  моль/м<sup>3</sup> үшін  $c/\Gamma$  қатынасын есептеп,  $c/\Gamma$ -ның  $c$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын (сур. 2.6) тұрғызамыз. Алдын-ала кесте 2.4 құрастырмыз.

Кесте 2.4. Сіркеэтил эфирінің сулы ерітіндісі үшін  $c/\Gamma$ -ның  $c$ -ға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	15,6	23,4	31,2	47,0
$c/\Gamma \cdot 10^{-6}, \text{ м}^{-1}$	10,838	12,124	13,413	16,025



Сурет 2.6.  $c/\Gamma$ -ның  $c$ -ға функциясы

$\text{tg} \beta$  шамасын нүктелер бойынша табамыз, себебі олар түзу бойында жатыр:

$$\text{tg} \beta = \frac{(16,025 - 10,838) \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}}{(47,0 - 15,6) \text{ моль/м}^3} = 0,1652 \cdot 10^6 \text{ м}^2 / \text{моль}$$

$$\text{tg} \beta = \frac{1}{A_{\infty}} \quad \text{болғандықтан, } A_{\infty} = \frac{1}{\text{tg} \beta} = \frac{1}{0,1652 \cdot 10^6 \text{ м}^2 / \text{моль}} = 6,05 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

$A_{\infty}$  мәнін анықтап,  $W_0$  беттік қабатта БАЗ молекуласының алатын ауданын табамыз [(2.18) қарастырамыз]:

$$W_0 = \frac{1}{A_{\infty} \cdot N_{\text{Ав}}} = \frac{1}{6,05 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ молекула/моль}} = 27,44 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 / \text{молекула}.$$

## Тапсырма

1. Өртүрлі варианттарда келтірілген мәліметтерді қолданып, беттік керілу изотермасын тұрғызып, сызбанұсқа бойынша заттың беттік активтілігін табыңыз (сур. 2.5 және (2.22) формуланы қараңыз).

2. (2.21) теңдеуін қолданып, изотерманың бастапқы бөлігіне жүргізілген жанамада жатпайтын  $\sigma$  мәніне сәйкес концентрациялары үшін  $-d\sigma/dc$  теріс туындысын табыңыз (сур. 2.5 қараңыз).

3.  $-d\sigma/dc$  теріс туындысын анықтап, осы туындылар үшін Гиббс бойынша адсорбцияны есептеңіз [(2.5) теңдеуді қараңыз].

4.  $\Gamma$ -ның барлық мәндері үшін  $c/\Gamma$ -ның  $C$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызыңыз.

5. Соңғы сызбанұсқаның сызық бөлігін қолданып, Гиббс бойынша адсорбцияны Лэнгмюр бойынша адсорбцияға теңестіріп,  $A_\infty$  – Лэнгмюр теңдеуінің константасын табыңыз [сур. 2.6 және (2.25) формуланы қараңыз].

6.  $A_\infty$  мәнін анықтап,  $W_0$  беттік қабатта алатын қышқылдың ауданын есептеңіз [(2.18) формуланы қараңыз].

### 1 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) пропион қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,01	0,03	0,45	0,75	1,00	1,25
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	71,10	69,35	50,54	43,39	38,96	35,35

### 2 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) пропион қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,02	0,04	0,35	0,65	1,25	1,50
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	70,22	68,48	53,66	45,50	35,35	32,31

### 3 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) пропион қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,03	0,06	0,40	0,60	0,80	1,00
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	69,35	66,74	52,04	46,64	42,42	38,96

### 4 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) пропион қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,04	0,07	0,30	0,70	0,90	1,25
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	68,48	65,87	55,40	44,40	40,60	35,35



### 5 Вариант

298 К температурада ( $V = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) май қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,07	0,18	1,00	3,00	4,50	6,00
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	70,00	66,92	54,66	39,53	32,92	28,00

### 6 Вариант

298 К температурада ( $V = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) май қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,06	0,16	1,50	2,50	3,50	5,50
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	70,28	67,75	49,64	42,35	37,07	29,51

### 7 Вариант

298 К температурада ( $V = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) май қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,04	0,12	1,60	2,80	3,40	5,00
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	70,84	68,60	48,77	40,61	37,54	31,14

### 8 Вариант

298 К температурада ( $V = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) май қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,05	0,15	1,40	2,60	4,00	5,80
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	70,56	67,76	50,54	41,76	34,89	28,59

### 9 Вариант

298 К температурада ( $V = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) валериан қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,05	0,09	0,20	0,60	1,00	1,40
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	67,46	63,86	59,22	46,14	38,40	32,88

### 10 Вариант

298 К температурада ( $V = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) валериан қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,04	0,08	0,30	0,70	1,10	1,50
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	68,36	64,76	55,04	43,90	36,87	31,72

### 11 Вариант

298 К температурада ( $V = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) валериан қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,03	0,07	0,25	0,50	0,90	1,30
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	69,26	65,66	57,02	48,68	40,06	34,12

### 12 Вариант

298 К температурада ( $V = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) валериан қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,02	0,06	0,40	0,80	1,20	1,45
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	70,16	66,56	51,60	41,89	35,44	32,29

### 13 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) капрон қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,25	0,65	4,00	6,00	8,00	10,00
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	71,24	70,09	62,94	59,63	56,80	54,34

### 14 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) капрон қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,40	0,80	5,00	7,00	9,00	11,00
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	70,81	69,66	61,21	58,17	55,53	53,21

### 15 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) капрон қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,20	0,60	4,50	6,50	8,50	10,50
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	71,38	70,23	62,06	58,88	56,16	53,77

### 16 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) капрон қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,30	0,70	5,50	7,50	9,50	11,50
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	71,10	69,94	60,41	57,47	54,93	52,68

### 17 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) гептан қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,15	0,385	1,20	2,40	3,60	4,80
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	70,58	68,73	63,28	57,31	52,75	49,06

### 18 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) гептан қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,25	0,45	1,80	3,60	5,40	7,20
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	69,66	67,81	60,07	52,75	47,45	43,29

### 19 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) гептан қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,10	0,30	1,50	3,00	4,50	6,00
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	71,04	69,19	61,61	54,90	49,92	45,96

### 20 Вариант

298 К температурада ( $B = 0,0194 \text{ Дж/м}^2$ ) гептан қышқылының сулы ерітіндісінің беттік керілуінің концентрацияға тәуелділігі

$c, \text{ моль/м}^3$	0	0,20	0,40	1,40	2,80	4,20	5,60
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,96	70,10	68,27	62,15	55,67	50,82	46,94

### 3 ҚАТТЫ КЕУЕКСІЗ АДСОРБЕНТТЕГІ ГАЗ БЕН БУДЫҢ АДСОРБЦИЯСЫ

Реал қатты денелердің беті белгілі-бір дәрежеде біртексіз.

*Беттің біртектілігі* ұғымы нақты жүйенің қандай қасиеттері қарастырылатындығымен анықталады. Осыған байланысты, беттің біртектілігінің бірнеше жағдайларын бөлуге болады: 1) химиялық біртекті бет; 2) физикалық біртекті бет; 3) геометриялық біртекті бет; 4) энергиялық біртекті бет.

*Химиялық біртекті* бет деп, оның барлық бөліктеріндегі химиялық құрамында атомдық немесе молекулалық өлшемдері бірдей бет аталады. Ондай беттерге басқа қоспалары жоқ, көптеген кристалдық және аморфтық қатты денелердің беттері жатады.

*Геометриялық біртекті* бет деп, тұрақты қисықты (мысалы, жазық бет, шар беті және т.б) бет аталады.

*Физикалық және энергиялық біртекті* беттің негізгі қасиеті болып, молекула беттің бойымен қозғалғанда, потенциалдық әрекеттесу энергияның периодты өзгеруі есептеледі.

Біртекті бетті кеуексіз адсорбенттің мысалы ретінде графиттелген термиялық күйе, қатпарлы құрылымды кристалдар (мысалы бор нитрид), металдар, мұз және т.б. қарастырылады.

Адсорбция мәселесінде, **адсорбенттің** табиғатына, яғни, қатты заттың бетіне газ молекуласы немесе будың адсорбциялануына, **адсорбаттың** табиғатына, адсорбцияланатын затқа, температураға және бетті толтыру дәрежесіне тәуелді, беттің біртексіздік дәрежесін қарастыру қажет.

#### 3.1. Біртекті қатты беттегі адсорбат – адсорбат әрекеттесуі ескерілмеген адсорбция

Адсорбцияның осы түрінің моделі ретінде, Лэнгмюр теориясын қарастырады.

Лэнгмюр теориясының негізгі қағидалары мынадай:

1. Жеке адсорбциялық орталықтарда адсорбция локалданған (бетте молекулалар жылжымайды).

2. Әр адсорбциялық орталықтар тек бір молекуламен әрекеттеседі, сондықтан Лэнгмюр теориясын *мономолекулалық адсорбция теориясы* деп атайды.

3. Адсорбциялық орталықтар энергия жағынан эквивалентті.

4. Адсорбцияланған молекулалар бір-бірімен әрекеттеспейді.

Бұл теория бойынша,  $i$  компонентінің  $A_i$  меншікті адсорбциясы мен осы компоненттің тепе-теңдік қысымы арасында келесі байланыс бар:

$$A_i = A_\infty \cdot \frac{KP_i}{1 + KP_i} \quad (3.1)$$

мұндағы  $A_\infty$  – қатты дененің бетінде (*адсорбенттің*) қаныққан моноқабаттың

түзілуіне сәйкес, меншікті адсорбция;  $K$  – газ молекуласының адсорбентпен әрекеттесу энергиясына пропорционал константа.

(3.1) теңдеуді өзгерту арқылы келесі түрге келтіреміз:

$$\frac{P_i}{A_i} = \frac{1}{K \cdot A_\infty} + \frac{P_i}{A_\infty} \quad (3.2)$$

(3.1) теңдеудің қолданылу жағдайында, (3.2) теңдеуден  $P_i/A_i = f(P_i)$  координатасында тұрғызылған адсорбция изотермасы  $1/A_\infty$  тең бұрыштық коэффициентті түзу сызық түрінде болады. Ордината осін қиятын кесінді  $1/(K \cdot A_\infty)$  тең болады. Сонымен, (3.2) теңдеумен өрнектелетін сызбанұсқалық тәуелділіктен, Лэнгмюр теңдеуінің екі константасын да анықтауға болады.

$A_\infty$  константасын біле отырып,  $W_{\text{менш.}}$  – адсорбенттің меншікті бетін (масса бірлігіндегі бет) анықтауға болады:

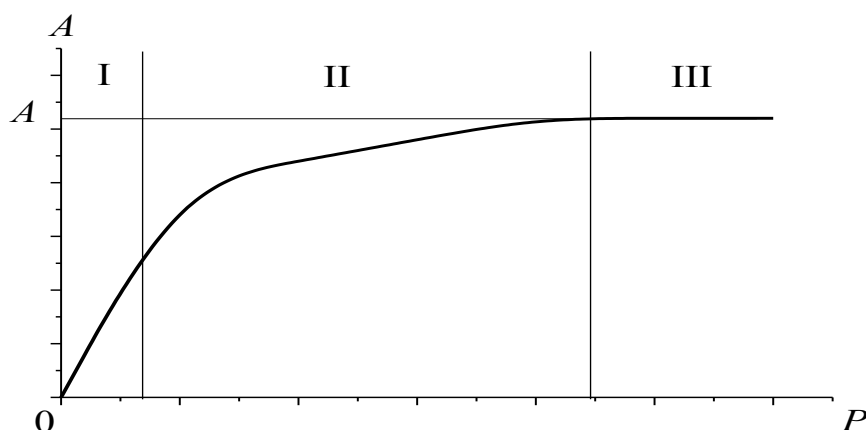
$$W_{\text{менш.}} = A_\infty \cdot W_0 \cdot N_{\text{Ав}} \quad (3.3)$$

мұндағы  $W_0$  – беттік қабатта бір молекула газдың алатын ауданы ( $\text{м}^2/\text{молекула}$ );  $N_{\text{Ав}}$  – Авагадро саны.

Лэнгмюрдың мономолекулалық адсорбция теориясының қарапайымдылығына қарамай, оны толық оқу бұл құбылысты өрнектейтін барлық басқа теорияларды түсіну үшін қажет сатысы болып табылады. Сондықтан, оны толығырақ қарастырайық.  $A$ -ның  $P$ -ға тәуелділігін талдасақ:

- 1)  $KP \ll 1$  жағдайында  $A = A_\infty \cdot KP$  (I облыс) түрге ие болады;
- 2)  $KP \gg 1$  жағдайында  $A = A_\infty$  (III облыс), яғни беттің қанығуы жүреді;
- 3)  $KP \cong 1$  жағдайында тәуелділік қисық сызықты (II облыс).

Лэнгмюр изотермасы 3.1 суретте келтірілген жалпы түрге ие.



Сурет 3.1 Аз қысым облысында  $A$ -ның  $P$ -ға тәуелділігі

Адсорбция кезінде көп жағдайда жылу бөлінеді, сондықтан температура өскен сайын,  $A$  және  $K$  кішірейеді (сур. 3.2).

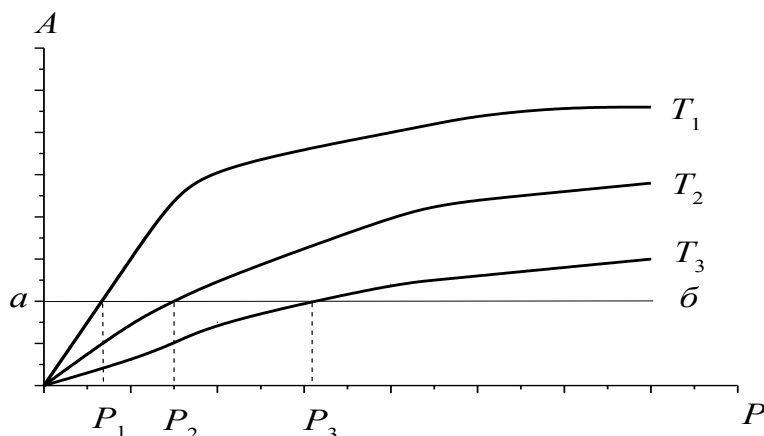
$K$  константаның температураға тәуелділігін тәжірибе жүзінде анықтап, Вант-Гофф теңдеуіне сәйкес адсорбция энтальпиясын анықтауға болады:

$$\Delta H = RT^2 \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) \quad (3.4)$$

$T_1, T_2, T_3, \dots$ , температурада  $K_1, K_2, K_3, \dots$ , біле отырып,  $\Delta H$  адсорбция энтальпиясын анализдік және сызбанұсқалық бойынша есептеуге болады.

Анализдік әдісте мына формула қолданылады:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.5)$$



Сурет 3.2. Өртүрлі температурада  $A$ -ның  $P$ -ға тәуелділігі ( $T_3 > T_2 > T_1$ )

Бұл формуланы (3.4) теңдеуді  $T_1$ -ден  $T_2$ -ге дейін және  $K_1$ -ден  $K_2$ -ге дейін интегралдап алады.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (3.6)$$

анықталмаған интегралды [(3.4) қараңыз]  $\Delta H$  шамасын сызбанұсқалық анықтау үшін қолданады. (3.6) теңдеудің оң бөлігіндегі  $-\frac{\Delta H}{R}$  көбейткіші  $\ln K = f(1/T)$  координатасында тұрғызылған түзудің бұрыштық коэффициенті.

$\Delta H$  адсорбция энтальпиясы адсорбенттің газбен әрекеттесу қарқындылығын сипаттайды. Ол адсорбенттің газбен толтырылу дәрежесіне тәуелсіз және теріс мәнге ие болады.

Адсорбент бетін әрбір толтыру дәрежесіне –  $q_A$  – адсорбцияның дифференциалдық жылуы сәйкес келеді. Бұл жылу изостериялық, себебі  $A = const$  жағдайы орындалады.

Изостераны ( $P$ -ның  $T$ -ға тәуелділігі) тұрғызу үшін бірнеше температурада изотерманы алып, сызбанұсқада  $A = const$  жағдайында изотерманы қиятын горизонталь сызықтар (мысалы, 3.2 суреттегі  $ab$  сызығы) жүргізу қажет.

$T_1, T_2, T_3, \dots$ , температурадағы  $P_1, P_2, P_3, \dots$ , қысымды біле отырып,  $q_a$  – адсорбцияның дифференциалдық изостериялық жылуын анализдік және сызбанұсқалық бойынша есептеуге болады.

Анализдік әдіс мына формулаға негізделген:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{q_A}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.7)$$

[ $K = \frac{1}{P}$  үшін (3.5) қараңыз] (мұндағы  $q_A = -\Delta H_A$ ).

$q_A$  шамасын сызбанұсқалық анықтау үшін анықталмаған интеграл қолданылады:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + const = \frac{q_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (3.8)$$

$\frac{q_A}{R}$  – көбейткіші  $\ln P(1/T)$  координатасында тұрғызылған түзудің бұрыштық коэффициенті. Бұрыштық коэффициентті анықтап (түзудің абсцисса осіне еңкею бұрышының тангенсі),  $q_A$  – адсорбцияның дифференциалдық изостериялық жылуын есептеуге болады.

Лэнгмюр теңдеуін 1) адсорбент беті біртекті; 2) газ қысымы кішірек; 3) беттік қабатта адсорбат молекуласы бір-бірімен әрекеттеспей, ал адсорбент бетті **мономолекулалық** қабатпен қапталған жағдайларда қолданады. Тәжірибе жүзінде өте аз жүйелер бұл талаптарды қанағаттандырады. Бұл теория температураның белгілі аралығында, идеал газдар мен азоттың; бөлме температурасына жақын температурада Лэнгмюр теориясы графиттелген термиялық күйеге бензолдың адсорбциясын зерттеуде қолданылады.

• **Есеп 3.1.** Графиттелген термиялық күйеге әртүрлі температурадағы (кесте 3.1) аргонның адсорбциялануының тәжірибелік мәліметтерін қолданып:

1) үш адсорбция изотермасын тұрғызыңыз;

2) мәліметтерді кестеге алдын-ала жазып,  $P/A$ -ның  $P$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызыңыз. 130 К температурадағы  $P/A$ -ның  $P$ -ға тәуелділігінің түзуінің бұрыштық коэффициенті бойынша табылған шектік адсорбцияның мәнін қолданып, адсорбенттің меншікті бетін есептеңіз (аргон молекуласының беттегі алатын ауданын  $13,2 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/молекула деп алыңыз);

3) бұрыштық коэффициент бойынша, сонымен бірге,  $P/A$ -ның  $P$ -ға тәуелділігінің түзуі ордината осін қиғандағы кесінді бойынша, Лэнгмюр теңдеуіндегі  $K'$ ,  $K''$ ,  $K'''$  константаларын анықтап, алдын-ала  $\ln K$  және  $1/T$  мәндерін кестеге жазып,  $\ln K$ -ның  $1/T$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызыңыз. Осы сызбанұсқа бойынша адсорбция энтальпиясын  $\Delta H$  есептеңіз [(3.6) қараңыз];

4)  $A = 0,05$  моль/кг;  $A = 0,1$  моль/кг және  $A = 0,15$  моль/кг мәндері үшін, алдын-ала кестеге (кесте 3.4) осы мәндер үшін, қысымның температураға тәуелділігін жазып, 3 изостера тұрғызыңыз (сур 3.2 горизонталь сызықты қараңыз);

5) кесте 3.4 мәліметтерін қолданып, кестеге алдын-ала  $\ln P$ -ның  $1/T$ -ға тәуелділігін жазып, (кесте 3.5),  $A$  үш мәніне (4 п. көрсетілген) дифференциалдық изостериялық жылуды анықтаңыз.

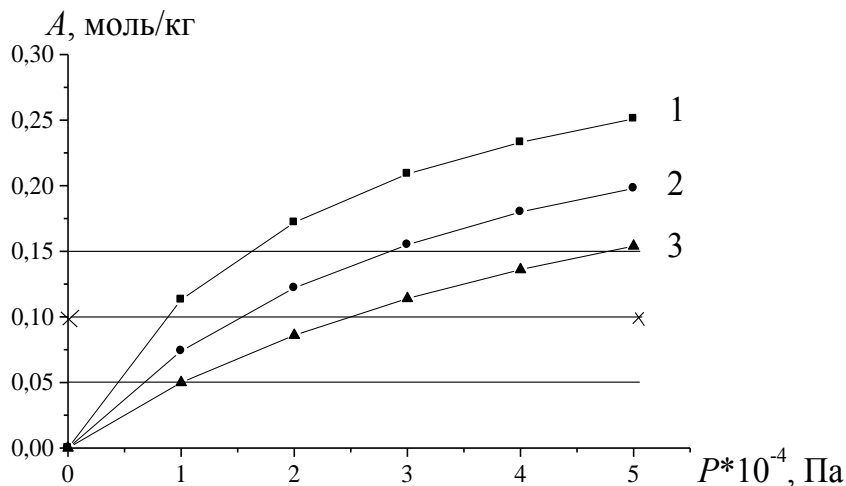
*Шешуі:*

1. Бастапқы тәжірибелік мәліметтерді кестеге жазамыз.

Кесте 3.1. Аргонның меншікті адсорбциясының қысымға тәуелділігі

$P \cdot 10^4$ , Па	1	2	3	4	5
$A_{120}$ , моль/кг	0,113	0,172	0,209	0,233	0,251
$A_{125}$ , моль/кг	0,074	0,122	0,155	0,180	0,198
$A_{130}$ , моль/кг	0,050	0,086	0,114	0,136	0,154

Кесте 3.1 мәліметтерін қолданып, графиттелген термиялық күйеге аргонның адсорбциясының үш изотермасын тұрғызамыз (сур. 3.3).



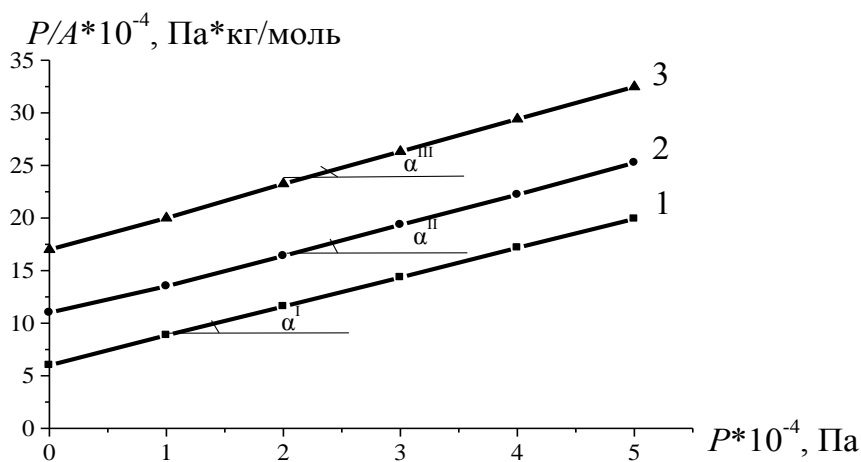
**Сурет 3.3. Адсорбция изотермасы:**  
1 –  $T = 120$  К; 2 –  $T = 125$  К; 3 –  $T = 130$  К

2. Барлық қысым үшін  $P/A$  мәндерін кестеге жазамыз.

Кесте 3.2. Әртүрлі температурадағы  $P/A$ -ның қысымға тәуелділігі

$P \cdot 10^{-4}$ , Па	1	2	3	4	5
$P/A_{120} \cdot 10^{-4}$ , Па моль/кг	8,85	11,59	14,35	17,17	19,92
$P/A_{125} \cdot 10^{-4}$ , Па моль/кг	13,51	16,39	19,35	22,22	25,25
$P/A_{130} \cdot 10^{-4}$ , Па моль/кг	20,00	23,26	26,32	29,41	32,47

3. Кесте 3.2 мәліметтерін қолданып,  $P/A$ -ның  $P$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызамыз (сур 3.4).



**Сурет 3.4.  $P/A(P)$  функциясы:**  
1 –  $T = 120$  К; 2 –  $T = 125$  К; 3 –  $T = 130$  К

Сур. 3.4 мәліметтерін қолданып, Лэнгмюр теңдеуінің константаларын есептейміз.

а) Нүктелер бойынша абсцисса осіне түзудің еңкею бұрышының тангенсін табамыз (кесте 3.2 қараңыз):

- $T = 120 \text{ К}$  болғанда,  $\text{tg} \alpha' = 2,7675 \text{ кг/моль}$ ;
- $T = 125 \text{ К}$  болғанда,  $\text{tg} \alpha'' = 2,935 \text{ кг/моль}$ ;
- $T = 120 \text{ К}$  болғанда,  $\text{tg} \alpha''' = 3,1175 \text{ кг/моль}$ .

Бұл тангенстің мәндері арқылы, барлық температура үшін,  $A_\infty$  – шектік мономолекулалық адсорбцияны анықтаймыз:

- $A'_\infty (T = 120 \text{ К}) = 0,36 \text{ моль/кг}$ ;
- $A''_\infty (T = 125 \text{ К}) = 0,34 \text{ моль/кг}$ ;
- $A'''_\infty (T = 130 \text{ К}) = 0,32 \text{ моль/кг}$ .

б) Ордината осін қиған кесінді арқылы, Лэнгмюр теңдеуінің  $K'$ ,  $K''$ ,  $K'''$  константаларын анықтаймыз.

- $T = 120 \text{ К}$  болғанда,  $1/(K' \cdot A'_\infty) = 6,04 \cdot 10^4 \text{ Па} \cdot \text{кг/моль}$ ;
- $T = 125 \text{ К}$  болғанда,  $1/(K'' \cdot A''_\infty) = 10,5 \cdot 10^4 \text{ Па} \cdot \text{кг/моль}$ ;
- $T = 130 \text{ К}$  болғанда,  $1/(K''' \cdot A'''_\infty) = 17,09 \cdot 10^4 \text{ Па} \cdot \text{кг/моль}$ , сәйкесінше:
- $K' (T = 120 \text{ К}) = 0,46 \cdot 10^{-4} (\text{Па}^{-1})$ ;
- $K'' (T = 125 \text{ К}) = 0,28 \cdot 10^{-4} (\text{Па}^{-1})$ ;
- $K''' (T = 130 \text{ К}) = 0,18 \cdot 10^{-4} (\text{Па}^{-1})$ .

4.  $T = 130 \text{ К}$  тең болғанда  $A_\infty$  біле отырып, адсорбенттің меншікті бетін табамыз ( $W_0$  – аргон молекуласының адсорбент бетінде алатын ауданы  $13,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекулаға тең}$ ):

$$W_{\text{менш}} = 0,32 \text{ моль/кг} \cdot 13,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 / \text{молекула} \times \\ \times 6,023 \cdot 10^{23} \text{ молекула / моль} = 25,44 \cdot 10^3 \text{ м}^2 / \text{кг}$$

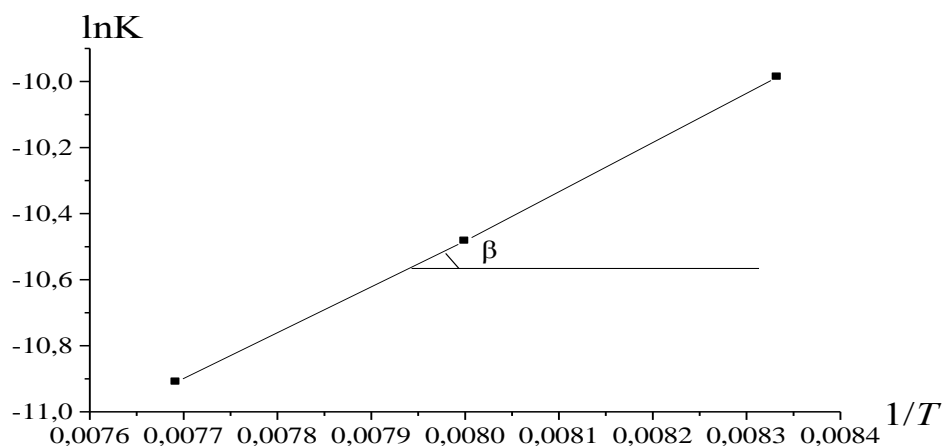
[(3.3) қараңыз].

5.  $\ln K$ -ның  $1/T$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын алдын-ала кестені толтырып, тұрғызамыз.

Кесте 3.3.  $\ln K$ -ның температураның кері мәніне тәуелділігі

T(K)	120	125	130
1/T (K <sup>-1</sup> )	0,008333	0,008	0,007692
K·10 <sup>4</sup> (Па <sup>-1</sup> )	0,46	0,28	0,18
lnK	-9,9865	-10,4830	-10,9100





Сурет 3.5.  $\ln K(1/T)$  функциясы

Түзудің абсцисса осіне еңкею бұрышының тангенсін ( $\operatorname{tg}\beta$ ) табамыз:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{-9,9865 + 10,9100}{0,008333 - 0,007692} = 1440\text{K},$$

сәйкесінше,

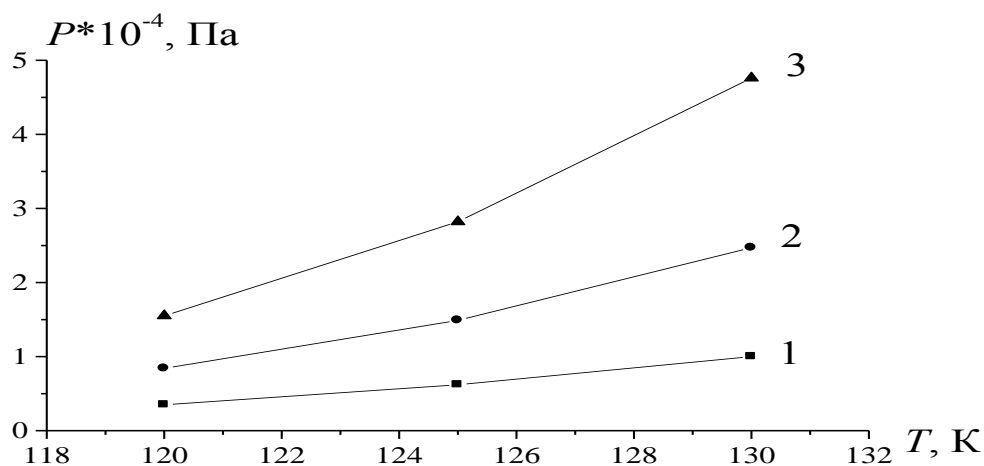
$$\Delta H = -8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}) \cdot 1440\text{K} = -11972 \text{ Дж}/\text{моль}$$

[(3.6) қараңыз]) (себебі нүктелер түзу бойында жатқандықтан, есептеуді кесте 3.3 мәліметтері бойынша жүргізуге болады).

6.  $A = 0,05$  моль/кг,  $A = 0,1$  моль/кг және  $A = 0,15$  моль/кг мәндері үшін (сур. 3.2 горизонталь сызықты қараңыз), алдын-ала кестеге қысымның температураға тәуелділігінің мәндерін жазып, 3 изотераны тұрғызамыз (сур. 3.6).

Кесте 3.4.  $A$  әртүрлі мәндері үшін  $P(T)$  функциясы

$A$ , моль/кг	$T$ , К	$P$ , Па
0,05	130	$P'_1 = 1 \cdot 10^4$
	125	$P'_2 = 0,62 \cdot 10^4$
	120	$P'_3 = 0,35 \cdot 10^4$
0,1	130	$P''_1 = 2,47 \cdot 10^4$
	125	$P''_2 = 1,49 \cdot 10^4$
	120	$P''_3 = 0,84 \cdot 10^4$
0,15	130	$P'''_1 = 4,76 \cdot 10^4$
	125	$P'''_2 = 2,82 \cdot 10^4$
	120	$P'''_3 = 1,55 \cdot 10^4$



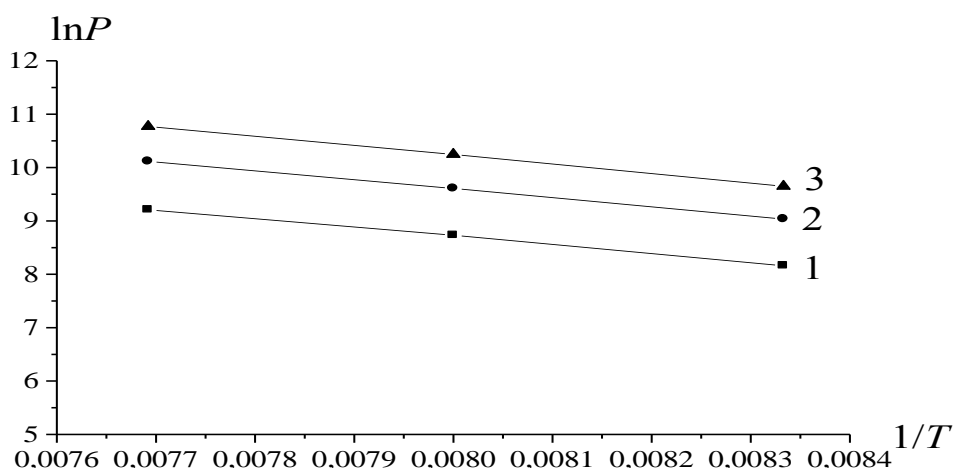
**Сурет 3.6. Изостералар**

1 –  $A = 0,05$  моль/кг; 2 –  $A = 0,1$  моль/кг; 3 –  $A = 0,15$  моль/кг

7. Кесте 3.4 мәліметтерінің негізінде,  $A_1 = 0,05$  моль/кг,  $A_2 = 0,1$  моль/кг және  $A_3 = 0,15$  моль/кг мәндері үшін, алдын-ала кестеге  $\ln P$ -ның  $1/T$ -ға тәуелділігінің мәндерін жазып, дифференциалдық изостериялық жылуды анықтаймыз. Сонан соң үш сызбанұсқалық тәуелділікті тұрғызамыз (сур 3.7).

Кесте 3.5.  $A$  әртүрлі мәндері үшін  $\ln P(1/T)$  функциясы

$A$ , моль/кг	$1/T$ , $K^{-1}$	$\ln P$ , Па
0,05	$1/130=0,007692$	$\ln P'_1 = 9,210$
	$1/125=0,008$	$\ln P'_2 = 8,732$
	$1/120=0,008333$	$\ln P'_3 = 8,160$
0,1	$1/130=0,007692$	$\ln P''_1 = 10,115$
	$1/125=0,008$	$\ln P''_2 = 9,609$
	$1/120=0,008333$	$\ln P''_3 = 9,036$
0,15	$1/130=0,007692$	$\ln P'''_1 = 10,770$
	$1/125=0,008$	$\ln P'''_2 = 10,247$
	$1/120=0,008333$	$\ln P'''_3 = 9,648$



**Сурет 3.7.  $\ln P(1/T)$  функциясы**

1 –  $A = 0,05$  моль/кг; 2 –  $A = 0,1$  моль/кг; 3 –  $A = 0,15$  моль/кг

$\ln P$ -ның  $1/T$ -ға тәуелділігінің 3 қисығын тұрғызып, бұрыштық коэффициент бойынша (кесте 3.5 мәліметтері бойынша анықтауға болады). Адсорбцияның изотериялық дифференциалдық жылуының 3 мәнін табамыз [(3.8) қараңыз]:

- $A = 0,05$  моль/кг үшін,  $q'_a = 13616$  Дж/моль;
- $A = 0,1$  моль/кг үшін,  $q''_a = 14045$  Дж/моль;
- $A = 0,15$  моль/кг үшін,  $q'''_a = 14527$  Дж/моль.

Адсорбцияның дифференциалдық изостериялық жылуы, бетті толтыру дәрежесінен өте әлсіз тәуелді. Бұл адсорбент бетінің (нақты жағдайда графиттелген термиялық күйе) біртекті екендігін дәлелдейді.

### Жеке тапсырма 3.1

1. Әртүрлі варианттар кестесіндегі мәліметтерді пайдаланып, графиттелген күйе бетіндегі бензолдың адсорбциясының 3 изотермасын тұрғызыңыз.

2. (3.2) теңдеу түріндегі Лэнгмюр теңдеуінің сызықты түрін қолданып,  $P/A$ -ның  $P$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызу арқылы осы теңдеудің қолданылуын тексеріңіз. Түзудің абсцисса осіне еңкею бұрышының тангенсі бойынша, температураның үш мәні үшін  $A_\infty$  – шектік мономолекулалық адсорбцияны, ал ордината осін қиятын кесінді мен түзудің еңкею бұрышының тангенсі бойынша –  $K$  шамасын анықтаймыз.

3.  $T = 293\text{K}$  мәнінде  $A_\infty$  – шектік мономолекулалық адсорбцияны анықтап, (3.3) формула бойынша адсорбенттің меншікті бетін есептеңіз (графиттелген күйе бетіндегі бензол молекуласының алатын ауданы  $W_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекула}$ ).

4.  $\ln K$ -ның  $1/T$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызып,  $\Delta H$  анықтаңыз.

5.  $A = 0,01$  моль/кг;  $A = 0,02$  моль/кг мәндері үшін изостераны тұрғызып, адсорбцияның дифференциалдық изостериялық жылуын анықтаңыз. Алынған нәтижелерді талдаңыз.

## 1 Вариант

P, Па	0	10	30	50	70
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0086	0,0204	0,0281	0,0335
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0051	0,0132	0,0194	0,0242
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0031	0,0084	0,0129	0,0167

## 2 Вариант

P, Па	0	11	31	51	71
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0094	0,0209	0,0284	0,0337
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0056	0,0136	0,0197	0,0244
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0033	0,0086	0,0131	0,0169

## 3 Вариант

P, Па	0	12	32	52	72
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0101	0,0213	0,0287	0,0339
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0061	0,0140	0,0199	0,0246
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0036	0,0088	0,0133	0,0171

## 4 Вариант

P, Па	0	13	33	53	73
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0108	0,0218	0,0290	0,0341
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0065	0,0146	0,0202	0,0248
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0039	0,0091	0,0135	0,0172

## 5 Вариант

P, Па	0	14	34	54	74
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0115	0,0222	0,0293	0,0343
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0070	0,0146	0,0205	0,0250
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0042	0,0094	0,0137	0,0174

## 6 Вариант

P, Па	0	15	35	55	75
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0121	0,0226	0,0296	0,0346
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0074	0,0149	0,0207	0,0252
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0045	0,0096	0,0139	0,0176

## 7 Вариант

P, Па	0	16	36	56	76
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0128	0,0230	0,0299	0,0348
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0079	0,0152	0,0210	0,0255
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0048	0,0098	0,0141	0,0178

## 8 Вариант

P, Па	0	17	37	57	77
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0134	0,0234	0,0302	0,0350
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0083	0,0155	0,0212	0,0257
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0051	0,0101	0,0143	0,0179

## 9 Вариант

P, Па	0	18	38	58	78
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0140	0,0238	0,0304	0,0352
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0087	0,0158	0,0214	0,0259
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0054	0,0103	0,0145	0,0181

## 10 Вариант

P, Па	0	19	39	59	79
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0146	0,0242	0,0307	0,0354
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0091	0,0162	0,0216	0,0261
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0056	0,0105	0,0147	0,0182

## 11 Вариант

P, Па	0	20	40	60	80
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0152	0,0246	0,0310	0,0356
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0095	0,0165	0,0219	0,0263
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0059	0,0108	0,0149	0,0183

## 12 Вариант

P, Па	0	21	41	61	81
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0158	0,0250	0,0312	0,0358
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0099	0,0168	0,0222	0,0264
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0061	0,0110	0,0150	0,0185

## 13 Вариант

P, Па	0	22	42	62	82
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0163	0,0253	0,0315	0,0360
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0103	0,0171	0,0224	0,0266
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0061	0,0112	0,0152	0,0187

## 14 Вариант

P, Па	0	23	43	63	83
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0169	0,0257	0,0318	0,0362
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0107	0,0174	0,0226	0,0268
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0067	0,0114	0,0114	0,0189

## 15 Вариант

P, Па	0	24	44	64	84
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0174	0,0261	0,0320	0,0366
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0111	0,0177	0,0229	0,0270
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0069	0,0116	0,0154	0,0191

## 16 Вариант

P, Па	0	25	45	65	85
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0180	0,0264	0,0323	0,0366
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0114	0,0180	0,0232	0,0272
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0072	0,0118	0,0156	0,0192

### 17 Вариант

P, Па	0	26	46	66	86
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0185	0,0268	0,0325	0,0367
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0118	0,0183	0,0234	0,0274
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0075	0,0120	0,0158	0,0194

### 18 Вариант

P, Па	0	27	47	67	87
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0190	0,0271	0,0328	0,0369
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0122	0,0186	0,0236	0,0276
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0077	0,0122	0,0160	0,0195

### 19 Вариант

P, Па	0	28	48	68	88
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0195	0,0274	0,0330	0,0371
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0125	0,0189	0,0238	0,0278
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0079	0,0124	0,0162	0,0197

### 20 Вариант

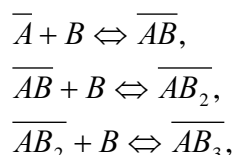
P, Па	0	29	49	69	89
A <sub>293</sub> , моль/кг	0	0,0199	0,0278	0,0332	0,0373
A <sub>303</sub> , моль/кг	0	0,0129	0,0191	0,0240	0,0279
A <sub>313</sub> , моль/кг	0	0,0082	0,0127	0,0165	0,0198

## Брунауэр – Эммет – Теллер (БЭТ) теориясы

Лэнгмюр тендеуін мономолекулалық қабаттың бетінде заттың адсорбциялануы жүрмеген жағдайда ғана қолдануға болады.

Газдар мен будың *полимолекулалық* адсорбциялануы жағдайында басқа теориялар қолданылады, оның ішінде адсорбат – адсорбат әрекеттесуін ескермейтін эмбебап теорияның бірі – БЭТ теориясы.

БЭТ теориясының аясында адсорбция процесін жүйелі квазихимиялық реакция түрінде қарастырады:



мұндағы  $\overline{A}$  – адсорбциялық орталық;  $\overline{AB}, \overline{AB}_2, \overline{AB}_3, \dots$  – беттік қабаттағы адсорбциялық компоненттер;  $B$  – адсорбат молекуласы.

Бұл реакциялардың тепе-теңдік константасы сәйкесінше,  $K', K'', K''', \dots$  тең.

БЭТ теориясының авторлары келесі болжамдарды ұсынды: бірінші қабаттан басқа барлық қабаттарда конденсациялану кезіндегідей әрекеттесу болады, себебі  $B$  затының молекулалары ғана өзара әрекеттеседі деп болжайды. Сондықтан былай қабылданды:

$$K'' = K''' = \dots = K_L = \frac{1}{P_s}$$

мұндағы  $K_L$  – бу конденсациясының константасы;  $P_s$  – нақты температурадағы сұйық  $B$  затының үстіндегі қаныққан бу қысымы.

Оңайлату үшін мынадай белгілеу енгізілді:

$$K' = \frac{K'}{K_L} \cdot K_L = k \cdot K_L = k \cdot \frac{1}{P_s}$$

мұндағы  $k$  тұрақтысы будың адсорбциясы мен конденсацияның тепе-теңдік константаларының қатынасына тең, ол адсорбат молекуласына беттің ынтықтылық дәрежесін сипаттайды.

Өзгертулер арқылы  $X$  – меншікті адсорбция (моль/кг) мен  $P$  қысым арасында келесі байланыс алынды:

$$X = A_\infty \frac{k \cdot P/P_s}{(1 - P/P_s) \cdot [1 + (k-1)P/P_s]} \quad (3.9)$$

мұндағы  $A_\infty$  – шекті мономолекулалық адсорбция.

Тәжірибелік мәліметтерді өңдеу кезінде БЭТ теңдеуін сызықты түрде қолданады:

$$\frac{P/P_s}{X(1 - P/P_s)} = \frac{1}{A_\infty \cdot k} + \frac{k-1}{A_\infty \cdot k} \cdot P/P_s \quad (3.10)$$

(3.10) теңдеуі сызбанұсқадан екі тұрақты параметрлерді: түзудің еңкею бұрышы [бұрыштық коэффициент  $(k-1)/(A_\infty \cdot k)$  тең] бойынша  $A_\infty$  және осы тәуелділікті экстраполяциялау арқылы ордината осін қиятын кесінді [кесінді  $1/(A_\infty \cdot k)$  тең] бойынша  $k$  анықтауға болады.

Егер адсорбцияланған заттың мөлшері моль/кг(г) өрнектеліп,  $W_0$  бетте адсорбат молекуласының алатын ауданы белгілі болса,  $A_\infty$  анықтап, (3.3) формула бойынша адсорбенттің меншікті бетін есептеуге болады.

Егер адсорбцияланған заттың мөлшері кг(г)/кг(г) өрнектелсе, (3.3) формула келесі түрде болады:

$$W_{\text{менш}} = (m_\infty / M) W_0 N_{A_6} \quad (3.11)$$

мұндағы  $m_\infty$  – қатты дененің грамына (килограмға) моноқабаттың граммен (килограммен) алғандағы сыйымдылығы;  $M$  – адсорбаттың молярлық массасы.

Егер моноқабат сыйымдылығы қалыпты жағдайда газ көлемі түрінде өрнектеліп және  $V_\infty$  [л/г(кг)] шамасына тең болса, онда меншікті бет келесі формуламен өрнектеледі:

$$W_{\text{менш}} = (V_\infty / 22,4) W_0 N_{A_6} \quad (3.12)$$

Егер моноқабат сыйымдылығы моль/м<sup>2</sup> өрнектелсе, онда моноқабат сыйымдылығын біле отырып, беттік қабаттағы адсорбат молекуласының алатын ауданы мына формуламен анықталады:

$$W_0 = 1/(A_\infty N_{A_6}) \quad (3.13)$$

[(2.18) салыстырыңыз]

БЭТ моделі пайда болған кезеңнен қазіргі күнге дейін сынға ұшырауда.

Біріншіден, БЭТ теориясы бойынша, энергиялық біртекті беттер ерекше, ал біртекті беттер – қағида екендігі белгілі болса да, барлық адсорбциялық орындар бетте энергиялық эквивалентті.

Теорияның басқа жорамалы адсорбат пен адсорбент молекулаларының арасындағы әрекеттесулерді («вертикаль» әрекеттесулер) ескеріп, нақты адсорбциялық қабаттың бетіндегі адсорбат молекулаларының арасындағы әрекеттесу күштерін («горизонталь» әрекеттесулер) ескермейді. Бірақ, молекулааралық күштердің табиғатын талдай отырып, адсорбат – адсорбат әрекеттесуі маңызды деп қорытындылауға болады.

Бірінші қабаттан басқа барлық қабаттардағы молекулаларды бір-біріне ұқсас деп қарастырылған жорамал да талас туғызады.

Жоғарыдағыларды ескере отырып, БЭТ теориясы  $0,4 > P/P_s > 0,05$  интервалында қолданылады, бірақ бұл интервал біраз өзгереді.

• **Есеп 3.2.** (3.9) формуланы қолданып,  $k$  әртүрлі мәндері үшін,  $X/A_\infty - P/P_s$  координатасында БЭТ изотермасын тұрғызыңыз.

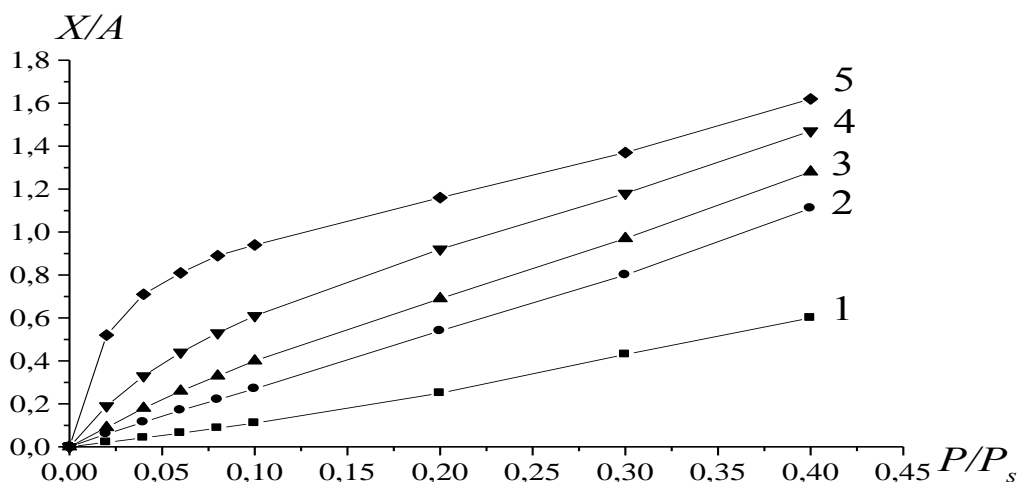
*Шешуі:*

$k = 1, 3, 5, 11, 51$  үшін  $X/A_\infty$  және  $P/P_s$  мәндерін кестеге алдын-ала жазамыз.

Кесте 3.6.  $k$  әртүрлі мәндері үшін  $X/A_\infty(P/P_s)$  функциясы

$P/P_s$	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,2	0,3	0,4
$X/A_\infty(R=1)$	0	0,021	0,042	0,064	0,087	0,11	0,25	0,43	0,60
$X/A_\infty(R=3)$	0	0,060	0,115	0,170	0,220	0,27	0,54	0,80	1,10
$X/A_\infty(R=5)$	0	0,090	0,180	0,260	0,330	0,40	0,69	0,97	1,28
$X/A_\infty(R=11)$	0	0,190	0,330	0,440	0,530	0,61	0,92	1,18	1,47
$X/A_\infty(R=51)$	0	0,520	0,710	0,810	0,890	0,94	1,16	1,37	1,62

Кестедегі мәліметтерді пайдаланып,  $X/A_\infty(P/P_s)$  функциясының сызбанұсқасын тұрғызамыз (сур. 3.8).

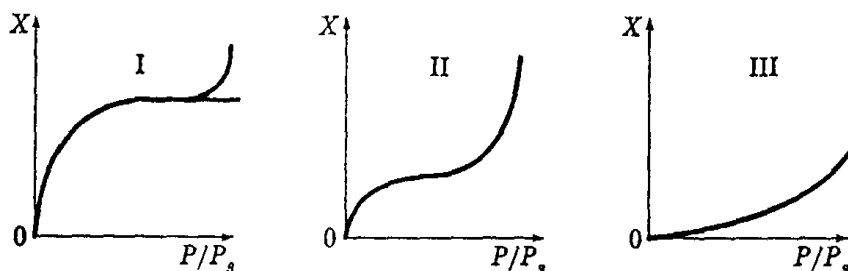


Сурет 3.8.  $k$  әртүрлі мәндері үшін  $X/A_\infty$ -ның  $P/P_s$ -ке тәуелділігі:  
 1 –  $k = 1$ ; 2 –  $k = 3$ ; 3 –  $k = 5$ ; 4 –  $k = 11$ ; 5 –  $k = 51$



Суреттен көргеніміздей,  $k$  аз мәнінде БЭТ теңдеуі ІІІ типті изотерманың қисығын сипаттайды (сур. 3.9), ал  $k$  артқан кезде изотермада майысу нүктесі пайда болып, ІІ типті изотермаға сәйкес келеді.

$k$  үлкен мәнінде (әдетте хемосорбция жағдайында) БЭТ изостермасы Лэнгмюр изотермасына ұқсас болады.



Сурет 3.9. Аз қысымда адсорбцияны зерттеу кезінде жиі кездесетін адсорбция изотермасының үш типі

$X/A_\infty$ -ның  $P/P_s$ -қа ұқсас тәуелділік  $k$  әртүрлі мәндерінде, температураның кең диапазонында алынады.

- **Есеп 3.3.** 77 К температурада графиттелген термиялық күйеде азоттың адсорбция изотермасынан (кесте 3.7) адсорбенттің меншікті бетін анықтаңыз (адсорбент бетіндегі азот молекуласының ауданы  $W_0 = 16,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{молекула}$ ны құрайды).

Кесте 3.7. Графиттелген термиялық күйеде азоттың  $X$  – меншікті адсорбциясының  $P/P_s$  салыстырмалы қысымға тәуелділігі

$P/P_s$	0,04	0,08	0,13	0,17	0,22	0,28
$X$ , моль/кг	0,238	0,267	0,285	0,303	0,324	0,350

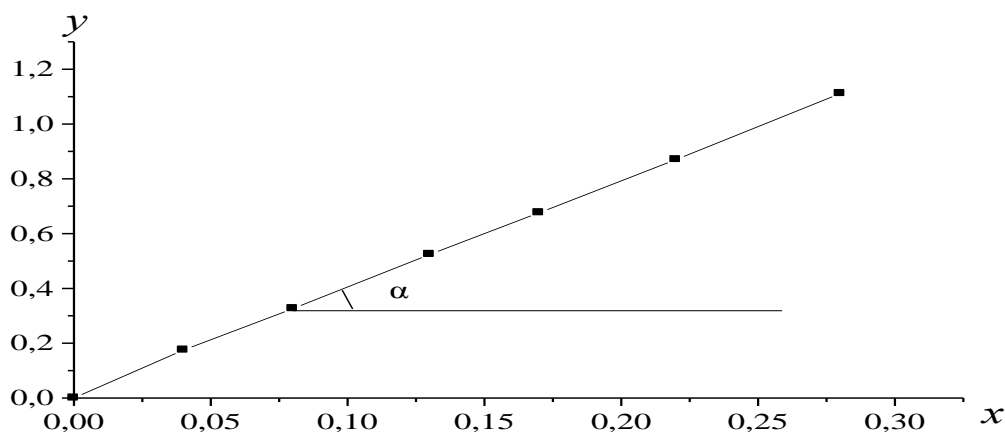
*Шешуі:*

Мәндерді алдын-ала кестеге жазып, сызбанұсқадан БЭТ теңдеуінің  $A_\infty$  және  $k$  константаларын анықтаймыз (сурет 3.10).  $x = P/P_s$  (кесте 3.8) әртүрлі мәндері үшін:

$$y = \frac{P/P_s}{X(1 - P/P_s)}$$

Кесте 3.8.  $y$ -тің  $x$ -ке тәуелділігі

$P/P_s$	0,04	0,08	0,13	0,17	0,22	0,28
$y$ , моль/кг	0,175	0,326	0,524	0,676	0,870	1,111



Сурет 3.10.  $\frac{P/P_s}{X(1-P/P_s)}$ -тің  $P/P_s$ -ке тәуелділігі

Түзудің бұрыштық коэффициентін есептейміз (оның бойында жатқан нүктелерді пайдаланамыз):

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{0,676 - 0,175}{0,17 - 0,04} = 3,85 \text{ кг/моль}$$

Ордината осін қиятын кесінді 0,005 кг/моль тең. Сонымен,  $\frac{1}{A_\infty} = \frac{1}{A_\infty \cdot k} + \frac{k-1}{A_\infty \cdot k} = 3,85 + 0,005 = 3,855 \text{ кг/моль}$  және  $A_\infty = 0,259 \text{ моль/кг}$ .

$A_\infty$  біле отырып,  $k$  онай табуға болады:

$$k = \frac{1}{0,259 \text{ моль/кг} \cdot 0,005 \text{ кг/моль}} = 772.$$

Графиттелген термиялық күйенің меншікті бетін анықтаймыз:

$$W_{\text{мети.}} = 0,259 \text{ моль/кг} \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 / \text{молекула} \times \\ \times 6,023 \cdot 10^{23} \text{ молекула/моль} = 25,27 \cdot 10^3 \text{ м}^2 / \text{кг}$$

### Жеке тапсырма 3.2

1. Әрбір вариантта келтірілген мәліметтерді пайдаланып,  $\frac{P/P_s}{X(1-P/P_s)}$  шамасын анықтаңыз.

2.  $\frac{P/P_s}{X(1-P/P_s)}$ -тің  $P/P_s$ -ке тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызып, БЭТ теңдеуінің константаларын табыңыз.

3.  $T = 77\text{K}$  мәнінде  $A_\infty$  – шектік мономолекулалық адсорбцияны анықтап, (3.13) формула бойынша графиттелген күйе бетіндегі азот молекуласының алатын  $W_0$  – ауданын есептеңіз.

## 1 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,045	0,070	0,140	0,180	0,300
X, моль/м <sup>2</sup>	7,51	8,70	10,64	11,49	14,05

## 2 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,046	0,071	0,141	0,185	0,305
X, моль/м <sup>2</sup>	7,57	8,74	10,66	11,60	14,17

## 3 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,047	0,072	0,142	0,190	0,310
X, моль/м <sup>2</sup>	7,63	8,78	10,68	11,70	14,28

## 4 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,048	0,073	0,143	0,195	0,315
X, моль/м <sup>2</sup>	7,69	8,82	10,70	11,80	14,39

## 5 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,049	0,074	0,144	0,200	0,320
X, моль/м <sup>2</sup>	7,75	8,85	10,72	11,90	14,52

## 6 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,050	0,075	0,145	0,205	0,325
X, моль/м <sup>2</sup>	7,80	8,88	10,74	12,00	14,65

## 7 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,051	0,076	0,146	0,210	0,330
X, моль/м <sup>2</sup>	7,85	8,92	10,76	12,10	14,77

## 8 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,052	0,077	0,147	0,215	0,335
X, моль/м <sup>2</sup>	7,90	8,96	10,78	12,20	14,89

## 9 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,053	0,078	0,148	0,220	0,340
X, моль/м <sup>2</sup>	7,95	8,99	10,81	12,30	15,02

## 10 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,054	0,079	0,149	0,225	0,345
X, моль/м <sup>2</sup>	8,00	9,02	10,84	12,42	15,15

## 11 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,055	0,080	0,150	0,230	0,350
X, моль/м <sup>2</sup>	8,05	9,06	10,86	12,52	15,28

## 12 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,056	0,081	0,151	0,235	0,355
X, моль/м <sup>2</sup>	8,10	9,09	10,88	12,62	15,41

## 13 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,057	0,082	0,152	0,240	0,360
X, моль/м <sup>2</sup>	8,15	9,12	10,90	12,73	15,54

## 14 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,058	0,083	0,153	0,245	0,365
X, моль/м <sup>2</sup>	8,20	9,15	10,92	12,83	15,67

## 15 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,060	0,084	0,154	0,250	0,370
X, моль/м <sup>2</sup>	8,30	9,19	10,95	12,94	15,80

## 16 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,061	0,085	0,155	0,255	0,375
X, моль/м <sup>2</sup>	8,34	9,22	10,97	13,05	15,94

## 17 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,062	0,086	0,156	0,260	0,380
X, моль/м <sup>2</sup>	8,38	9,25	10,99	13,16	16,08

## 18 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,063	0,087	0,157	0,265	0,385
X, моль/м <sup>2</sup>	8,42	9,28	11,01	13,27	16,23

## 19 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,064	0,088	0,158	0,270	0,390
X, моль/м <sup>2</sup>	8,46	9,31	11,03	13,38	16,35

## 20 Вариант

P/P <sub>S</sub>	0,065	0,089	0,159	0,275	0,395
X, моль/м <sup>2</sup>	8,50	9,34	11,05	13,49	16,50

### 3.2. Біртекті қатты беттегі адсорбат – адсорбат әрекеттесуі ескерілген адсорбция

Адсорбент – адсорбат және адсорбат – адсорбат молекулааралық әрекеттесулер ескеріліп, аз толтырулар үшін адсорбциялық тепе-теңдіктің жалпы теңдеуі болып вириалды түрдегі теңдеу табылады:

$$X = K_1 \cdot c + K_2 \cdot c + \dots, \quad (3.14)$$

мұндағы  $X$  – меншікті адсорбция (моль/м<sup>2</sup>);  $c$  – концентрация (моль/м<sup>3</sup>);  $K_1$  – кіші концентрацияда адсорбаттың адсорбентпен әрекеттесуін сипаттайтын константа (м). Ол адсорбцияның қарапайым теңдеуіндегі Генри константасының сандық шамасына тең болады:

$$X = K_{x,c} \cdot c \quad (3.15)$$

Бұл теңдеу *Генри теңдеуі* деп аталады.

$K_2$  – адсорбат – адсорбат әрекеттесуін ескеретін константа. Оны адсорбцияның молекулалық-статистикалық теориясын жиі қолданып есептейді.

Егер газ мөлшері қысым шамасымен анықталса, (3.14) теңдеуді келесі түрде жазуға болады:

$$X = K_1 \left( \frac{P}{RT} \right) + K_2 \left( \frac{P}{RT} \right)^2 \dots \quad (3.16)$$

#### • Ескерту

Егер қысым паскальмен өлшенсе,  $R$  әмбебап тұрақтысы 8,314 Дж/моль·К, егер атмосферамен өлшенсе, онда  $R$  мәні 0,082 л·атм/моль·К тең теңдеуі болады.

Мономолекулалық локалданбаған адсорбция үшін Хилл-де Бур теңдеуін жиі қолданады:

$$P = \frac{K'_1 \cdot \theta}{1 - \theta} \cdot \exp \left( \frac{\theta}{1 - \theta} - K_2 \cdot \theta \right), \quad (3.17)$$

мұндағы  $P$  – қысым;  $\theta$  – біртекті адсорбент бетін адсорбция молекуласымен моноқабатпен толтыру дәрежесі;  $K'_1$  – Генри константасы, ол қысым бірлігімен өрнектеліп,  $K_1$  (м) константасымен мына формула бойынша байланысқан:

$$K'_1 = \frac{R \cdot T}{W_0 \cdot N_{Ae} \cdot K_1} \quad (3.18)$$

мұндағы  $W_0$  – беттік қабатта адсорбат молекуласының алатын ауданы;  $N_{Ae}$  – Авогадро саны.

$K_1$  Генри константасының шамасы температураның белгілі интервалында жуықталған тәуелділікпен өрнектеледі:

$$\lg K_1 = B + A \cdot \frac{1}{T} \quad (3.19)$$

3.9 кестеде кейбір заттардың  $A$  және  $B$  константалары келтірілген.

Кесте 3.9. Графиттелген термиялық көмірде кейбір адсорбаттардың адсорбциясын зерттеу кезіндегі температура интервалы мен (3.19) теңдеудің константалары

Адсорбат	Температура интервалы, К			В	А
	бастапқы	соңғы	$T_{орт}$		
Ar	127,4	153,5	140,4	-4,1914	465,6
CO	118	148,1	133,0	-3,9372	470,7
CO <sub>2</sub>	193,2	303,2	238,2	-4,7840	792,0
Kr	164,0	209,5	186,7	-4,0860	580,0
NO <sub>2</sub>	191,0	226,4	208,7	-4,3830	783,2
He	201,5	251,4	226,5	-3,8081	715,8
CCl <sub>4</sub>	295,2	373,2	334,2	-4,3433	1585,0
CH <sub>4</sub> (метан)	122,6	169,7	145,6	-4,3720	615,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (этан)	179,5	215,4	197,5	-4,3835	904,6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (пропан)	218,9	269,2	244,0	-4,4355	1199,8
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (н-бутан)	295,7	356,0	325,8	-4,5136	1433,4
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (н-пентан)	329,2	373,2	351,2	-4,7476	1742,5
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (н-гексан)	348,2	453,2	400,7	-4,8160	2003,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (бензол)	343,2	438,2	390,7	-4,6900	1888,9
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (циклогексан)	343,2	433,2	388,2	-4,0155	1489,6
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> (толуол)	388,2	476,2	432,2	-5,0420	2319,7
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (этилбензол)	383,2	476,2	429,7	-5,1750	2498,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br (бромбензол)	413,0	463,4	438,2	-4,7445	2341,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (хлорбензол)	403,1	458,2	430,6	-4,8627	2287,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F (фторбензол)	358,0	428,4	393,2	-4,7663	1987,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I (иодбензол)	413,4	483,8	448,6	-4,6979	2464,4
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (диэтил эфирі)	325,4	423,2	374,3	-4,6707	1645,7
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (ди-н-бутил эфирі)	432,2	498,2	460,7	-5,4330	2777,9

Кейбір жүйелер үшін тәжірибелік мәліметтерден алынған  $K_1$  және  $K_2$  константаларының мәндерін қолдануға болады (3.10 және 3.11 кестелерді қараңыз).

Хилл-де Бур теңдеуі біртекті графиттелген көмір бетінде аргон, криптон, метан, этан, этилен, пропан, бутан, изобутан, бензол, диэтил эфирі, төртхлорлы көміртегі, хлороформ және фторхлорметанның адсорбция изотермасын қанағаттанарлықтай өрнектейді, сондықтан осы теңдеу есептеулерде қолданылады.

Кесте 3.10. Графиттелген термиялық көмірде этанның адсорбциясы үшін  $K_1$  константасының мәні

Температура T, К	Анықтау әдісіне байланысты $K_1$ (мкм) мәні	
	Вириалды коэффициентті теңдеу бойынша	Хилл – де Бур теңдеуі бойынша
213	0,82	0,88
203	1,29	1,39
188	2,70	3,05
173	6,70	8,20

Кесте 3.11. Хилл – де Бур теңдеуінің көмегімен графиттелген термиялық көмірдегі адсорбциясының тәжірибелік изотермасынан есептелген  $K_2$  константасының мәні

Адсорбат	Температура t, °C	$K_2$ мәні
Аргон	-195,7	5,5
Криптон	-183,0	6,2
Ксенон	-120,0	5,8
Көміртегі (IV) оксиді	-80,0	5,0
Этан	-100,0	5,4
	-85,0	4,8
	-70,0	4,2
	-60,0	3,8
	-24,7	2,5
Төртхлорлы көміртегі	-47,0	7,1
	-29,8	6,7
	20,0	5,5

• **Есеп 3.4.** Хилл – де Бур теңдеуін және кесте 3.9, 3.11 қолданып, 20°C температура және  $\theta = 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,55; 0,6$  мәндерінде графиттелген термиялық күйеге төртхлорлы көміртегінің адсорбция процесі үшін төртхлорлы көміртегінің бу қысымын анықтаңыз. Адсорбция изотермасын тұрғызып, алынған нәтижелерді талдаңыз.

*Шешуі:*

1. (3.19) теңдеуін және кесте 3.9 қолданып,  $K_1$  константасын табамыз:

$$\lg K_1 = -4,3433 + 1585/293 = 1,066$$

сондықтан  $K_1 = 11,648$  (мкм).

2.  $K_1$  константасын біле отырып,  $W_0 = 30 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/молекула үшін  $K_1'$  константасын есептейміз:

$$K_1' = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298\text{К}}{30 \cdot 10^{-20} \frac{\text{м}^2}{\text{молекула}} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \frac{\text{молекула}}{\text{моль}} \cdot 11,648 \cdot 10^{-6} \text{м}} = 1,157 \cdot 10^3 \text{ (Па)}$$

[(3.18) қараңыз].

3. Төртхлорлы көміртегінің бу қысымын анықтаймыз,  $\theta = 0,05$  үшін:

$$P = \frac{1,157 \cdot 10^3 \cdot 0,05}{0,95} \cdot \exp\left(\frac{0,05}{0,95} - 5,5 \cdot 0,05\right) = 48,75 \text{ Па,}$$

$\theta = 0,1$  үшін:

$$P = \frac{1,157 \cdot 10^3 \cdot 0,1}{0,9} \cdot \exp\left(\frac{0,1}{0,9} - 5,5 \cdot 0,1\right) = 82,88 \text{ Па,}$$

$\theta = 0,2$  үшін:

$$P = \frac{1,157 \cdot 10^3 \cdot 0,2}{0,8} \cdot \exp\left(\frac{0,2}{0,8} - 5,5 \cdot 0,2\right) = 123,63 \text{ Па,}$$

$\theta = 0,3$  үшін:

$$P = \frac{1,157 \cdot 10^3 \cdot 0,3}{0,7} \cdot \exp\left(\frac{0,3}{0,7} - 5,5 \cdot 0,3\right) = 146,18 \text{ Па},$$

$\theta = 0,4$  үшін:

$$P = \frac{1,157 \cdot 10^3 \cdot 0,4}{0,6} \cdot \exp\left(\frac{0,4}{0,6} - 5,5 \cdot 0,4\right) = 166,46 \text{ Па},$$

$\theta = 0,5$  үшін:

$$P = \frac{1,157 \cdot 10^3 \cdot 0,5}{0,5} \cdot \exp\left(\frac{0,5}{0,5} - 5,5 \cdot 0,5\right) = 201,06 \text{ Па},$$

$\theta = 0,55$  үшін:

$$P = \frac{1,157 \cdot 10^3 \cdot 0,55}{0,45} \cdot \exp\left(\frac{0,55}{0,45} - 5,5 \cdot 0,55\right) = 233,10 \text{ Па},$$

$\theta = 0,6$  үшін:

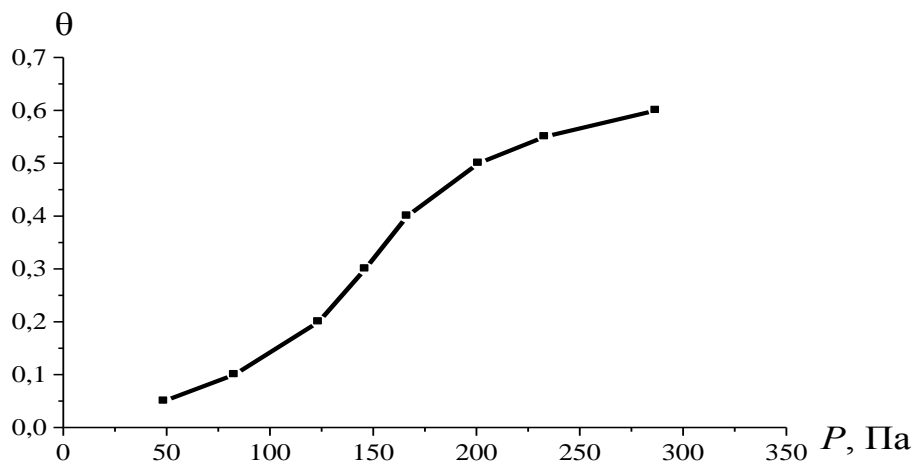
$$P = \frac{1,157 \cdot 10^3 \cdot 0,6}{0,4} \cdot \exp\left(\frac{0,6}{0,4} - 5,5 \cdot 0,6\right) = 286,88 \text{ Па}$$

[(3.17) қараңыз].

4. Алынған мәліметтерді  $\theta$ -ның  $P$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын (сур. 3.11) тұрғызу мақсатында, алдын-ала сәйкес мәндерді кестеге толтырамыз (кесте 3.12).

Кесте 3.12.  $20^\circ\text{C}$  температурада графиттелген термиялық күйеде төртхлорлы көміртегінің адсорбция процесі үшін  $\theta$  және  $P$  мәндері

$\theta$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,55	0,6
$P, \text{Па}$	48,75	82,88	123,63	146,18	166,46	201,06	233,10	286,88

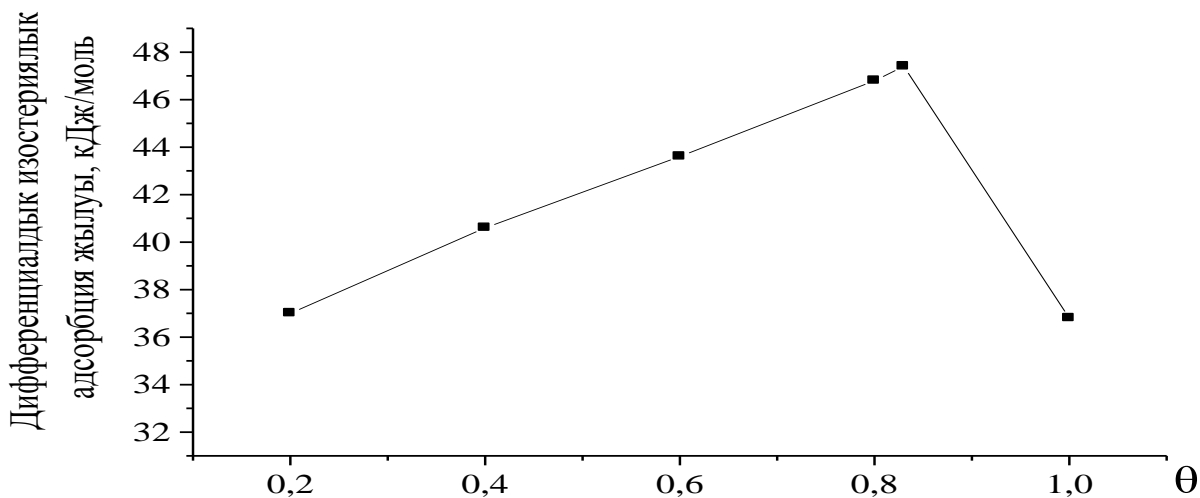


**Сурет 3.11.  $20^\circ\text{C}$  температурада графиттелген термиялық күйедегі төртхлорлы көміртегінің адсорбция изотермасы**

Суреттен көргеніміздей, төмен энергиялы біртекті беттегі адсорбция изотермасының қисығы қысым осіне қарай бағыттталып, сонан соң майысу нүктесі арқылы өтеді.



Мұндай изотермалар тығыз молекулалық қабат сыйымдылығының бетті 80 – 90 % толтыру облысында адсорбцияның дифференциалдық жылуы өсіп, сонан соң екінші және келесі қабаттарды толтырған кезде төмендейді (сур. 3.12) (3.1 есеппен салыстырыңыз).



**Сурет 3.12. 20 °С температурада графиттелген термиялық күйдегі төртхлорлы көміртегінің буының адсорбциясының дифференциалдық изостериялық жылуының бетті толтыру үлесіне тәуелділігі**

Суретте 20 °С температурада графиттелген термиялық күйдегі төртхлорлы көміртегі буының тәжірибелік мәліметтерден есептелген нүктелер бойынша адсорбциясының дифференциалдық изостериялық жылуы көрсетілген.

### Жеке тапсырма 3.3

1. Әр вариантта келтірілген тапсырмалар мен 3.10 және 3.11 кестелердегі мәліметтерді қолданып, алдын-ала  $K_1'$  константасын (3.18) теңдеу бойынша анықтап (беттік қабатта этан молекуласының алатын  $W_0$  ауданы  $22,45 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$  тең), 173 К және 188 К температуралардағы графиттелген термиялық күйенің бетін көрсетілген толтыру дәрежелерінің мәліметтері үшін этан буының қысымын есептеңіз.

2. Көрсетілген температуралардағы  $P_i'$ ,  $P_i''$  біле отырып,  $\theta$  әртүрлі мәндері үшін адсорбцияның  $q_A$  – дифференциалдық жылуын мына формула бойынша анықтаңыз:

$$\ln \frac{P_i''}{P_i'} = \frac{q_A}{R} \left( \frac{1}{173} - \frac{1}{188} \right)$$

[(3.7) теңдеуді қараңыз].

3.  $q_A$ -ның  $\theta$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызыңыз. Алынған тәуелділікті түсіндіріңіз.

### 1 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,10$	$\theta_2=0,30$	$\theta_3=0,50$	$\theta_1=0,10$	$\theta_2=0,30$	$\theta_3=0,50$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 2 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,11$	$\theta_2=0,31$	$\theta_3=0,51$	$\theta_1=0,11$	$\theta_2=0,31$	$\theta_3=0,51$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 3 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,12$	$\theta_2=0,32$	$\theta_3=0,52$	$\theta_1=0,12$	$\theta_2=0,32$	$\theta_3=0,52$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 4 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,13$	$\theta_2=0,33$	$\theta_3=0,53$	$\theta_1=0,13$	$\theta_2=0,33$	$\theta_3=0,53$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 5 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,14$	$\theta_2=0,34$	$\theta_3=0,54$	$\theta_1=0,14$	$\theta_2=0,34$	$\theta_3=0,54$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 6 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,15$	$\theta_2=0,35$	$\theta_3=0,55$	$\theta_1=0,15$	$\theta_2=0,35$	$\theta_3=0,55$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 7 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,16$	$\theta_2=0,36$	$\theta_3=0,56$	$\theta_1=0,16$	$\theta_2=0,36$	$\theta_3=0,56$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 8 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,17$	$\theta_2=0,37$	$\theta_3=0,57$	$\theta_1=0,17$	$\theta_2=0,37$	$\theta_3=0,57$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 9 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,18$	$\theta_2=0,38$	$\theta_3=0,58$	$\theta_1=0,18$	$\theta_2=0,38$	$\theta_3=0,58$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 10 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,19$	$\theta_2=0,39$	$\theta_3=0,59$	$\theta_1=0,19$	$\theta_2=0,39$	$\theta_3=0,59$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 11 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,20$	$\theta_2=0,40$	$\theta_3=0,60$	$\theta_1=0,20$	$\theta_2=0,40$	$\theta_3=0,60$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 12 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,21$	$\theta_2=0,41$	$\theta_3=0,61$	$\theta_1=0,21$	$\theta_2=0,41$	$\theta_3=0,61$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 13 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,22$	$\theta_2=0,42$	$\theta_3=0,62$	$\theta_1=0,22$	$\theta_2=0,42$	$\theta_3=0,62$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 14 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,23$	$\theta_2=0,43$	$\theta_3=0,63$	$\theta_1=0,23$	$\theta_2=0,43$	$\theta_3=0,63$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 15 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,24$	$\theta_2=0,44$	$\theta_3=0,64$	$\theta_1=0,24$	$\theta_2=0,44$	$\theta_3=0,64$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 16 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,25$	$\theta_2=0,45$	$\theta_3=0,65$	$\theta_1=0,25$	$\theta_2=0,45$	$\theta_3=0,65$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 17 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,26$	$\theta_2=0,46$	$\theta_3=0,66$	$\theta_1=0,26$	$\theta_2=0,46$	$\theta_3=0,66$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 18 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,27$	$\theta_2=0,47$	$\theta_3=0,67$	$\theta_1=0,27$	$\theta_2=0,47$	$\theta_3=0,67$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 19 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,28$	$\theta_2=0,48$	$\theta_3=0,68$	$\theta_1=0,28$	$\theta_2=0,48$	$\theta_3=0,68$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 20 Вариант

T=173K			T=188K		
$\theta_1=0,29$	$\theta_2=0,49$	$\theta_3=0,69$	$\theta_1=0,29$	$\theta_2=0,49$	$\theta_3=0,69$
$P'_1 = ?$	$P'_2 = ?$	$P'_3 = ?$	$P''_1 = ?$	$P''_2 = ?$	$P''_3 = ?$

### 3.3. Біртексіз қатты беттегі адсорбция

Көптеген тәжірибелік мәліметтерден, қатты дене бетіндегі бөліктер  $\varepsilon$  – энергия бойынша бірдей емес. Сондықтан, Лэнгмюр моделін осы бөліктердің тек шексіз аз үлесіне ғана қолдануға болады, ал біртексіздіктің таралуы  $\varepsilon$ -ге тәуелді кейбір функциялармен өрнектеледі.

Адсорбция жылуы мен адсорбцияланған заттың мөлшерінің арасындағы тәжірибеде жиі байқалатын сызықтық тәуелділіктен, М.И. Темкин [2] адсорбциялық орталықтардың  $\varepsilon$  энергиясы мен осы орталықтардың санын сипаттайтын  $z$  параметрінің арасындағы сызықты байланысты ұсынды:

$$\varepsilon = \varepsilon_m - \alpha z \quad (3.20)$$

мұндағы  $\varepsilon_m$  – адсорбцияның потенциал энергиясының максимал мәні;  $\alpha - d\varepsilon/dz$  тең тұрақты.

Берілген  $P$  қысымда берілген  $\varepsilon$  және  $K$  ( $K$ -Лэнгмюр константасы) мәндерімен беттің  $\theta_z$  – кейбір бөлігі толады, яғни

$$\theta_z = \frac{K_z \cdot P}{1 + K_z \cdot P} \quad (3.21)$$

[ $\theta = A/A_\infty$  үшін (3.1) қараңыз].

Егер адсорбциялық орындар тек энергиямен өзгешеленсе, онда

$$K_z = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_m - \alpha \cdot z}{RT}\right) \quad (3.22)$$

Белгілеулер енгіземіз:

$$K'_0 = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) \quad (3.23)$$

және 
$$\frac{\alpha}{RT} = \gamma, \quad (3.24)$$

Осы белгілеулерді ескеріп (3.22) теңдеуді қайта жазамыз:

$$K_0 = K'_0 \cdot \exp(-\gamma \cdot z) \quad (3.25)$$

Толтырылған орталықтардың орташа үлесін интегралдау арқылы табамыз:

$$\bar{\theta} = \int_0^1 \theta_z dz \quad (3.26)$$

(3.23)-(3.26) теңдеулерді біріге шешкенде, келесі нәтижеге алып келеді:

$$\bar{\theta} = \int_0^1 \frac{K'_0 \cdot \exp(-\gamma \cdot z) \cdot P}{1 + K'_0 \cdot \exp(-\gamma \cdot z) \cdot P} dz \quad (3.27)$$

Ауыстыруларды енгізіп, (3.27) интегралын аламыз:

$$1 + K'_0 \cdot \exp(-\gamma \cdot z) \cdot P = u \quad (3.28)$$

(3.28) дифференциалдап:

$$-\gamma \cdot K'_0 \cdot \exp(-\gamma \cdot z) \cdot P dz = du \quad (3.29)$$

(3.28) және (3.29) теңдеулерді (3.27) формулаға қойып:

$$\bar{\theta} = -\frac{1}{\gamma} \cdot \int_{1+K'_0 \cdot P}^{1+K'_0 \cdot \exp(-\gamma) \cdot P} \frac{du}{u} = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{1 + K'_0 \cdot P}{1 + K'_0 \cdot \exp(-\gamma) \cdot P} \quad (3.30)$$

$\bar{\theta}$  анықтап,  $A$  – меншікті адсорбцияның өрнегін жазамыз:

$$A = A_{\infty} \cdot \bar{\theta} = \frac{A_{\infty}}{\gamma} \ln \frac{1 + K'_0}{1 + K'_0 \cdot \exp(-\gamma) \cdot P} \quad (3.31)$$

(3.31) теңдеуін талдасақ:

1. Өте аз қысымда  $K'_0 \cdot P$  – аз шама, ал  $\gamma \gg 1$  болғанда,  $K'_0 \cdot \exp(-\gamma)$  көбейтіндісі нөлге жуық, сондықтан (3.31) теңдеу былай жазылады:

$$A = \frac{A_{\infty}}{\gamma} \ln(1 + K'_0 \cdot P) = \frac{A_{\infty}}{\gamma} \cdot K'_0 \cdot P = \text{const} \cdot P \quad (3.32)$$

• **Ескерту**

$K'_0 \cdot P$  аз шама болғандықтан,  $\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 - \dots$  қатарындағы бірінші мүшесімен шектелуге болады.

Алынған теңдеу Генри теңдеуіне ұқсас [(3.15) қараңыз].

2. Үлкен қысымда  $K'_0 \cdot P \gg 1$  және  $K'_0 \cdot \exp(-\gamma) \gg 1$ , сондықтан

$$A = \frac{A_{\infty}}{\gamma} \ln \frac{K'_0 \cdot P}{K'_0 \cdot \exp(-\gamma) \cdot P} = A_{\infty} \quad (3.33)$$

(3.33) формула мономолекулалық қабаттың қанығуына сәйкес келеді.

3. Орташа қысымда (3.31) теңдеудегі логарифм астындағы бөлшектің алымындағы  $K'_0 \cdot P$  бірден өте үлкен болады:  $K'_0$  өте үлкен, ал  $K'_0 \cdot \exp(-\gamma) \cdot P$  көбейтіндісі бірден өте кіші болады, себебі  $\exp(-\gamma)$  – өте аз шама. Сонымен:

$$A = \frac{A_{\infty}}{\gamma} \ln K'_0 \cdot P = \frac{A_{\infty}}{\gamma} \ln K'_0 + \frac{A_{\infty}}{\gamma} \ln P \quad (3.34)$$

(3.34) теңдеуден, бұл жағдайда адсорбция мен қысым арасында логарифмдік тәуелділік бар.

Жалпы жағдайда, біртекті бет үшін адсорбция изотермасының интегралдық теңдеуі келесі түрде жазылады:

$$\theta = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \theta_{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.35)$$

мұндағы  $f(\varepsilon)$  – энергияның таралу функциясы.

Росс пен Оливье [6] адсорбцияның энергиясының шамасы бойынша бет бөліктерінің таралуы Гаусс функциясымен өрнектеледі деп ұйғарған:

$$\Delta \delta_i \cong f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{n} \exp[-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_m)^2] d\varepsilon \quad (3.36)$$

мұндағы  $\Delta \delta_i$  –  $\varepsilon_i$ -ден  $\varepsilon_i + \Delta \varepsilon_i$ -ге дейінгі интервалдағы адсорбция энергиялы беттің үлесі;  $\varepsilon_m$  – таралу қисығының максимумына сәйкес, осы беттегі адсорбцияның потенциалдық энергиясының мәні;  $\beta$  – дисперсияға кері пропорционал константа және ол беттің біртектілігін сипаттайды;  $n$  –  $\varepsilon_i$  интервалына сәйкес қабылданған нормалаушы фактор.

(3.36) теңдеу  $\Delta \delta_i$  соңғы шамасын және  $\Delta \varepsilon_i = 0,418$  кДж/моль қолданып, есептеуіш машинада шығарылды.

Біртекті беттегі адсорбцияны өрнектеу үшін, беттің әрбір  $i$ -ші біртекті бөліктері үшін (3.17) теңдеу қолданылды. Бұл кезде  $K'_{1,i}$  – Генри константасы

мына жуықтаған теңдеу бойынша анықталды:

$$K'_{1,i} = B^0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{RT}\right) \quad (3.37)$$

мұндағы  $B^0$  –  $\varepsilon_i$ -ге тәуелсіз энтропиялық фактор.

Есептеулерде үдемелі еркіндік дәрежесінің шығымына сәйкес  $\Delta S$  энтропияның өзгеруі ғана ескеріледі:

$$\Delta S^0(\text{y.d.}) = -\ln M + \ln T + 2,31 \quad (3.38)$$

мұндағы  $M$  – молярлық масса.

Таралу қисығының максимумындағы  $\varepsilon_m$  энергияға сәйкес  $K'_{1,m}$  константасы мынадай:

$$K'_{1,m} = B^0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{RT}\right) \quad (3.39)$$

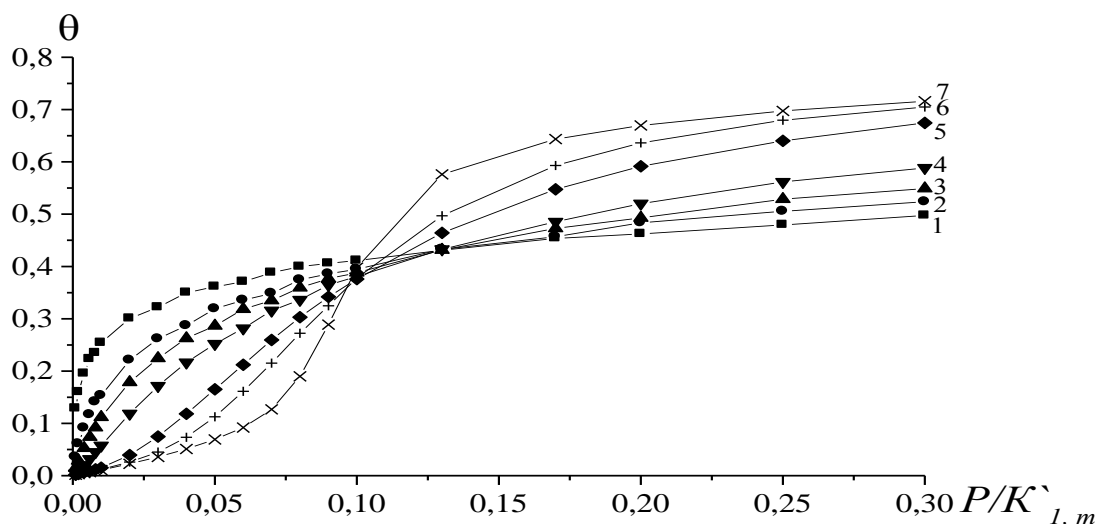
Беттің басқа бөліктеріндегі адсорбция үшін  $K'_{1,i}$  константасын  $K'_{1,m}$  арқылы келесі түрде өрнектеуге болады:

$$K'_{1,i} = K'_{1,m} \cdot \exp[-(\varepsilon_i - \varepsilon_m)] \quad (3.40)$$

Қарастырылған интервалдағы  $\varepsilon_i$  – әрбір мәні үшін  $K'_{1,m}$ ,  $\beta$  және  $K_2$  шамаларын қоя отырып,  $P/K'_{1,m}$  және  $\theta_i$  мәндерін, сонан соң  $\theta$  қосындысын есептеуге болады.

Адсорбцияның модельдік изотермасын тұрғызу үшін мәліметтер кестеде көрсетілген (қосымшаны қараңыз).

3.13 суретте  $K_2 = 6,5$  үшін,  $\varepsilon_m = 10$  кДж/моль таралу функциясына сәйкес есептелген адсорбция изотермасы көрсетілген.



Сурет 3.13.  $K_2 = 6,5$  мәні үшін алынған адсорбциясының модельдік изотермасы:

1 –  $\beta = 1$ ; 2 –  $\beta = 3$ ; 3 –  $\beta = 5$ ; 4 –  $\beta = 10$ ; 5 –  $\beta = 40$ ; 6 –  $\beta = 100$ ; 7 –  $\beta = 1000$

Суретте көрсетілгендей, адсорбция изотермасының түрі қысым осіне бағытталып, сонан соң майысу нүктесі ( $\beta$  үлкен мәнінде) арқылы өтетін қисықтан, қысым осіне бағытталып, майысқан ( $\beta$  кіші мәнінде) қисыққа дейін өзгереді. Қисықтың бірінші типі  $K_2$  нақты мәніндегі біртекті беттерге сипатты болса, екінші типі – біртектісіз беттерге сипатты.

Кесте мен суреттің мәліметтерін қолданып, модельді қисықтар үшін  $\ln \theta$ -ның  $\ln P/K'_{1,m}$  тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызуға болады. Сонан соң  $\ln \theta - \ln P$  координатасында тәжірибелік адсорбция изотермасы тұрғызылады. Тәжірибелік адсорбция изотермасының сызбанұсқасын  $\ln P$  осінің бойымен модельді қисықтың бірімен қиылысқанша ығысады.

Изотермаларды біріктіріп, зерттелетін адсорбент үшін, беттің біртектілік дәрежесін бағалайтын ( $\beta$  кіші болған сайын, бет біртексіз болады)  $\beta$  – шамасын анықтауға болады.

$\beta > 100$  мәнінде бет біртекті болады.

Изотермаларды модельдік изотермамен салыстырғанда,  $K_2$  константасы (3.11 кестені қараңыз) қосымша кестедегі  $K_2$  константасының мәніне сәйкес келетін жүйелерді қолдану қажет.

• **Есеп 3.5.** Қосымша 7 қолданып,  $K_2 = 6,5$  мәні үшін  $\ln \theta$ -ның  $\ln P/K'_{1,m}$  тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызыңыз.

$K_2$  дәл сол мәні үшін тәжірибелік адсорбция изотермасын,  $\ln \theta$ -ның  $\ln P$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын және соңғы сызбанұсқаны  $\ln P$  осіне ығыстыру арқылы зерттелетін адсорбенттің  $\beta$  шамасын анықтаңыз.

*Шешуі:*

1. Қосымша 7 мәндерін қолданып,  $K_2 = 6,5$  мәні үшін  $\ln \theta$ -ның  $\ln P/K'_{1,m}$  тәуелділігінің кестесін толтырамыз (кесте 3.13).

Кесте 3.13.  $\beta$  әртүрлі мәндердегі  $\ln \theta$ -ның  $\ln P/K'_{1,m}$  тәуелділігі

$\ln P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
-6,910	-2,051	-3,338	-4,227	-5,547	-6,266	-6,266	-6,266
-6,215	-1,834	-2,800	-3,565	-4,779	-5,714	-5,809	-5,843
-5,520	-1,633	-2,396	-2,947	-3,907	-5,099	-5,259	-5,339
-5,116	-1,500	-2,148	-2,605	-3,448	-4,722	-4,906	-4,991
-4,828	-1,449	-1,958	-2,385	-3,097	-4,423	-4,625	-4,733
-4,605	-1,370	-1,877	-2,190	-2,856	-4,180	-4,406	-4,528
-3,912	-1,201	-1,509	-1,722	-2,133	-3,236	-3,646	-3,790
-3,506	-1,134	-1,340	-1,494	-1,762	-2,593	-3,101	-3,330
-3,219	-1,050	-1,248	-1,337	-1,530	-2,135	-2,612	-2,976
-2,996	-1,018	-1,142	-1,250	-1,378	-1,801	-2,183	-2,671
-2,813	-0,992	-1,092	-1,144	-1,267	-1,551	-1,824	-2,385
-2,659	-0,947	-1,053	-1,094	-1,153	-1,349	-1,537	-2,065
-2,526	-0,917	-0,982	-1,023	-1,090	-1,194	-1,300	-1,661
-2,408	-0,901	-0,952	-0,976	-1,009	-1,073	-1,124	-1,242
-2,303	-0,888	-0,930	-0,947	-0,965	-0,978	-0,973	-0,922
-2,041	-0,842	-0,837	-0,840	-0,837	-0,767	-0,699	-0,551
-1,772	-0,790	-0,783	-0,749	-0,723	-0,602	-0,522	-0,441
-1,609	-0,772	-0,726	-0,707	-0,653	-0,525	-0,452	-0,401
-1,386	-0,735	-0,682	-0,637	-0,577	-0,446	-0,386	-0,360
-1,204	-0,698	-0,647	-0,600	-0,530	-0,394	-0,350	-0,334

2. 1000 К температурада қыздырылған Stirling FT маркалы графиттелген күйедегі аргон адсорбциясы жағдайында алынған тәжірибелік мәліметтер кесте 3.14 келтірілген.

Кесте 3.14. 77,5К температурадағы аргон адсорбциясының изотермасы

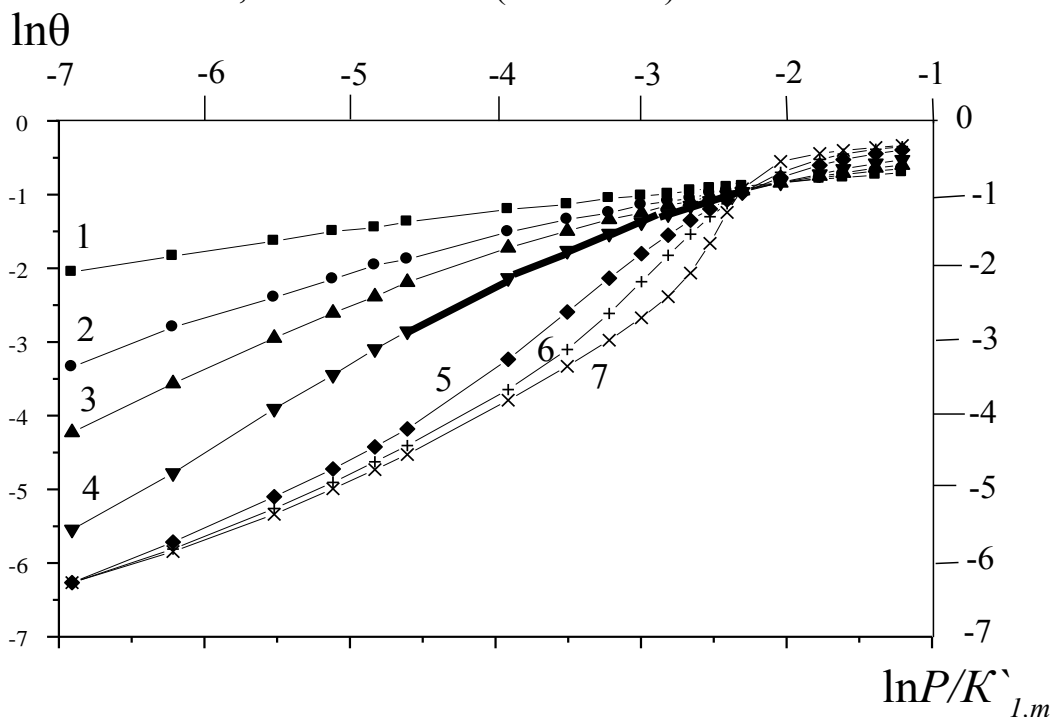
$\theta$	0,0625	0,125	0,1875	0,25	0,3125	0,375	0,4375
$P, \text{Па}$	4,25	8,6	14,0	20,0	28,5	38,5	57,4

3. Кесте 3.14 мәліметтерін қолданып, осы шамалардың логарифмдерінің арасындағы тәуелділіктің кестесін толтырамыз (кесте 3.15).

Кесте 3.15. Stirling FT маркалы күйедегі аргон адсорбциясының  $\ln \theta$  -ның  $\ln P$  -ға тәуелділігі

$\ln \theta$	-2,77	-2,08	-1,67	-1,39	-1,16	-0,98	-0,83
$\ln P$	1,45	2,15	2,64	3,10	3,35	3,65	4,05

Модельді изотерма қисықтарының бірімен тәжірибелік изотерма сәйкестену үшін,  $\ln P$  шамасын 6,1-ге азайтамыз (кесте 3.16).



Сурет 3.14.  $K_2 = 6,5$  мәні үшін алынған адсорбцияның логарифмдік модельдік изотермасы:

1 –  $\beta = 1$ ; 2 –  $\beta = 3$ ; 3 –  $\beta = 5$ ; 4 –  $\beta = 10$ ; 5 –  $\beta = 40$ ; 6 –  $\beta = 100$ ; 7 –  $\beta = 1000$

Кесте 3.16. Тәжірибелік мәліметтер үшін  $\ln \theta = f(\ln P)$  түзетілген функциясы

$\ln \theta$	-2,77	-2,08	-1,67	-1,39	-1,16	-0,98	-0,83
$\ln P - 6,1$	-4,65	-3,95	-3,45	-3,10	-2,75	-2,45	-2,05



3.14 суретте  $T = 77,5$  К мәніндегі аргон адсорбциясының тәжірибелік изотермасы (қалың сызықпен берілген), модельді тәуелділікпен (мұндағы  $K_2 = 6,5$ ) бірге көрсетілген.

Суреттен көргеніміздей, осы нақты тәжірибе үшін  $\theta = 10$  тең. Бұл зерттелініп отырған адсорбенттің беті біртекті екендігін көрсетеді.

### Жеке тапсырма 3.4

1. Әр вариантта берілген мәліметтерді қолданып,  $77,5$  К температурада әртүрлі адсорбенттегі аргон адсорбциясы үшін  $\theta(P)$  координатасындағы адсорбцияның тәжірибелік изотермасын және  $\ln \theta$ -ның  $\ln P$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызыңыз.

2. Қосымша 7 мәліметтері бойынша,  $K_2 = 6,5$  мәні үшін  $\ln \theta$ -ның  $\ln P/K'_{1,m}$  модельдік тәуелділігін тұрғызыңыз (3.14 суретті қараңыз).

3.  $\ln \theta$ -ның  $\ln P$ -ға тәуелділігінің тәжірибелік сызбанұсқасын модельді изотермасына сәйкестендіріп, адсорбент бетінің біртектілік дәрежесін анықтаңыз.

#### 1 Вариант

$\theta$	0,006	0,01	0,025	0,04	0,07	0,12	0,2
P, Па	13,5	22,2	44,7	66,7	121,5	181,3	330,3

#### 2 Вариант

$\theta$	0,055	0,074	0,105	0,15	0,21	0,27	0,37
P, Па	12,2	20,1	36,6	63,4	121,5	221,4	544,6

#### 3 Вариант

$\theta$	0,165	0,19	0,22	0,26	0,30	0,35	0,40
P, Па	24,5	44,7	66,7	121,5	221,4	445,8	992,3

#### 4 Вариант

$\theta$	0,004	0,009	0,02	0,04	0,074	0,135	0,246
P, Па	49,4	134,3	330,3	492,7	735,1	992,0	1339,4

#### 5 Вариант

$\theta$	0,04	0,06	0,09	0,13	0,19	0,26	0,35
P, Па	18,2	27,1	44,7	73,7	134,3	221,4	403,4

#### 6 Вариант

$\theta$	0,008	0,015	0,037	0,055	0,1	0,15	0,27
P, Па	18,2	30,0	60,3	90,0	148,4	244,7	492,7

#### 7 Вариант

$\theta$	0,0033	0,0067	0,015	0,027	0,05	0,09	0,165
P, Па	16,4	33,1	60,3	110,0	164,0	270,4	347,2

## 8 Вариант

$\theta$	0,03	0,05	0,07	0,11	0,165	0,22	0,32
P, Па	14,9	22,2	36,6	60,3	109,9	181,3	330,3

## 9 Вариант

$\theta$	0,004	0,007	0,015	0,027	0,06	0,135	0,25
P, Па	24,5	54,6	109,9	164,0	298,9	492,7	735,1

## 10 Вариант

$\theta$	0,0025	0,0055	0,012	0,022	0,041	0,074	0,135
P, Па	12,2	27,1	54,6	90,0	134,3	221,4	330,3

## 11 Вариант

$\theta$	0,003	0,0067	0,0165	0,03	0,06	0,11	0,2
P, Па	36,6	99,5	244,7	445,8	665,1	897,8	1212,0

## 12 Вариант

$\theta$	0,003	0,005	0,01	0,02	0,04	0,1	0,2
P, Па	20,0	44,7	81,4	148,4	221,4	403,4	665,1

## 13 Вариант

$\theta$	0,05	0,07	0,1	0,135	0,18	0,25	0,33
P, Па	11,0	18,2	33,1	54,6	99,5	181,3	365,0

## 14 Вариант

$\theta$	0,157	0,18	0,21	0,25	0,29	0,33	0,39
P, Па	17,3	33,8	60,3	99,5	181,3	365,0	812,4

## 15 Вариант

$\theta$	0,025	0,045	0,06	0,105	0,14	0,20	0,29
P, Па	10,0	20,1	30,0	54,6	90,0	148,4	270,4

## 16 Вариант

$\theta$	0,0025	0,0045	0,012	0,027	0,05	0,09	0,165
P, Па	27,1	60,3	181,3	365,0	544,6	812,4	1096,6

## 17 Вариант

$\theta$	0,14	0,17	0,20	0,23	0,27	0,32	0,37
P, Па	16,4	30,0	49,4	81,5	148,4	299,0	544,6

## 18 Вариант

$\theta$	0,04	0,06	0,085	0,12	0,165	0,22	0,29
P, Па	10,0	14,9	27,1	44,7	81,5	148,4	270,4

## 19 Вариант

$\theta$	0,0025	0,0055	0,01	0,018	0,033	0,061	0,11
P, Па	7,4	22,2	40,4	73,7	121,5	200,0	299,0

## 20 Вариант

θ	0,0027	0,0045	0,01	0,018	0,03	0,07	0,165
P, Па	16,4	33,1	73,7	121,5	200,3	330,3	544,6

### Хемосорбция

Осыған дейін физикалық адсорбцияның мысалдары қарастырылды, онда қатты дене беті мен адсорбцияланған молекула арасында ван-дер-ваальстік әрекеттесу жүреді. Физикалық адсорбция кезінде адсорбат молекуласы беттің жақындығына байланысты деформацияланса да, өзіне тән қасиеттерін сақтайды. Физикалық адсорбция энтальпиясы  $10 \div 40$  кДж/моль интервалында болады.

*Хемосорбция* кезінде химиялық байланыстың түзілуі нәтижесінде, бетте молекулалар орналасады. Бұл кезде байланыс энергиясы, физикалық адсорбциямен салыстырғанда едәуір үлкен, оның мәні  $40 \div 400$  кДж/моль интервалында болады.

Химиялық және физикалық адсорбцияны ажырату үшін термодинамикалық, кинетикалық, топографиялық және т.б. критерийлер мен белгілерді қолданады. Төменде хемосорбцияға сипатты кейбір белгілер келтірілген:

- 1) екі өлшемді стехиометриялық;
- 2) нашар қайтымдылық;
- 3) химиялық ерекшелік;
- 4) аз жылдамдық және температура өскен кезде, оның артуы;
- 5) адсорбция кезінде молекуланың едәуір өзгеруі.

Адсорбция кезінде пайда болатын хемосорбциялық байланыстар мен құрылымдардың ондаған түрлері мен түр өзгешеліктерінің болатындығына нұсқаулар бар. Мұнда  $\sigma\sigma$ - және  $\sigma d$ -ковалентті байланыстар да, иондық, бір электрондық және сутектік байланыстар да, донорлы-акцепторлы, дативті байланыстар және т.б. болады.

Хемосорбциялық процестердің механизміне тәуелсіз, хемосорбция нәтижесінде бір моноқабат қалыңдықтағы қаптау түзіледі, себебі химиялық әрекеттесу өнімімен қапталған бетке зат қайтадан хемосорбцияланбайды. Сондықтан, хемосорбцияны зерттеген кезде, моноқабатты адсорбция процесін өрнектейтін кез-келген теңдеуді қолданады. Егер бетте адсорбциялық орталықтар энергиялық эквивалентті болса, онда Лэнгмюр теңдеуін [(3.2) қараңыз]; егер беттің біртектілігін ескерсе, онда Темкин [(3.34) қараңыз] теңдеуін қолдануға болады. Көптеген жағдайларда Фрейндлих теңдеуін қолданады:

$$A = v \cdot P^{1/n} \quad (3.41)$$

мұндағы  $v$  және  $n$  – константалар,  $0 < 1/n < 1$ .

Қандай теңдеуді қолдану қажеттілігін анықтау үшін, тәжірибелік мәліметтерді қолданып: 1)  $P/A$  –  $P$  координатасында; 2)  $A - \ln P$  координатасында; 3)  $\ln A - \ln P$  координатасында үш сызбанұсқаны тұрғызу қажет.

Егер бірінші сызбанұсқа түзу сызықты болса, онда адсорбция процесін бейнелеу үшін Лэнгмюр теңдеуін қолдануға болады; егер екінші сызбанұсқа түзу сызықты болса, онда Темкин теңдеуін; егер үшіншісі түзу сызықты болса, онда Фрейндлих теңдеуін қолдануға болады.

- **Есеп 3.6.** 0 °С температурада күйдегі метанолдың адсорбциясын зерттеу кезінде келесі тәжірибелік мәліметтер алынды (кесте 3.17).

Кесте 3.17. Сіңірілген метанның көлемінің метан қысымына тәуелділігі

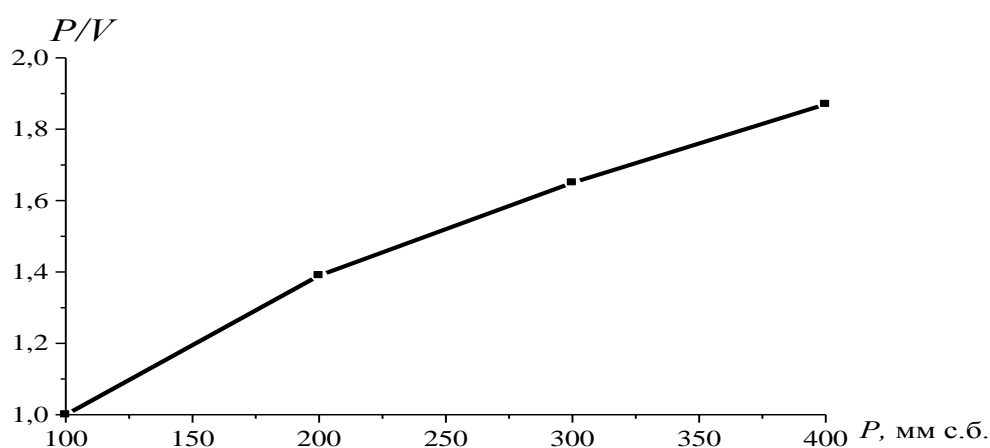
P, мм с.б.	100	200	300	400
A = V, см <sup>3</sup>	99,5	144	182	214

Тәжірибелік мәліметтер қандай изотермаға сәйкес келетінін анықтаңыз.

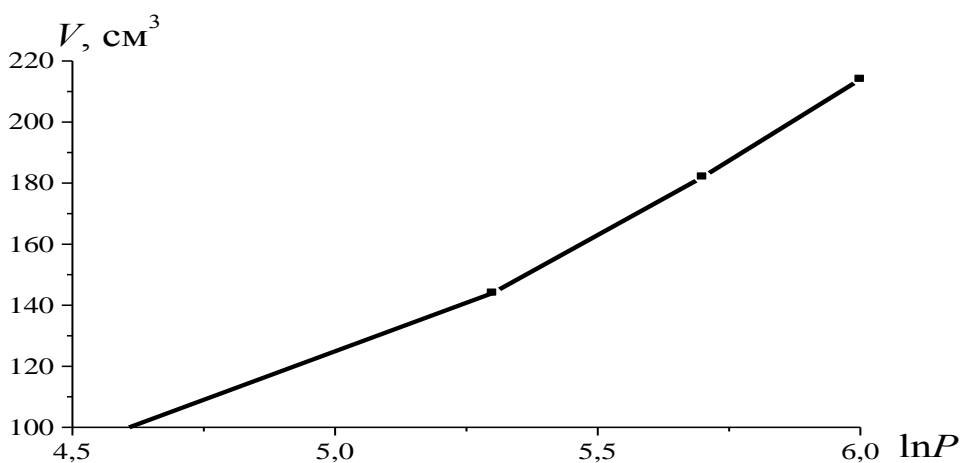
*Шешуі:*

Сызбанұсқа (сурет 3.15-3.17) тұрғызуға қажетті шамалардың кестесін толтырамыз.

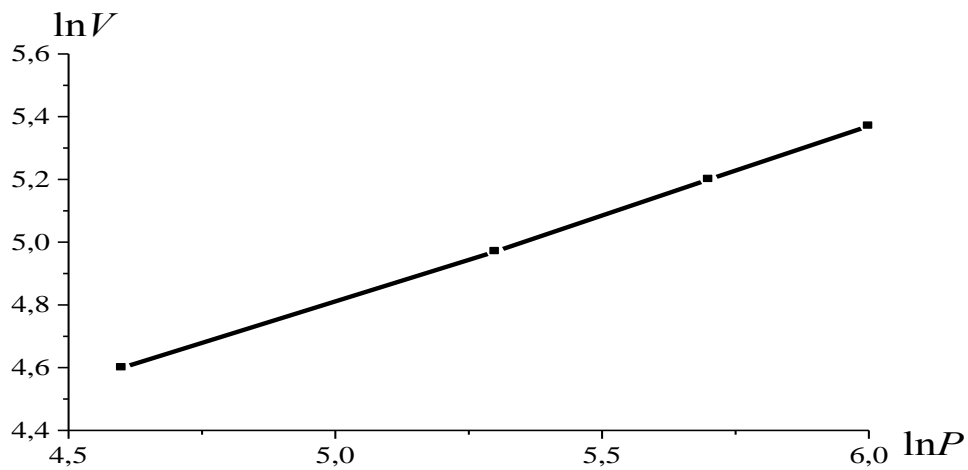
P/V	1,00	1,39	1,65	1,87
ln P	4,60	5,30	5,70	6,00
ln V	4,60	4,97	5,20	5,37



Сурет 3.15.  $P/V = f(P)$  сызбанұсқасы



Сурет 3.16.  $V = f(\ln P)$  сызбанұсқасы



Сурет 3.17.  $\ln V = f(\ln P)$  сызбанұсқасы

Осы суреттерден көргеніміздей, соңғы сызбанұсқа тіке сызықты тәуелділігіне сәйкес келеді.

Сонымен, нақты жағдайда Фрейдлих теңдеуін қолдануға болады.

Фрейдлих теңдеуінің жеткіліксіздігі болып,  $K$  және  $A_\infty$  шамаларын анықтай алмайтындығы есептеледі.

## 4 ҚАТТЫ ДЕНЕ – СҰЙЫҚТЫҢ ТЕПЕ-ТЕНДІГІ. ЕРІТІНДІДЕН МОЛЕКУЛАЛЫҚ АДСОРБЦИЯ

Егер сұйық немесе газ фазасынан қатты адсорбентке адсорбат молекуласы адсорбцияланса, онда ол молекулалық адсорбция деп аталады.

Газ адсорбциясымен салыстырғанда, сұйық ерітіндіден адсорбциялану қиындықтар туғызады, себебі соңғы жағдайда еріген затпен бірге еріткіш де адсорбциялануы мүмкін.

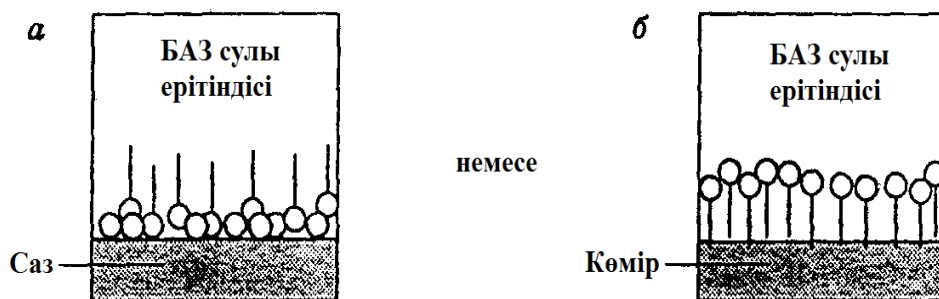
Қатты адсорбентке сұйық ерітіндіден молекулалық адсорбция шамасына әсер ететін негізгі факторлар мыналар:

1. **Адсорбент табиғаты.** Полярлы адсорбентте (саз, силикагель) тек полярлы молекулалар немесе адсорбаттың «дифильді» молекуласының (полярлы және полярсыз бөлігі бар) полярлы бөлігі ғана адсорбцияланады.

Полярсыз адсорбентке (көмір, тальк) тек полярсыз молекулалар немесе адсорбаттың дифильді молекуласының полярсыз бөлігі ғана адсорбцияланады.

Беттік-активті заттың (БАЗ) молекуласының адсорбциясы кезінде беттік қабат құрылысын қарастырайық (1 бөлімді қараңыз).

Егер  $\ominus$  – полярлы молекула немесе дифильді молекуланың полярлы бөлігі;  $\ominus$  – дифильді молекула;  $\bigcirc$  – полярсыз молекула немесе дифильді молекуланың полярсыз бөлігі болса, онда қатты дене – сұйықтық бөлу шекарасында БАЗ адсорбциясы кезінде беттік қабат құрылысын сурет 4.1 көрсетілгендей қарастыруға болады.



Сурет 4.1. Беттік қабат құрылысы:  
а – лиофильдік бет үшін; б – лиофобты бет үшін

2. **Ортаның табиғаты.** Ребиндердің полярлықты теңестіру ережесі бойынша, С ортасынан В еріген заттың А қатты адсорбентке адсорбциясы, А және С фазалардың полярлықтарын теңестірген жағдайда жүреді.

Ортаның полярлығы  $\varepsilon$  – диэлектрлік өтімділікпен сипатталады:  $\varepsilon$  үлкен болған сайын, оның полярлығы да жоғары болады. Сондықтан, Ребиндер ережесін былай жазуға болады:

$$\varepsilon_A > \varepsilon_B > \varepsilon_C \text{ немесе } \varepsilon_A < \varepsilon_B < \varepsilon_C \quad (4.1)$$

(4.1) теңсіздігі қатты дене – сұйықтық шекарасындағы адсорбцияның жүру жағдайын анықтайды. Мысалы, полярлы ортадан «дифильді» молекуланың адсорбциясы полярсыз адсорбентте жақсы жүрсе, ал полярсыз ортадан – полярлы бетте адсорбция жақсы жүреді.

3. **Температура.** Температура артқан сайын, адсорбция шамасы (адсорбат концентрациясының бірдей мәндері үшін) азаяды. Бұл десорбция жылдамдығының артуымен түсіндіріледі. Аз жағдайда  $T$  артқан сайын, адсорбция да артуы мүмкін. Бұл жағдай температура артқанда, адсорбаттың ерігіштігі өскен кезде жүреді.

Адсорбция шамасына осы факторлармен қатар, адсорбенттің кеуектілігі (бұл жағдайда адсорбция процесінің тиімділігі адсорбаттың кеуек өлшемі мен молекуласының қатынасына тәуелді); араластыру, шайқау және т.б. әсер етеді.

Қатты дене бетінде еріген заттың меншікті адсорбциясын ( $X$ ) тәжірибе жүзінде анықтайды.

Ол үшін зерттелетін заттың  $C_0$  концентрациялы  $V$  көлеміне  $m$  г адсорбентті қосады.

Таңдамалы адсорбцияның нәтижесінде, ерітіндідегі осы заттың концентрациясы өзгеріп, адсорбциялық тепе-теңдікте  $C_{\text{теңе-теңд.}}$  тең болады.

$X$  – меншікті адсорбция (моль/кг) мына формула бойынша есептеледі:

$$X = \frac{(c_0 - c_{T-T}) \cdot V}{m} \quad (4.2)$$

Егер зерттелетін заттың ерітіндісі өте сұйытылған болса,  $X$  адсорбция Лэнгмюр бойынша адсорбциямен сәйкес келеді, яғни  $X \cong A$  тең болады.

{Бинарлы ерітінді + адсорбент} жүйесін қарастырайық.

Бинарлы беттік және көлемдік ерітіндінің 1 және 2 компоненттерінің тепе-теңдік жағдайы болып,  $\mu_1$  және  $\mu_2$  химиялық потенциалдар үшін келесі теңдігі табылады:

$$\begin{aligned} \mu_1^{\beta em} &= \mu_1^{ep} \\ \mu_2^{\beta em} &= \mu_2^{ep} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Көлемдік фаза мен беттік қабаттағы химиялық потенциалдарды сәйкесінше  $x$  пен  $y$  мольдік үлес және  $\gamma$  – активтілік коэффициент арқылы өрнектесек, мына формула алынады:

$$\begin{aligned} \mu_{1,0}^{\beta em} + RT \ln y_1 \cdot \gamma_1^{\beta em} &= \mu_{1,0}^{ep} + RT \ln x_1 \cdot \gamma_1^{ep}, \\ \mu_{2,0}^{\beta em} + RT \ln y_2 \cdot \gamma_2^{\beta em} &= \mu_{2,0}^{ep} + RT \ln x_2 \cdot \gamma_2^{ep}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Қарапайым түрлендірулер арқылы (4.4) теңдеу орнына:

$$\frac{y_2 \cdot x_1}{x_2 \cdot y_1} = \frac{K_\gamma^{ep}}{K_\gamma^{\beta em}} \cdot K_{adoc} = K \quad (4.5)$$

мұндағы  $K_\gamma^{ep} = \frac{\gamma_2^{ep}}{\gamma_1^{ep}}$ ,  $K_\gamma^{\beta em} = \frac{\gamma_2^{\beta em}}{\gamma_1^{\beta em}}$ ,  $K_{adoc} = \exp \left[ -\frac{(\mu_{2,0}^{\beta em} - \mu_{1,0}^{\beta em}) - (\mu_{2,0}^{ep} - \mu_{1,0}^{ep})}{RT} \right]$  (4.6)

Бинарлы ерітіндінің құрамы (беттік және көлемдік) компоненттердің бірінің мольдік үлесімен толығымен анықталатындықтан,  $x_1$  және  $y_1$  орнына  $x_1 = 1 - x_2$  және  $y_1 = 1 - y_2$  өрнегін қоюға болады.

Бұл келесі бинарлы ерітіндіден адсорбция изотермасының жалпы теңдеуін алуға мүмкіндік береді:

$$y_2 = \frac{K \cdot x_2}{1 + (k - 1) \cdot x_2} \quad (4.7)$$

(4.7) теңдеуді талдайық:

1.  $K$  кез-келген мәнінде  $x_2 = 0$  жағдайында (изотерманың басында)  $y_2 = 0$  болады.

2.  $x_2 = 1$  жағдайында (изотерма аяғында)  $y_2 = 0$  болды.

3. Біртекті бет үшін  $K_{adc} = const$ . Сондықтан идеал көлемдік ерітіндіден ( $K_\gamma^{ep} = 1$ ) идеал беттік ерітіндіге адсорбциялану жағдайында,  $K$  шамасы тұрақты болады.

Егер бұл кезде  $K \gg 1$  болса,  $(K - 1)$  орнына  $K$  алмастыруға болады. Бұл жағдайда (4.7) өрнегі Лэнгмюр теңдеуіне ұқсас болады [(3.1) қараңыз]. Мұнда бастапқыда  $y_2 = f(x_2)$  функциясы сызықты түрде, сонан соң түзу сызықты бөлік дөңес қисыққа ауысады. Бұл кезде  $x_2$  артқан сайын, адсорбция шамасының өсу жылдамдығы төмендейді (4.2 сур. 1 қисықты қараңыз).

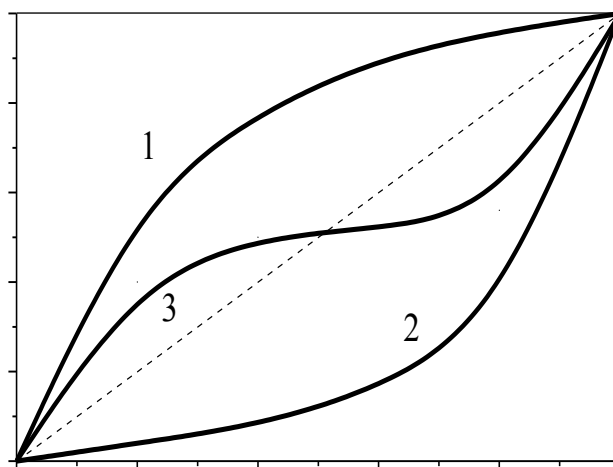
Егер  $K \ll 1$  болса,  $(K - 1)$  мәні нөлден кіші болады.

Бұл жағдайда (4.7) теңдеуі мына түрге ие болады:

$$y_2 = \frac{K \cdot x_2}{1 - x_2} \quad (4.8)$$

(4.8) қатынастан, көлемдегі  $x_2$  компонентінің концентрациясы артқанда бөлшектің бөліміндегі шама кішірейетіндігін, ал  $X$  шамасының өсу жылдамдығы бастапқымен салыстарғанда, артатындығын көреміз (4.2 суреттегі 2 қисықты қараңыз).

Егер  $K$  мәні бірден аз өзгешеленсе, яғни 1 және 2 компоненттердің адсорбентке ынтықтылық дәрежесі жақын болса, изотерма түрі ерітінді құрамы өзгергенде,  $K$  константаның өзгеру сипатына тәуелді болады. Егер ерітінді құрамы өзгергенде,  $(K - 1)$  шамасының белгісі өзгерсе,  $K = 1$  жағдайында  $y_2 = f(x_2)$  функциясы диагональды қияды (4.2 суреттегі 3 қисықты қараңыз). Бұл адсорбциялық азеотропияның пайда болуына сәйкес келеді.



Сурет 4.2. (4.7) теңдеуге сәйкес бинарлы ерітіндіден адсорбция изотермасы

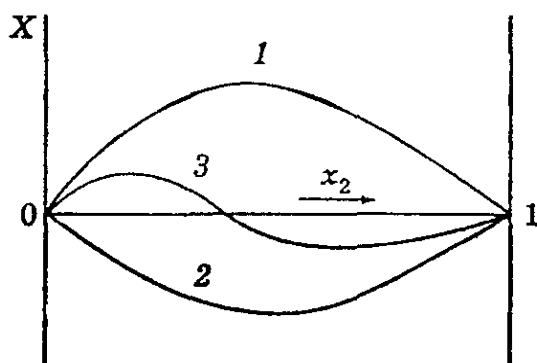
Біртекті қатты дене бетінде идеал емес көлемдік ерітіндіден идеал емес беттік ерітіндіге адсорбция кезінде  $K_{adc}$  шамасы тұрақты болуы мүмкін, бірақ



$x_2$  мольдік үлес өзгергенде,  $\frac{K_{\gamma}^{ep}}{K_{\gamma}^{bem}}$  шамасы да өзгереді. Сондықтан  $x_2$  өзгергенде,

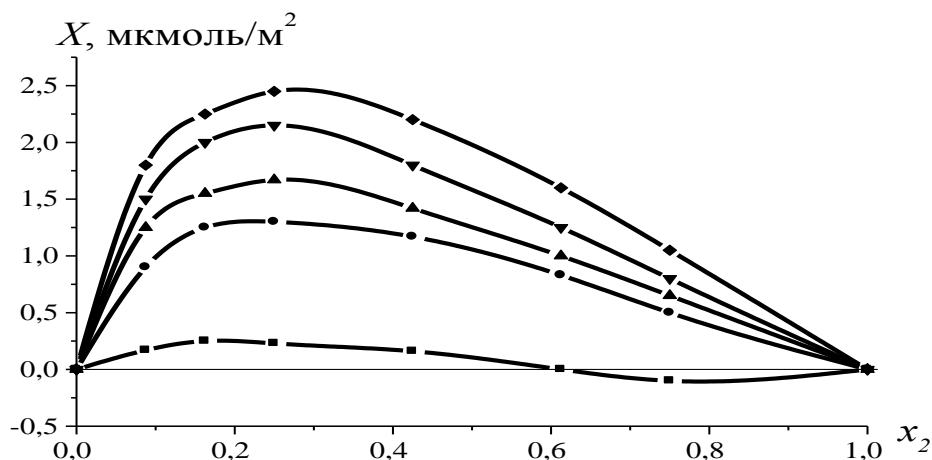
$K$  константасының мәні де өзгереді.

$y_2 = f(x_2)$  функциясы сияқты,  $X = f(x_2)$  функциясы да өзгереді (сур. 4.3).



Сурет 4.3. Ерітіндінің құрамына байланысты меншікті адсорбцияның тәуелділігі: 1 – 2 компонентінің күшті адсорбциясы; 2 – 2 компонентінің әлсіз адсорбциясы; 3 – 1 және 2 компоненттердің әлсіз адсорбциясы

• **Мысал 4.1.** 4.4 суретте силикагельдің гидроксилденген бетіне бензолдың, толуолдың, циклогексеннің, гептен-1-дің және циклогексанның адсорбция изотермалары көрсетілген.



Сурет 4.4. Көмірсутек ортасынан көмірсутегінің адсорбциясының  $X = f(x_2)$  функциясы  
1 – бензол; 2 – толуол; 3 – циклогексен; 4 – гептен-1; 5 – циклогексан

Суреттен көргеніміздей, бензол – толуол – циклогексен – гептен-1 – циклогексан молекулаларының қатарында, бензолдан гептенге ауысқанда адсорбция азаяды, ал циклогексан жағдайында ол өте аз болып, адсорбциялық – азеотроптық нүкте арқылы өтіп, белгісін өзгертеді.

Силикагельдің гидроксилденген бетінде аз адсорбцияланатын еріткіштердің ішінде, беттің гидроксил тобымен сутектік байланыстар түзетін ерітіндіден (фенолдар, спирттер, су, аминдер) күшті адсорбцияланады. Бұл жағдайда

бензол үшін және  $\pi$  – электронды байланыстары бар молекулаларға –ОН тобымен ерекше байланыстар түзуге сипатты.

Компоненттері шексіз араласатын ерітіндіден адсорбция кезінде, концентрацияның кейбір аралығында сызықты бөлікті  $X = f(x_2)$  адсорбциясының изотермасы байқалады.

Кейбір жұмыстарда осындай изотерманың көмегімен, адсорбенттің меншікті бетін анықтауға болатындығы көрсетілген.

Бұл мақсатта функцияның сызықты бөлігін  $c_2 = 0$  мәніне дейін экстраполяциялап,  $x$  осін қиятын кесінді анықталады. Бұл кесінді  $A_\infty$  – Лэнгмюр бойынша шекті адсорбциясының шамасына сәйкес келеді.

Егер осы еріген заттың молекуласының беттік қабатта алатын  $W_0$  ауданы белгілі болса,  $A_\infty$  анықтағаннан соң (3.3) формула бойынша  $W_{\text{менш}}$  – адсорбенттің меншікті бетін табады.

### Жеке тапсырма 4.1

1. Активтелген көмір бетіндегі май қышқылдарының сулы ерітіндісінің қатарының адсорбциясының кесте мәліметтерін қолданып, әр вариант бойынша, изотерманың сызықты бөлігін  $x$  осіне экстраполяциялау арқылы Лэнгмюр бойынша  $A_\infty$  шектік адсорбцияны анықтаңыз.

2. Изотерманың бастапқы бөлігінің мәліметтері бойынша,  $c/X$ -тің  $c$ -ға тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызып, ол арқылы Лэнгмюр бойынша  $A_\infty$  шектік адсорбцияны есептеңіз. Осы алынған  $A_\infty$  шамасын, экстраполяция әдісі арқылы алынған  $A_\infty$  шамасымен салыстырыңыз.

• **Ескерту**

(3.2) теңдеуге ұқсас, Лэнгмюр теңдеуінің сызықтық теңдеуі келесі түрде жазылады:

$$\frac{c}{X} = \frac{1}{k \cdot A_\infty} + \frac{c}{A_\infty} \quad (4.9)$$

$c/X - c$  координатасындағы түзудің еңкею бұрышының тангенсі  $1/A_\infty$  тең болады.

3. Есептелген  $A_\infty$  сызбанұсқалық мәнін адсорбенттің меншікті бетін анықтау үшін [(3.3) қараңыз] қолданыңыз. Беттік қабаттағы қышқыл молекуласының  $W_0$  ауданы  $20,5 \text{ \AA}^2$  тең.

#### 1 Вариант

Сірке қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы ( $T=293\text{K}$ )

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,25	0,55	1,10	1,85	2,55	3,0	7,0	10,0	13,0
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,25	2,11	2,97	3,56	3,81	3,80	2,72	1,91	1,10

### 2 Вариант

Пропион қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,17	0,30	1,00	1,50	1,80	2,0	3,0	5,0	7,0
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,32	1,99	3,70	4,22	4,43	4,48	4,09	3,35	2,61

### 3 Вариант

Май қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,05	0,15	0,45	0,55	0,75	1,0	1,5	3,6	5,5
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,14	2,42	3,88	4,10	4,41	4,65	4,50	3,45	2,50

### 4 Вариант

Сірке қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,20	0,50	1,20	1,80	2,50	3,0	3,5	6,0	8,0
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,05	2,01	3,08	3,54	3,85	3,90	3,86	3,19	2,65

### 5 Вариант

Пропион қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,18	0,32	1,10	1,60	1,90	2,5	4,0	6,0	8,0
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,38	2,07	3,83	4,30	4,49	4,275	3,72	2,98	2,24

### 6 Вариант

Май қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,06	0,16	0,46	0,56	0,76	1,0	1,6	3,7	5,8
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,31	2,51	3,90	4,12	4,42	4,65	4,45	3,40	2,35

### 7 Вариант

Пропион қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,30	0,60	1,30	1,90	2,60	3,0	4,0	7,0	10,0
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,43	2,22	3,17	3,58	3,88	3,90	3,73	2,92	2,11

### 8 Вариант

Пропион қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,12	0,34	1,35	1,70	2,0	2,5	3,5	6,5	8,5
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,09	2,30	4,22	4,48	4,45	4,275	3,90	2,795	2,05

### 9 Вариант

Май қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,07	0,17	0,47	0,57	0,77	1,0	1,7	3,8	5,0
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,64	2,80	4,10	4,30	4,57	4,70	4,40	3,35	2,75

### 10 Вариант

Сірке қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,16	0,52	1,40	2,20	2,70	3,0	3,6	5,5	7,5
$X \cdot 10^6$ , моль/г	0,88	2,05	3,26	3,73	3,91	3,90	3,84	3,325	3,785

### 11 Вариант

Пропион қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,13	0,36	1,20	1,55	2,0	2,6	3,6	6,6	8,6
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,16	2,38	4,08	4,38	4,40	4,24	3,87	2,76	2,09

### 12 Вариант

Май қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,08	0,18	0,48	0,58	0,78	1,0	1,8	3,9	5,6
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,80	2,88	4,12	4,315	4,58	4,76	4,35	3,30	2,45

### 13 Вариант

Сірке қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,14	0,43	0,90	2,00	2,30	3,0	3,8	6,2	8,5
$X \cdot 10^6$ , моль/г	0,79	1,82	2,73	3,64	3,77	3,90	3,785	3,135	2,515

### 14 Вариант

Пропион қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,14	0,38	1,10	1,60	2,0	2,7	3,7	6,7	8,7
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,23	2,46	3,97	4,42	4,45	4,20	3,83	2,72	1,98

### 15 Вариант

Май қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,09	0,19	0,49	0,59	0,79	1,0	1,3	4,0	5,7
$X \cdot 10^6$ , моль/г	2,18	3,21	4,33	4,50	4,72	4,78	4,60	3,25	2,40

### 16 Вариант

Сірке қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,15	0,45	1,00	1,70	2,40	3,0	6,0	9,0	12,0
$X \cdot 10^6$ , моль/г	0,83	1,875	2,86	3,47	3,81	3,80	3,00	2,18	1,37

### 17 Вариант

Пропион қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,15	0,40	1,40	1,70	2,0	2,8	3,8	6,8	8,8
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,36	2,61	4,33	4,48	4,40	4,16	3,79	2,68	1,94

### 18 Вариант

Май қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,10	0,20	0,50	0,60	0,80	1,0	1,4	3,5	5,9
$X \cdot 10^6$ , моль/г	2,132	3,28	4,35	4,51	4,73	4,80	4,55	3,50	2,30

### 19 Вариант

Сірке қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,17	0,54	1,50	2,30	2,80	3,0	3,7	5,8	8,0
$X \cdot 10^6$ , моль/г	0,92	2,09	3,33	3,77	3,94	3,95	3,81	3,24	2,65

### 20 Вариант

Пропион қышқылының сулы ерітіндісінен көмірге адсорбциясының изотермасы (T=293K)

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/м <sup>3</sup>	0,16	0,42	0,90	1,50	1,75	2,0	2,9	3,9	6,9
$X \cdot 10^6$ , моль/г	1,43	2,69	3,78	4,41	4,55	4,48	4,13	3,76	2,65

## 5 МОЛЕКУЛАЛЫҚ КҮШ ПЕН ГРАВИТАЦИЯЛЫҚ КҮШТІҢ БІРІККЕН ӘСЕРІ

Кез-келген дене мен бөлшектің арасында гравитациялық күштер пайда болады, бірақ ол әрекеттесуші денелердің массасы үлкен немесе денелердің бірі екіншісінен өте ауыр болған жағдайда байқалады. Мысалы, қатты дененің күштік өрісі, оның бетіне жақын орналасқан молекулаларға едәуір әсер етеді.

Жер бетіне жақын гравитациялық күштердің маңызды сипаттамалары мынадай:

$F$  ауырлық күші:

$$F = mg \quad (5.1)$$

$\Pi$  потенциалдық энергия:

$$\Pi = mgh \quad (5.2)$$

$\varphi$  потенциал:

$$\varphi_{\text{грав}} = \frac{\Pi}{m} = gh \quad (5.3)$$

мұндағы  $m$  – дене массасы;  $h$  – жер бетінен дененің орналасқан орнына дейінгі ара-қашықтық;  $g$  – еркін түсу үдеуі ( $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ ).

1 мольге есептелген потенциалдық энергия мына формуламен анықталады:

$$\Pi = Mgh \quad (5.4)$$

мұндағы  $M$  – молярлық масса.

Ауырлық күшінің массасын қолданып,  $P$  қысымды жиі есептейді:

$$P = \rho gh \quad (5.5)$$

мұндағы  $\rho$  – ауаның тығыздығы.

(5.4) және (5.5) теңдеулерден *барометрлік формула* қорытылады:

$$P_h = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Pi}{RT}\right) \quad (5.6)$$

Осындай тәуелділік концентрация үшін де алынады:

$$c_h = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Pi}{RT}\right) \quad (5.7)$$

(5.7) теңдеу *Больцманның таралуы* деп аталады.

Жоғарыдағы формулалардың қолдануының әртүрлі жағдайларын қарастырайық.

### 5.1 Капиллярлық құбылыстар

Капиллярлық құбылыстар фазалар бөлу бетінің майысуымен байланысты.

$\sigma$  – беттік керілудің нәтижесінде *сұйық* беттерде  $r$  – қисықтық радиусымен байланысқан қосымша  $\Delta P$  – капиллярлық қысым пайда болады; егер фазалар бөлу беті сфера болған жағдайда:

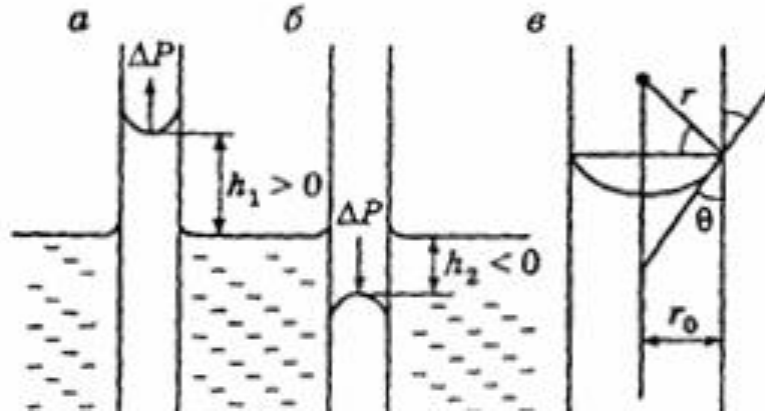
$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (5.8)$$

Егер фазалар бөлу беті цилиндрлі болған жағдайда:

$$\Delta P = \frac{\sigma}{r} \quad (5.9)$$

Жұғу (ойық мениск) немесе жұқпау (дөңес мениск) нәтижесінде қатты бетте сұйықтық беті майысады (сур. 5.1, а, б).

Сур. 5.1, а, б көрсетілгендей, капиллярлық қысым қисықтық орталығына қарай бағытталған. Оған капиллярдағы сұйықтықтың көтерілу  $h$  – биіктігіне пропорционал гидростатикалық қысым қарсы әсер етеді [(5.5) қараңыз].



Сурет 5.1. Капиллярлық қысым:

*a* – сұйықтық капилляр қабырғасына жұғады (теріс майысу); *б* – сұйықтық капилляр қабырғасына жұқпайды (оң майысу); *в* – менискіні бейнелеу:  $r_0$  – капилляр радиусы;  $\theta$  – жұғу бұрышы (1 бөлімді қараңыз).

Тепе-теңдік жағдайда екі қысым бір-біріне тең болады, яғни:

$$\Delta P = \rho g h \quad (5.10)$$

немесе

$$\frac{2\sigma}{r} = \rho \cdot g \cdot h \quad (5.11)$$

$r$  – қисықтық радиусын белгілі шама  $r_0$  – капиллярдың радиусымен алмастырады:

$$r_0 = r \cdot \cos \theta \quad (5.12)$$

(сур. 5.1, в қараңыз).

(5.11) және (5.12) теңдеуін біріге шешкенде, келесі теңдік алынады:

$$\frac{2\sigma}{r_0} \cdot \cos \theta = \rho \cdot g \cdot h \quad (5.13)$$

Егер фазалар бөлу бетінің түрі жартылай сфера болса, (5.13) теңдеу мынадай болады:

$$\frac{2\sigma}{r_0} = \rho \cdot g \cdot h \quad (5.14)$$

• **Есеп 5.1.**  $10 \div 30^\circ\text{C}$  температура аралығында судың беттік керілуінің өзгеруінің тәжірибесінде, диаметрі  $4 \cdot 10^{-4}$  капилляр түтікше вертикал түрде суға батырылды. Судың тығыздығы бөлек өлшенді. Келесі тәжірибелік мәліметтер алынды (кесте 5.1).

Кесте 5.1. Судың капиллярда көтерілу биіктігі мен судың тығыздығының температураға тәуелділігі

$t, ^\circ\text{C}$	10	15	20	25	30
$h \cdot 10^2 \text{ м}$	7,56	7,49	7,43	7,36	7,29
$\rho \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$	0,9997	0,9991	0,9982	0,9971	0,9957

Беттік керілудің температуралық өзгеруін табыңыз.

*Шешуі:*

(5.14) теңдеуді мына түрде қолданамыз:

$$\sigma = \frac{1}{2} \rho \cdot g \cdot h \cdot r_0 \quad (5.15)$$

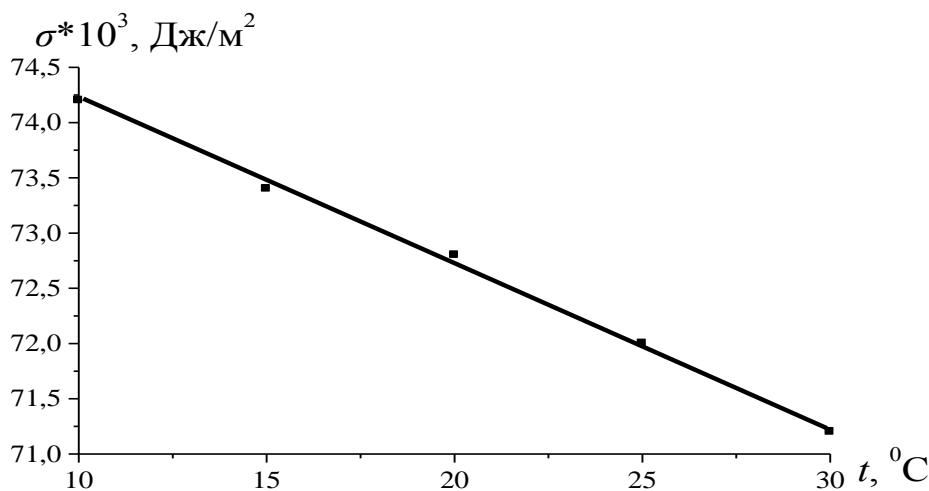
мұндағы  $g = 9,81 \text{ м}^2/\text{с}$  және  $r_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ .

Келесі мәліметтерді аламыз:

Кесте 5.2. Судың беттік керілуінің температураға тәуелділігі

$t, ^\circ\text{C}$	10	15	20	25	30
$\sigma \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^2$	74,2	73,4	72,8	72,0	71,2

Кесте 5.2 мәліметтерін пайдаланып,  $\sigma$ -ның температураға тәуелділігінің сызбанұсқасын тұрғызамыз (сур. 5.2)



Сурет 5.2. Судың беттік керілуінің температураға тәуелділігі

Суреттен көргеніміздей,  $\sigma(t)$  функциясы тік сызықты.

Беттік керілудің температуралық коэффициентін екі шеткі нүктелер бойынша анықтаймыз:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{(74,2 - 71,2) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{(30 - 10) \text{ град}} = -0,15 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}}$$



## 5.2 Кеуекті адсорбенттер. Полянидің потенциалдық теориясы

Қатты дене ішінде ішкі фазааралық беттің болуын қамтамасыз ететін кеуектері бар қатты денені *кеуекті денелер* деп атайды. Кеуектер газбен немесе сұйықтықпен толтырылуы мүмкін.

Әртүрлі белгілерді негізге ала отырып, кеуекті денелерді жіктеудің бірнеше түрлері бар. Бірақ М.М. Дубинин ұсынған жіктеу үлкен қолданысқа ие болды.

Кеуектің өлшемі мен онда жүретін процестердің механизмін негізге ала отырып, бұл жіктеу бойынша, кеуекті денелерді микрокеуекті, мезокеуекті және макрокеуекті деп бөледі.

*Микрокеуекті денелерде* адсорбция зерттелетін молекулалармен өлшемдес кеуектер болады. Мұндай кеуектердің радиусы 0,5 нм-ден 1,5 – 2 нм-ге дейінгі аралықта жатады. Микрокеуекті денелерге цеолиттер, активтелген көмір және кейбір ксерогельдер жатады.

*Мезокеуекті денелер* 2-ден 100 – 200 нм-ге дейінгі аралықтағы кеуек радиустарымен сипатталады. Оларға силикагельдер, алюмогельдер және басқа да адсорбенттер жатады.

*Макрокеуекті денелердің* кеуектерінің радиусы 100 – 200 нм үлкен болады. Адсорбцияланған молекулалармен салыстырғанда, мұндай кеуектер біртекті бет түріндей болғандықтан, оларға жазық беттегі адсорбция теориясын қолдануға болады.

*Микрокеуектерді* көлемдік толтырудың потенциалдық теориясын *Поляни теориясы* деп атайды. Бұл теорияның негізінде, беттен едәуір қашықтыққа таралатын адсорбенттің күш (потенциалдық) өрісі туралы көзқарасы алынған.

Микрокеуек өлшемі, кеуектердің қарама-қарсы қабырғасының беттік күштері өрістерінің жабылуы жүретіндей болады. Микрокеуек өлшемдері газ молекуласының өлшемімен өлшемдес болғандықтан, молекулалардың тығыздалуы жүреді. Поляни теориясында кеуектегі барлық заттар сұйық күйде болады деп жорамалданған.

Микрокеуекті дене мен газдың арасындағы әрекеттесу қарқындылығының өлшемі ретінде  $\varepsilon$  – адсорбциялық потенциал алынған, ол сандық жағынан қысымы  $P$  тепе-теңдік газ фазасына  $P_0$  – қаныққан бу қысымды беттік қабаттан 1 моль затты тасымалдау жұмысына тең болады:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (5.16)$$

[(5.6)-мен салыстырыңыз].

Кеуектер сұйық адсорбентпен толған кезде, сұйықтық пен газ фазасының арасындағы шекара майысады, яғни капиллярлық қысым пайда болады.

Тепе-теңдікте 1 моль сұйықтыққа есептегенде, гравитациялық күштің жұмысы,  $A_k$  – капиллярлық күштің жұмысына теңеседі:

$$A_k = V_M \cdot \Delta P = V_M \cdot \frac{2\sigma}{r} \quad (5.17)$$

[(1.8) қараңыз], мұндағы  $r$  – қисықтық радиусы, бұл нақты жағдайда кеуектің өлшемі өте кіші болғандықтан, оның радиусымен сәйкес келеді;  $\sigma$  – сұйықтықтың беттік керілуі;  $V_M$  ( $\text{м}^3/\text{моль}$  немесе  $\text{см}^3/\text{моль}$ ) – сұйық адсорбаттың

мольдік көлемі, ол адсорбаттың молярлық массасының оның тығыздығына қатынасына тең.

$\varepsilon$ -ні  $A_k$  теңестірсек:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P} = V_M \cdot \frac{2\sigma}{r} \quad (5.18)$$

(5.18) теңдеуді қолданып, кеуек радиусын есептеуге болады.

Бұл теорияның міндеті – изотерманың қарапайым координатасынан ( $x=f(P)$  функциясы), адсорбциялық потенциалдың беттен ара-қашықтығынан тәуелділігіне ауысуы болып табылады. Бірақ, кеукті адсорбенттер үшін соңғысын анықтау мүмкін емес, сондықтан, тәжірибеде беттен ара-қашықтықты, адсорбент массасының бірлігіне келетін сұйық адсорбаттың  $\varphi$  – көлемімен ауыстырады.  $X$  – меншікті адсорбцияның шамасы (моль/г немесе моль/кг) белгілі болса, бұл көлемді тәжірибелік мәліметтердің негізінде мына формуламен анықтайды:

$$\varphi = X \cdot V_M \quad (5.19)$$

$\varepsilon$ -нің  $\varphi$ -ге тәуелділігінің қисығы *сипаттамалық қисық* деп аталады.

Поляни изотерманың тәжірибелік мәліметтері арқылы тұрғызылған сипаттамалық қисықтар температураға байланысты инвариантты: барлық изотермалар  $\varepsilon - \varphi$  бір қисығында жатады.

Сипаттамалық қисықтардың екінші маңызды қасиеті болып, беттік қабатта адсорбаттың көлемінің барлық мәндерінде, бірдей адсорбенттер мен әртүрлі адсорбаттар үшін барлық қисықтар тұрақты  $\beta$  қатынаста жатады:

$$\left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)_V = \beta \quad (5.20)$$

мұндағы  $\varepsilon_0$  – стандартты ретінде алынған адсорбаттың адсорбциялық потенциалы.

$\beta$  коэффициенті *аффиндік коэффициент* деп аталады.

• **Есеп 5.2.** 0°C температурада SO<sub>2</sub> күкіртті ангидридiнiң кремний қышқылының геліндегі адсорбциясын зерттегенде, келесі тәжірибелік мәліметтер алынды (кесте 5.3).

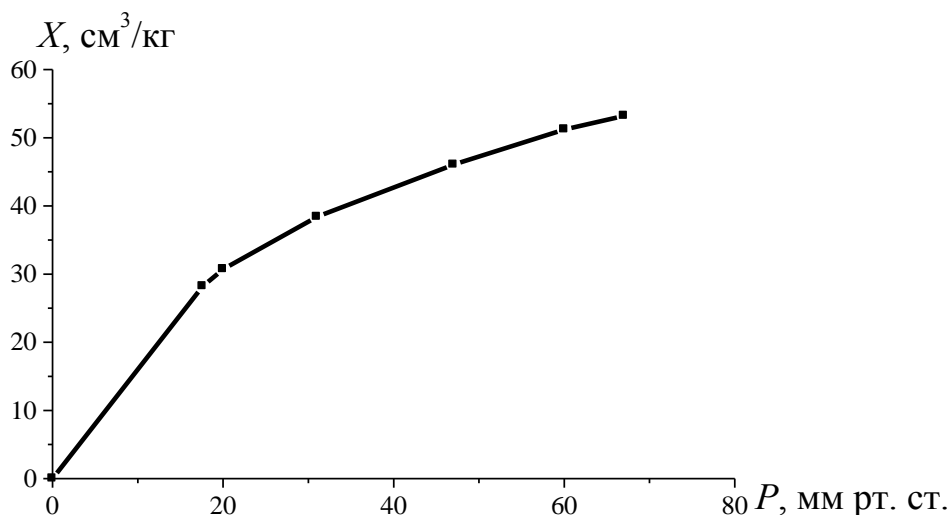
Кесте 5.3. Сiңiрiлген SO<sub>2</sub> көлемiнiң қысымға тәуелдiлiгi

P, мм.с.б.	17,6	20	31	47	60	67
V/m, см <sup>3</sup> /г	28,20	30,70	38,40	46,05	51,20	53,2

1. Адсорбция изотермасын тұрғызыңыз ( $x = V/m$ -нiң  $P$ -ға тәуелдiлiгi).
2. Сипаттамалық қисықтың мәндерiн есептеп, оны тұрғызыңыз.
3. Кеуктiң минимал және максимал радиусын анықтаңыз.

*Шешуi.*

1. Адсорбция изотермасын тұрғызамыз (сурет 5.3).



Сурет 5.3. Адсорбция изотермасы

2. Сипаттамалық қисықты тұрғызу үшін,  $\varepsilon$  – адсорбциялық потенциал мен  $\varphi$  – шамасын есептейміз.

$\varepsilon$  анықтау үшін  $P_0$  қысымды білу қажет. 5.4 кестеде зерттелген адсорбаттың әртүрлі температурасындағы  $P_0$  мәні берілген.

Кесте 5.4. SO<sub>2</sub> үшін P<sub>0</sub>-ның температураға тәуелділігі

t, °C	0	30	40	57	80
P <sub>0</sub> , мм.с.б.	116,0	349,6	471,2	780,0	1368,0

$\varepsilon$  есептеу үшін  $R = 8,314$  Дж/моль·К;  $T = 273$  К аламыз. Мысалы,  $P = 60$  мм.с.б. үшін:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P} = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 273 \text{ К} \cdot \ln \frac{116 \text{ мм.б.}}{60 \text{ мм.с.б.}} = 1500 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (5.21)$$

$\varphi$  есептеу үшін газ көлемін алдымен мольге алмастырамыз (нақты жағдайда көлем қалыпты жағдайға есептелген, моль санын табу үшін,  $V$  көлем шамасын 22,4 л = 22,4·10<sup>3</sup> см<sup>3</sup> бөлу қажет). Мысалы,  $V = 51,2$  см<sup>3</sup> үшін:

$$n = \frac{51,2 \text{ см}^3}{22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{моль}} = 2,286 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \quad (5.22)$$

Сонан соң  $n$  табылған мәніне (5.19) формуланы қолданып, мынаны аламыз:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{2,286 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{1g} \cdot V_M \text{ см}^3/\text{моль} = \\ &= 2,286 \cdot 10^{-3} \text{ моль/g} \cdot \frac{64 \text{ г/моль}}{1,4619 \text{ г/см}^3} = 100,1 \text{ мм}^3/\text{г} \end{aligned} \quad (5.23)$$

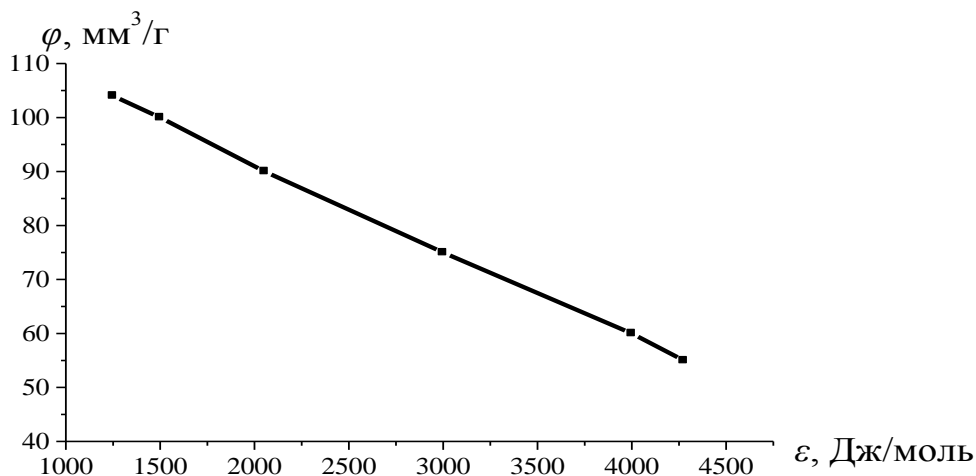
мұндағы 64 г/моль – SO<sub>2</sub> молекулалық массасы; 1,4619 г/см<sup>3</sup> сұйық SO<sub>2</sub> тығыздығы.

Алынған есептеу мәліметтері кесте 5.5. келтірілген.

Кесте 5.5. 0 °С температурада силикагельдегі SO<sub>2</sub> адсорбциясы үшін ε-ның φ-ге тәуелдігі

ε, Дж/моль	4276	4000	3000	2054	1500	1250
φ, мм <sup>3</sup> /г	55	60	75	90	100	104

Кесте 5.5 мәліметтерін қолданып, сипаттамалық қисықты тұрғызамыз (сур.5.4).



Сурет 5.4. 0 °С температурада силикагельдегі SO<sub>2</sub> адсорбциясы үшін сипаттамалық қисық

Нақты жағдайда, қысым интервалы аз болғандықтан, тік сызықты тәуелділік алынды.

3. Кеуектің минимал және максимал радиусын анықтаймыз. Бұл мақсатта (5.18.) формуладан алынған келесі формуланы қолданамыз:

$$r = \frac{2\sigma \cdot V_M}{\varepsilon} \quad (5.24)$$

Капилляр радиусын анықтау үшін сұйық SO<sub>2</sub> беттік керілуін білу қажет. Кесте 5.6-да σ-ның температураға тәуелділігі көрсетілген.

Кесте 5.6. Сұйық күкіртті ангидрид үшін σ – t функциясы

t, °С	0	30	40	80	100
σ·10 <sup>3</sup> Дж/м <sup>2</sup>	28,50	22,75	21,00	13,10	9,25

Кесте 5.5. және 5.6. мәліметтерін және  $V_M = 43,78 \text{ см}^3 / \text{моль} = 43,78 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}$  мәнін қолданып [(5.23) қараңыз]:

$$r_{\min} = \frac{2 \cdot 28,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 \cdot 43,78 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}}{4276 \text{ Дж/моль}} = 0,59 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 0,59 \text{ нм}$$

$$r_{\max} = \frac{2 \cdot 28,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 \cdot 43,78 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}}{1250 \text{ Дж/моль}} = 1,996 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cong 2 \text{ нм}$$

аламыз.

## Жеке тапсырма 5.1

1. Әр вариант кестесіндегі мәлеметтерді қолданып, бір сызбанұсқада силикагельдегі  $\text{SO}_2$  адсорбцияның үш изотермасын тұрғызыңыз; адсорбцияның температураға тәуелділігін қадағалаңыз.

2.  $\varepsilon$  және  $\varphi$  мәндерін есептеп, осы шамалардың есептелген мәндерін кестеге толтырыңыз (сіңірілген  $\text{SO}_2$  көлемі қалыпты жағдайға келтірілген).

3. Сипаттамалық қисықтарды тұрғызыңыз.

4. Кеуектің минимал және максимал радиусын анықтаңыз.

(Жеке тапсырманы орындау үшін 5.2 есептің шешуін қолданыңыз).

### 1 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	80	126	172	220
X=V/m, $\text{cm}^3/\text{g}$	0	33,8	42,0	48,3	53,9

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	110	158	206	258
X=V/m, $\text{cm}^3/\text{g}$	0	33,6	40,0	45,0	49,7

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	180	295	410	535
X=V/m, $\text{cm}^3/\text{g}$	0	30,9	39,85	47,5	54,8

### 2 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	100	146	192	246
X=V/m, $\text{cm}^3/\text{g}$	0	37,7	44,9	50,6	56,7

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	130	178	226	286
X=V/m, $\text{cm}^3/\text{g}$	0	36,5	42,2	47,05	52,4

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	230	345	460	600
X=V/m, $\text{cm}^3/\text{g}$	0	34,9	43,3	50,4	58,3

### 3 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	82	128	174	222
X=V/m, $\text{cm}^3/\text{g}$	0	34,2	42,3	48,5	54,1

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	112	160	208	260
X=V/m, $\text{cm}^3/\text{g}$	0	33,9	40,2	45,3	49,95

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	185	300	415	540
X=V/m, $\text{cm}^3/\text{g}$	0	31,3	40,2	47,85	55,05

#### 4 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	102	148	196	248
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	38,0	45,2	51,2	56,9

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	132	180	234	288
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	36,8	42,4	47,7	52,6

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	235	350	475	605
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	34,9	43,6	51,3	58,55

#### 5 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	84	130	176	224
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	34,6	42,6	48,8	54,3

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	114	162	210	262
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	34,2	40,3	45,5	50,1

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	190	305	420	545
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	31,7	40,6	48,1	55,3

#### 6 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	104	118	156	198
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	38,3	40,7	46,3	51,4

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	134	150	190	236
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	37,0	38,95	43,45	47,9

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	240	275	370	480
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	35,7	38,45	45,0	51,7

#### 7 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	86	132	178	226
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	35,0	42,9	49,1	54,5

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	116	164	212	264
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	34,5	40,6	45,7	50,3

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	195	310	425	550
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	32,1	41,0	48,45	55,6

### 8 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	106	120	158	200
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	38,7	41,0	46,6	51,65

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	136	152	192	238
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	37,3	39,2	43,65	48,1

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	245	280	375	485
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	36,1	38,8	45,3	52,0

### 9 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	88	134	180	228
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	35,4	43,2	49,4	54,7

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	118	166	214	266
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	34,8	40,8	45,9	50,5

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	200	315	430	555
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	32,5	41,3	48,75	55,9

### 10 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	108	122	150	216
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	39,05	41,3	45,5	53,4

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	138	154	182	254
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	37,5	39,45	42,6	49,4

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	250	285	355	525
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	36,5	39,19	43,9	54,3

### 11 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	90	136	182	230
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	35,8	43,5	49,6	54,9

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	120	168	216	268
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	35,1	41,1	46,1	50,75

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	205	320	435	560
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	32,9	41,65	49,05	56,2

### 12 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	110	124	152	214
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	39,4	41,6	45,7	53,2

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	140	156	184	252
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	37,7	39,7	42,85	49,25

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	255	290	360	520
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	36,9	39,5	44,2	54,05

### 13 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	92	138	184	232
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	36,15	43,8	49,8	55,1

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	122	170	218	270
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	35,4	41,3	46,25	50,9

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	210	325	440	565
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	33,3	42,0	49,3	56,5

### 14 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	112	154	160	212
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	39,7	46,0	46,8	53,0

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	142	186	250	292
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	38,0	43,1	49,15	53,0

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	260	365	515	610
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	37,25	44,6	53,8	58,8

### 15 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	94	140	186	234
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	36,55	44,1	50,0	55,35

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	124	172	220	272
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	35,7	41,55	46,4	51,1

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	215	330	445	570
X=V/m, см <sup>3</sup> /Г	0	33,7	42,3	49,6	56,8



### 16 Вариант

$t=30^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	114	162	202	238
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	40,0	47,0	51,9	55,8

$t=40^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	144	188	240	276
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	38,25	43,3	48,3	51,5

$t=57^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	265	385	490	580
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	37,6	45,9	52,25	57,3

### 17 Вариант

$t=30^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	96	142	188	236
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	36,9	44,3	50,2	55,6

$t=40^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	126	174	222	274
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	35,9	41,8	46,65	51,3

$t=57^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	220	335	450	575
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	34,1	42,65	49,85	57,05

### 18 Вариант

$t=30^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	116	164	204	240
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	40,0	47,25	52,1	56,1

$t=40^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	146	198	242	278
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	38,5	44,3	48,4	51,7

$t=57^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	270	390	495	585
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	38,0	46,2	52,5	57,55

### 19 Вариант

$t=30^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	98	144	190	244
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	37,3	44,6	50,4	56,5

$t=40^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	128	176	224	284
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	36,2	42,0	46,8	52,2

$t=57^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	225	340	455	595
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	34,5	43,0	50,1	58,05

## 20 Вариант

$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	78	166	206	242
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	33,4	47,5	52,35	56,3

$t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	148	200	244	280
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	38,75	44,55	48,55	51,85

$t=57\text{ }^{\circ}\text{C}$

P, мм с.б.	0	175	395	500	590
X=V/m, см <sup>3</sup> /г	0	30,5	46,5	52,8	57,8

### 5.3. Кеукті адсорбенттер. Капиллярлық конденсация

*Мезокеукті* адсорбенттер жағдайындағы адсорбенттің газбен әрекеттесу процесінде, капиллярлық конденсация процесі қиыншылық туғызады.

Капиллярлық конденсация деп – жазық бет үстіндегі заттың қаныққан буының қысымынан төмен қысымда, кеук өлшемдері 2-ден 20 нм дейін болатын қатты кеук денелердегі газтәрізді заттың конденсациясын айтады.

Теріс қисықтық үшін, капиллярлық конденсацияны *Кельвин (Томсон) теңдеуі* бойынша анықтайды [сур. 5.1. және (5.18) теңдеуді қараңыз]:

$$RT \ln \frac{P_s}{P_r} = \frac{2\sigma \cdot V_M}{r} \quad (5.25)$$

бұл фазалар бөлу беті сфералық болған жағдайда [(5.8) теңдеуді қараңыз] немесе келесі теңдеуде фазалар бөлу беті қуыс цилиндр бет үшін [(5.9) теңдеуді қараңыз]:

$$RT \ln \frac{P_s}{P_r} = \frac{\sigma \cdot V_M}{r} \quad (5.26)$$

(5.25) және (5.26) теңдеулерден майысқан бет үстіндегі қысым шамасын өрнектейміз:

$$P_r = P_s \exp \left[ - \frac{2\sigma \cdot V_M}{(RT) \cdot r_w} \right] \quad (5.27)$$

Фазалар бөлу беті цилиндрлі болса:

$$P_r = P_s \exp \left[ - \frac{\sigma \cdot V_M}{(RT) \cdot r_w} \right] \quad (5.28)$$

(5.25) – (5.28) теңдеулерден, ойық меннск үстінде бу  $P < P_s$  болғанда, яғни жазық бетті сұйықтықпен салыстырғанда, капиллярда аз бу қысымында бу конденсациясы жүрсе, бу қаныққан болады.

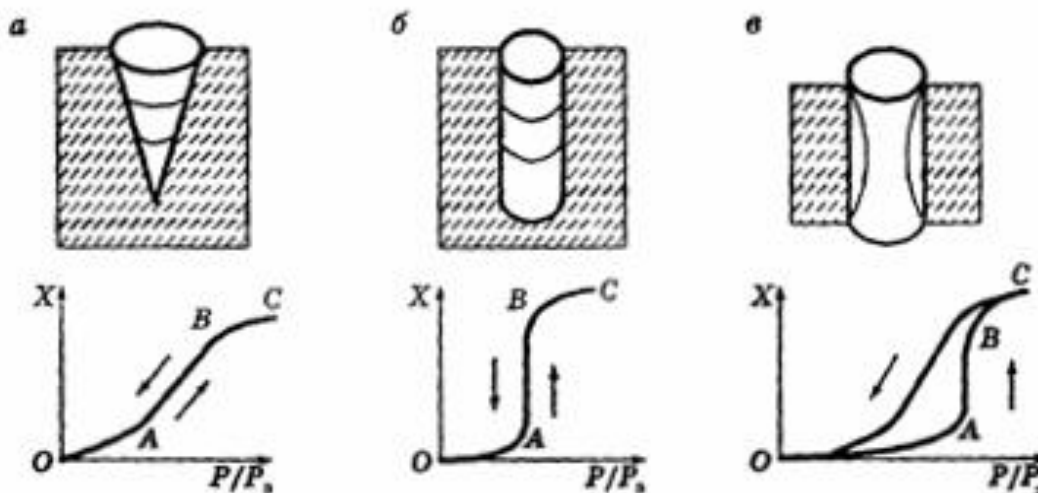
Капиллярлық конденсация изотермасының түрі кеуктің түріне тәуелді болады. Реал денелердегі кеуктер әртүрлі түр мен өлшемде болса да, капиллярлық конденсация процесін үш негізгі модельді қолданып (сур. 5.5.) сипаттауға болады:

- 1) бірдей кеукті конустәрізді түрдегі идеал кеукті дене;
- 2) бірдей кеукті бір жағы жабық цилиндр түрдегі идеал кеукті дене;

3) бірдей кеуекті екі жағы ашық цилиндр түрдегі идеал кеуекті дене.

Конустәрізді түрдегі (сур. 5.5, *a* қараңыз) кеуектің жазық бетіндегі бөлігінде, алдымен кеуек беті беттік керілу күші мен жұғудың біріккен әсерінен, зерттелетін зат молекуласының жұқа қабатымен қапталады (ОА бөлігі).

Сонан соң, кеуек түбінде конденсация туынтегі түзілгеннен соң, ал беттің үстіндегі бу қысымы  $P_r = P_s \exp\left[-\frac{2\sigma \cdot V_M}{(RT) \cdot r_{iu}}\right]$  [(5.27) қараңыз] мәніне жеткен кезде, бу конденсациялана бастайды.



Сурет 5.5. Кеуектері әртүрлі түрдегі капиллярлық конденсация изотермалары:  $X$  – масса бірлігіне есептегендегі сіңірілген заттың моль мөлшері

Конденсацияланған сұйықтық кеуектің кең бөлігіне қарай жылжиды. Бұл  $r$  – қисықтық радиусы мен  $P_r$  қысымның ұлғаюына алып келеді. Сондықтан, бу конденсациялануын жалғастыру үшін, сыртқы қысымды арттыру қажет (сур.5.5, *a* АВ кесіндісі). Конденсация процесі аяқталғаннан соң, сіңірілген зат мөлшері  $P = P_s$  мәніне жеткенге дейін біраз артады (сур.5.5, *a* ВС кесіндісі). Деконденсация – кері процесі де осы қисықпен өрнектеледі.

Бір жағы жабық цилиндр кеуектің (сур.5.5, *б* қараңыз) жазық бетіндегі бөлігінде, алдымен кеуек беті беттік керілу күші мен жұғудың біріккен әсерінен, зерттелетін зат молекуласының жұқа қабатымен қапталады (ОА бөлігі).

Сонан соң, кеуек түбінде конденсация туынтегі түзілгеннен соң, осы беттің үстіндегі қысымы  $P_r = P_s \exp\left[-\frac{\sigma \cdot V_M}{(RT) \cdot r_u}\right]$  [(5.28) қараңыз] мәніне жеткен кезде, бу конденсациялана бастайды. Капиллярлық конденсация процесінде мениск радиусы өзгермегендіктен, бір жағы жабық цилиндр кеуегі, қысымның тұрақты мәнінде толады (сур.5.5, *б* АВ бөлігі). Конденсация процесі аяқталғаннан соң, сіңірілген зат мөлшер  $P = P_s$  мәніне жеткенге дейін біраз артады (сур.5.5, *б* ВС бөлігі). Деконденсация процесі де осы қисықпен өрнектеледі.

Екі жағы да ашық цилиндр кеуегінде (сур. 5.5, в қараңыз), конденсация процесінде шартәрізді мениск түзілмейді. Бұл кезде де жазық бетіндегі бөлігінде, алдымен кеуек беті беттік керілу күшімен жұғудың біріккен әсерінен, зерттелетін зат молекуласының жұқа қабатымен қапталады (сур.5.5, в ОА бөлігі).

Сонан соң, кеуектің ішкі қабырғаларында конденсация басталып, ол кішірейетін цилиндрдің радиусы капилляр сұйықтықпен жылдам толтырылатын критикалық мәнге жеткенге дейін жалғасады (сур. 5.5, в АВ кесіндісі).

Капилляр толғаннан кейін, оның ұштарында  $P = P_u$  сәйкес келетін шар тәрізді мениск түзіледі. Конденсация процесі аяқталғаннан соң, сіңірілген зат мөлшері  $P = P_s$  мәніне жеткенге дейін біраз артады (сур.5.5, в ВС бөлігі).

Деконденсация процесінде жазық беттен алдымен сұйықтықтың кейбір мөлшері буланып, сонан соң капиллярдың ұшында қисықтың өсуші шар тәрізді менискісі көтеріліп, капиллярда конденсацияланған барлық сұйықтық буланады. Сонымен, деконденсациялық қисық біртіндеп А нүктесіне дейін түседі (сур.5.5, в қараңыз).

Нәтижесінде конденсация қисығы, деконденсация қисығымен сәйкес келмейді, яғни гистерезис тұзағы пайда болады (сур.5.5, в қараңыз).

Тәжірибеде капиллярлық конденсация изотермасы әртүрлі түрдегі кеуектің болуын бейнелейді, сондықтан изотерма түрі зерттелетін үлгінің табиғатына тәуелді (капиллярлық конденсация қисығында гистерезис тұзағы жиі байқалады).

Капиллярлық конденсация изотермасының *конденсациялық тармағын* (тіке процес) адсорбенттің кеуектілігін есептеу үшін және радиус бойынша таралуды табу үшін қолданады.

*Кеуектілік* – сіңірілген заттың қабатын ескермегендегі, А нүктесіне дейінгі (сур. 5.5 қараңыз) адсорбент массасының бірлігіндегі кеуек көлемін келесі формуламен есептейді:

$$V_{\text{кеуек}} = X \cdot V_M \quad (5.29)$$

мұндағы  $X$  – 1г немесе 1 кг қатты дененің сіңірілген заттың моль санына тең меншікті шама;  $V$  – конденсацияланған будың молярлық көлемі ( $\text{м}^3/\text{моль}$ ).

Кеуек өлшемі 2-ден 200 нм дейін аралықтағы қатты денелер үшін, кеуектіліктің  $\varepsilon$  – адсорбциялық потенциал деп аталатын шамамен байланыстыратын келесі теңдеу ұсынылады:

$$V_{\text{кеуек}} = V_{\text{сіңір}} = V_0 \exp(-R' \cdot \varepsilon) \quad (5.30)$$

мұндағы  $V_0$  – кеуектің шекті көлемі;  $R'$  – эмпирикалық константа.

Адсорбциялық потенциал мына формуламен анықталады:

$$\varepsilon = RT \ln(P_s/P) \quad (5.31)$$

Сіңірілген заттың көлемі мен  $\varepsilon$  біле отырып,  $\ln V$ -ның  $\varepsilon$ -ге тәуелділігінің сызбанұсқасы тұрғызылса,  $V_0$  – кеуектің шекті көлемін анықтауға болады [(5.30) қараңыз] (нақты түзудің ордината осін қиятын кесіндісі  $\ln V_0$ -ге тең).

$V_0$  анықтап, әрі қарай  $V_{кеуек} = f(r)$  координатасында, *деконденсация қисығы* бойынша, кеуектің радиус бойынша интегралдық таралу қисығын тұрғызады.

Кеуектегі менисктің тиімді радиусын Томсон теңдеуі бойынша [(5.25) қараңыз] табады, себебі деконденсация процесі сфералық фазалардың бөлу бетінде жүреді.

Кеуектердің радиус бойынша интегралдық таралу қисығы арқылы белгілі өлшемді кеуектің көлемін анықтауға болады.

Сызбанұсқалық дифференциалдау көмегімен,  $\Delta V_{кеуек}/\Delta r - r_{opt}$  координатасында радиус бойынша кеуектердің дифференциалдық таралу қисығын тұрғызады. Максимумы айқын көрініп, дифференциалдық қисық ауқымы тар болған сайын, кеуектер өлшем бойынша аз өзгешеленеді. Сонымен бірге, дифференциалдық қисық бойынша, кеуекті дененің қандай типке жататындығын анықтауға болады.

- **Есеп 5.3.**  $T = 293$  К температурада силикагельдегі бензол буының конденсация және деконденсация тәжірибелік мәліметтерін қолданып (кесте 5.7 қараңыз), капиллярлық конденсация изотермасын тұрғызыңыз, яғни  $X$  тіке ( $X_{міке}$ ) және  $X$  кері ( $X_{кері}$ ) процестерінің шамасының  $P/P_s$ -ке тәуелділігін көрсетіңіз. Гистерезистің бар екендігін көрсетіңіз. Деконденсация тармағын қолданып, радиус бойынша кеуектердің интегралдық және дифференциалдық таралу қисығын тұрғызыңыз.

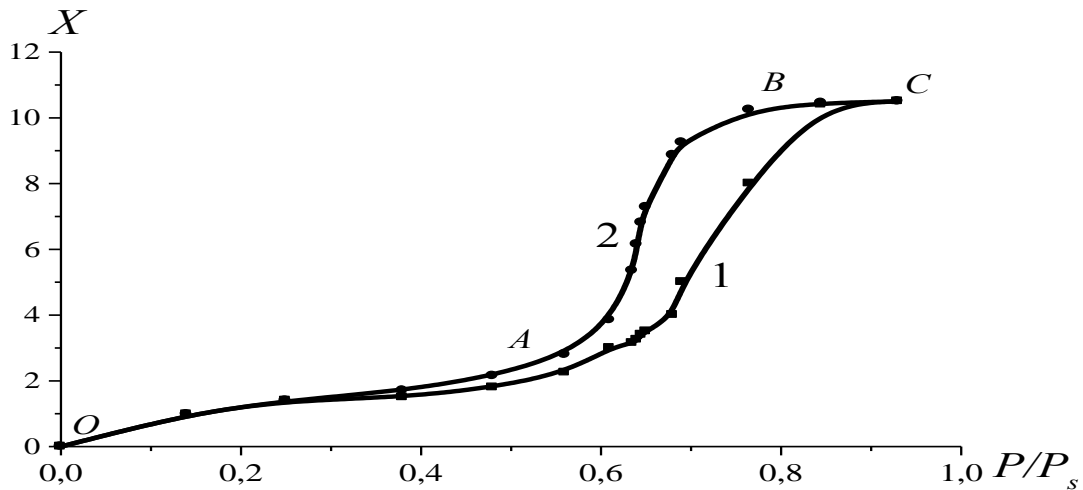
Кесте 5.7.  $X_{міке}$ -тің  $P/P_s$ -ке және  $X_{кері}$ -тің  $P/P_s$ -ке тәуелділігі

$P/P_s$	$X_{міке}$ , моль/кг	$X_{кері}$ , моль/кг	$P/P_s$	$X_{міке}$ , моль/кг	$X_{кері}$ , моль/кг
0,14	0,98	0,98	0,645	3,4	6,81
0,250	1,40	1,40	0,650	3,5	7,28
0,380	1,50	1,70	0,680	4,0	8,86
0,480	1,80	2,15	0,690	5,0	9,25
0,560	2,25	2,80	0,765	8,0	10,24
0,610	3,00	3,85	0,845	10,4	10,45
0,635	3,15	5,35	0,930	10,5	10,50
0,640	3,25	6,15			

*Шешуі.*

Есептің шарты бойынша капиллярлық конденсация изотермасын тұрғызамыз (сур.5.6).

Радиус бойынша таралудың интегралдық қисығын тұрғызу үшін,  $T = 293$  К температурадағы бензолдың келесі физикалық параметрлерін қолданамыз:  $\sigma = 28,88 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>;  $\rho = 0,879 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>.



Сурет 5.6.  $X_{міке}$ -тің  $P/P_s$ -ға (1) және  $X_{кері}$ -тің  $P/P_s$ -ға (2) тәуелділігі

Кеуектің радиус бойынша таралуының интегралдық қисығын тұрғызу үшін қажет мәліметтер кесте 5.8 келтірілген.

Кесте 5.8. Кеуек көлемінің кеуектің радиусына тәуелділігі

г, нм	$V \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{кг}$	г, нм	$V \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{кг}$	г, нм	$V \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{кг}$
1,07	87	4,25	342	5,44	786
1,51	124	4,62	475	5,66	821
2,17	151	4,71	546	7,84	909
2,87	191	4,79	604	12,50	927
3,62	248	4,87	646	28,90	931

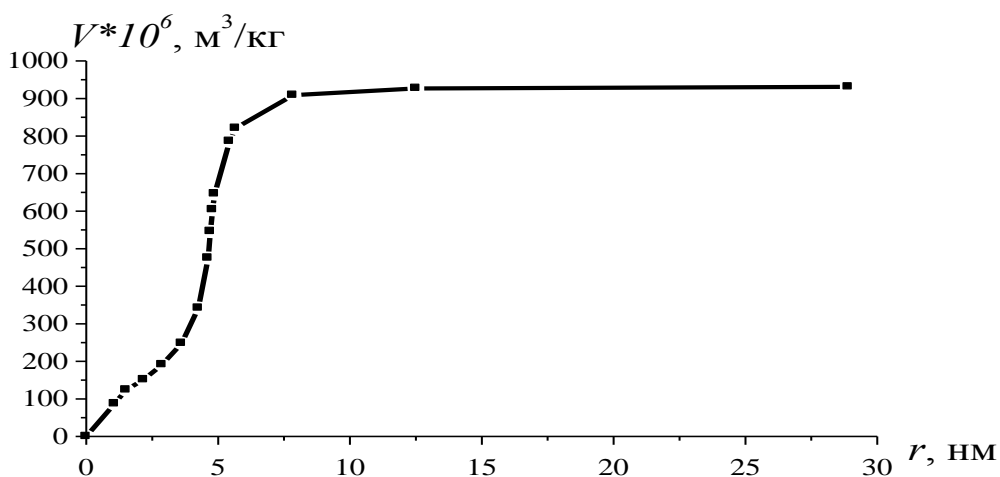
• **Ескерту**

Кеуек көлемі (5.29) формула бойынша, ал радиусы мына формула бойынша есептеледі:

$$r = \frac{2\sigma \cdot V_M}{\varepsilon} \quad (5.32)$$

[(5.25) және (5.31) қараңыз].

Кесте 5.8 мәліметтерінен, кеуектің радиус бойынша интегралдық таралуының қисығын тұрғызамыз (сур.5.7).



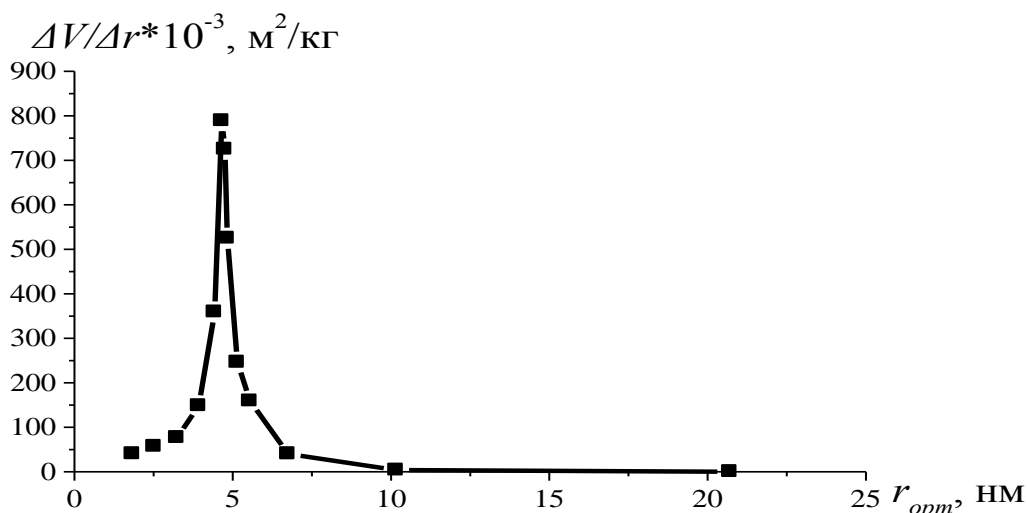
Сурет 5.7. Кеуктің радиус бойынша интегралдық таралу қисығы

Кеуктің радиус бойынша дифференциалдық таралу қисығын тұрғызу үшін, гистерезис тұзағының басы (сур.5.6. А нүктесі) мен соңының (сур. 5.6. В нүктесі) арасындағы нүктелерді қолданамыз (кесте 5.9).

Кесте 5.9. Радиус бойынша кеуктердің таралу функциясы

$r$ , нм	$V \cdot 10^6$ , $\text{m}^3/\text{kg}$	$\Delta r$ , нм	$\Delta V \cdot 10^6$ , $\text{m}^3/\text{kg}$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^{-3}$ , $\text{m}^2/\text{kg}$	$r_{\text{орт}}$ , нм
2,17	151	0,66	26,76	40,54	1,84
2,87	191	0,70	40,00	57,14	2,52
3,62	248	0,75	57,50	76,67	3,24
4,25	342	,63	93,50	148,4	3,93
4,62	475	0,37	133,00	359,00	4,43
4,71	546	0,09	71,00	789,00	4,66
4,79	604	0,08	58,00	725,00	4,75
4,87	646	0,08	42,00	525,00	4,83
5,44	786	0,57	140,00	246,00	5,15
5,66	821	0,22	35,00	159,00	5,55
7,84	909	2,18	88,00	40,40	6,75
12,50	927	4,66	18,00	3,86	10,17
28,90	931	16,42	4,00	0,24	20,71

Кесте 5.9 мәліметтерін қолданып, кеуктердің радиусы бойынша дифференциалдық таралу қисығын тұрғызымыз (сур.5.8).



Сурет 5.8.  $dV/dr = \Delta V/\Delta r$  туындысының  $r_{opt}$  тәуелділігі (фракцияның орташа радиусы)

Сур. 5.8. көргеніміздей, осы силикагельдің кеуегінің өлшемі 5 нм тең.

### Жеке тапсырма 5.2

Әр варианттың кестелеріндегі А затының В қатты денедегі  $X$  тіке ( $X_{mike}$ ) процесі (конденсация процесі) мен  $X$  кері ( $X_{keri}$ ) процесінің тәуелділігінің мәліметтері бойынша келесі тапсырманы орындаңыз:

1. Капиллярлық конденсация изотермасын ( $X_{mike}$  және  $X_{keri}$ -тің  $P/P_s$ -ға тәуелділігі) тұрғызыңыз.

2.  $\ln X_{mike}$ -тің  $\varepsilon$ -ға тәуелділігінің [(5.31) формула бойынша  $\varepsilon$  есептейді] сызбанұсқасын тұрғызып, В денесінің кеуегінің шекті көлемін ( $V_0$ ) есептеңіз. Ордината осін қиятын кесінді  $\ln V/V_m$  тең [(5.29) және (5.30) қараңыз].

3. Деконденсация қисығының  $V_{keri}$ -ның  $r$ -ге тәуелділігі нүктелері бойынша кеуктің радиусы бойынша таралудың интегралдық қисығын есептеп, тұрғызыңыз [(5.32) формула бойынша  $r$ , ал (5.29) формула бойынша  $V$  есептеңіз].

4.  $V_{keri}$ -ның  $r$ -ге тәуелділігінің кестелік мәліметтерін қолданып, *гистерезис тармағының басынан соңына дейінгі* нүктелері үшін  $\Delta V/\Delta r$  градиенті мен  $\Delta r$  кесіндісіндегі орташа радиусты (есеп 5.3 қараңыз) анықтаңыз. Кеуктердің радиус бойынша дифференциалдық таралу қисығын тұрғызыңыз.

Алынған нәтижелерді талдаңыз.

#### 1 Вариант

А – гептан; В – силикагель;  $T = 293$  К;

$V_M = 146,28 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль;  $\sigma = 20,86 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

$P/P_s$	0	0,1	0,2	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7
$X_{тура}$ , моль/кг	0	0,65	1,4	2,77	3,82	5,05	6,55	8,17	9,97	12,0	14,40	15,7
$X_{keri}$ , моль/кг	0	0,65	1,4	2,77	4,20	6,75	8,8	10,4	11,75	13,1	14,40	15,7



### 2 Вариант

A – су; B – активтелген көмір; T = 293 K;

$$V_M = 18,03 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}; \sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

P/P <sub>s</sub>	0	0,25	0,5	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	0,98
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,8	3,0	5,0	6,82	9,02	11,7	15,03	18,73	23,57	28,8	30,08
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,8	3,0	5,0	7,50	11,4	15,2	18,50	23,75	26,7	28,8	30,08

### 3 Вариант

A – циклогексан; B – силикагель; T = 293 K;

$$V_M = 107,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}; \sigma = 24,95 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

P/P <sub>s</sub>	0	0,15	0,25	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,35	0,8	1,4	1,68	1,95	2,22	2,51	2,86	3,22	3,6	3,9
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,35	0,8	1,4	1,75	2,2	2,6	2,85	3,05	3,30	3,6	3,9

### 4 Вариант

A – метил спирті; B – активтелген көмір; T = 293 K;

$$V_M = 40,43 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}; \sigma = 22,61 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

P/P <sub>s</sub>	0	0,3	0,55	0,7	0,725	0,75	0,775	0,8	0,825	0,85	0,875	0,9
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	7,5	17,5	27,0	29,37	31,82	34,47	37,0	39,65	42,95	46,0	47,0
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	7,5	17,5	27,0	30,04	34,0	38,0	40,7	42,5	44,1	46,0	47,0

### 5 Вариант

A – гексан; B – силикагель; T = 293 K;

$$V_M = 130,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}; \sigma = 18,42 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

P/P <sub>s</sub>	0	0,15	0,3	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,35	0,9	1,5	2,03	2,66	3,39	4,35	5,47	6,36	7,2	7,3
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,35	0,9	1,5	2,2	3,43	4,6	5,62	6,6	7,0	7,2	7,3

### 6 Вариант

A – гептан; B – силикагель; T = 293 K;

$$V_M = 146,28 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}; \sigma = 20,86 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

P/P <sub>s</sub>	0	0,1	0,2	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,9	2,0	3,39	4,66	6,17	8,0	9,97	12,18	14,88	17,64	18,0
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,9	2,0	3,39	5,2	8,25	10,75	13,0	14,18	16,4	17,64	18,0

### 7 Вариант

A – су; B – активтелген көмір; T = 293 K;

$$V_M = 18,03 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}; \sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

P/P <sub>s</sub>	0	0,25	0,5	0,5	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	0,98
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	1,0	3,7	6,1	8,33	11,02	14,3	18,36	22,87	28,79	35,16	36,8
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	1,0	3,7	6,1	8,7	13,2	17,5	22,0	26,3	32,0	35,16	36,8

### 8 Вариант

А – циклогексан; В – силикагель; Т = 293 К;  
 $V_M = 107,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 24,95 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,15	0,25	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,58	1,0	1,55	1,86	2,16	2,46	2,77	3,16	3,56	3,97	4,05
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,58	1,0	1,55	1,92	2,4	3,0	3,42	3,7	3,87	3,97	4,05

### 9 Вариант

А – метил спирті; В – активтелген көмір; Т = 293 К;  
 $V_M = 40,43 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 22,61 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,3	0,5	0,7	0,72	0,75	0,775	0,8	0,825	0,85	0,875	0,9
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	9,0	20,0	29,9	32,4	35,1	38,09	40,8	43,82	47,46	50,91	51,5
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	9,0	20,0	29,9	33,8	39,0	42,5	45,0	47,2	49,2	50,91	51,5

### 10 Вариант

А – гексан; В – силикагель; Т = 293 К;  
 $V_M = 130,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 18,42 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,15	0,3	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,4	1,0	1,65	2,25	2,94	3,74	4,81	6,05	7,03	8,45	8,7
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,4	1,0	1,65	2,4	3,6	5,2	6,3	7,2	7,8	8,45	8,7

### 11 Вариант

А – гептан; В – силикагель; Т = 293 К;  
 $V_M = 146,28 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 20,86 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,1	0,2	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	1,1	2,4	4,22	5,7	7,54	9,78	12,18	14,88	18,17	21,54	22,2
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	1,1	2,4	4,22	6,25	9,0	12,0	14,75	17,5	19,7	21,54	22,2

### 12 Вариант

А – су; В – активтелген көмір; Т = 293 К;  
 $V_M = 18,03 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,25	0,5	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	0,98
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,65	2,2	4,52	6,17	8,17	10,59	13,6	16,95	21,33	26,0	26,5
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,65	2,2	4,52	6,4	9,0	13,2	16,8	20,2	23,2	26,0	26,5

### 13 Вариант

A – циклогексан; B – силикагель; T = 293 K;  
 $V_M = 107,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\delta = 24,95 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,1 5	0,2 5	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,6	1,1	1,71	2,05	2,39	2,72	3,06	3,49	3,93	4,39	4,55
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,6	1,1	1,71	2,18	2,8	3,35	3,7	4,0	4,2	4,39	4,55

### 14 Вариант

A – метил спирті; B – активтелген көмір; T = 293 K;  
 $V_M = 40,43 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 22,61 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,3	0,5 5	0,7	0,72 5	0,75	0,775	0,8	0,825	0,85	0,875	0,9
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	10, 0	22, 0	33,1 1	35,8 7	38,8 6	42,1	45,1 5	48,42	52,4 6	56,26	57,0
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	10, 0	22, 0	33,1 1	37,0	44,0	48,2	51,1	53,0	54,7	56,26	57,0

### 15 Вариант

A – гексан; B – силикагель; T = 293 K;  
 $V_M = 130,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 18,42 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,1 5	0,3	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,4	1,1	1,83	2,48	3,25	4,26	5,31	6,68	7,77	9,2	9,4
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,4	1,1	1,83	2,6	4,2	5,6	6,8	7,8	8,6	9,2	9,4

### 16 Вариант

A – гептан; B – силикагель; T = 293 K;  
 $V_M = 146,28 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 20,86 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,1	0,2	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,6	1,2	2,27	3,13	4,14	5,36	6,68	8,17	9,97	11,8	12,1
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,6	1,2	2,27	3,5	5,2	6,5	7,9	9,2	10,5	11,8	12,1

### 17 Вариант

A – су; B – активтелген көмір; T = 293 K;  
 $V_M = 18,03 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,2 5	0,4 5	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	0,98
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,8	2,3	5,52	7,54	9,97	12,94	16,6 1	20,7	26,0 5	31,82	32,5
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,8	2,3	5,52	7,75	11,0	16,5	22,0	26,0	29,0	31,82	32,5

### 18 Вариант

А – циклогексан; В – силикагель; Т = 293 К;  
 $V_M = 107,88 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 24,95 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,1 5	0,2 5	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,5 5	1,1	1,89	2,27	2,64	3,0	3,39	3,86	4,35	4,85	5,0
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,5 5	1,1	1,89	2,35	3,0	3,6	4,0	4,33	4,6	4,85	5,0

### 19 Вариант

А – метил спирті; В – активтелген көмір; Т = 293 К;  
 $V_M = 40,43 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 22,61 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,3	0,5	0,7	0,72 5	0,75	0,775	0,8	0,825	0,85	0,875	0,9
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	8,0	14, 0	24,5 3	26,5 7	28,7 9	31,19	33,4 5	35,87	38,8 6	41,68	42,1
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	8,0	14, 0	24,5 3	27,0	30,0	33,4	36,5	38,5	40,2	41,68	42,1

### 20 Вариант

А – гексан; В – силикагель; Т = 293 К;  
 $V_M = 130,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ;  $\sigma = 18,42 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

P/P <sub>s</sub>	0	0,1 5	0,2 5	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8
X <sub>тура</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,5 5	1,1	2,02	2,74	3,6	4,57	5,87	7,39	8,58	9,8	10,1
X <sub>кери</sub> , МОЛЬ/КГ	0	0,5 5	1,1	2,02	2,9	4,9	6,4	7,5	8,5	9,2	9,8	10,1

## ҚОСЫМШАЛАР

1.  $\beta$  әртүрлі мәніндегі  $\theta(P/K'_{1,m})$  функциясы,  $K_2 = 4,8$

$P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
0,001	0,1046	0,0257	0,0099	0,0031	0,0013	0,0019	0,0019
0,002	0,1321	0,0425	0,0196	0,0066	0,0029	0,0030	0,0029
0,004	0,1642	0,0676	0,0366	0,0141	0,0057	0,0052	0,0048
0,006	0,1844	0,0864	0,0513	0,0222	0,0083	0,0074	0,0068
0,008	0,2003	0,1022	0,0644	0,0303	0,0112	0,0097	0,0088
0,01	0,2124	0,1156	0,0763	0,0385	0,0141	0,0120	0,0108
0,02	0,2540	0,1653	0,1240	0,0766	0,0303	0,0244	0,0216
0,03	0,2801	0,1994	0,1601	0,1110	0,0496	0,0383	0,0335
0,04	0,2990	0,2259	0,1894	0,1412	0,0712	0,0537	0,0462
0,05	0,3135	0,2475	0,2140	0,1682	0,0944	0,0714	0,0597
0,06	0,3269	0,2663	0,2351	0,1927	0,1189	0,0908	0,0744
0,07	0,3379	0,2821	0,2541	0,2148	0,1433	0,1119	0,0905
0,08	0,3468	0,2964	0,2708	0,2351	0,1677	0,1350	0,1083
0,09	0,3549	0,3092	0,2856	0,2534	0,1915	0,1588	0,1279
0,10	0,3623	0,3205	0,2998	0,2705	0,2144	0,1834	0,1494
0,13	0,3817	0,3493	0,3346	0,3155	0,2785	0,2569	0,2269
0,17	0,4008	0,3802	0,3716	0,3626	0,3502	0,3448	0,3436
0,20	0,4124	0,3987	0,3945	0,3915	0,3953	0,3998	0,4172
0,25	0,4289	0,4246	0,4259	0,4315	0,4551	0,4710	0,4996
0,30	0,4429	0,4452	0,4513	0,4641	0,5017	0,5227	0,5503
0,40	0,4632	0,4787	0,4909	0,5136	0,5670	0,5891	0,6086
0,50	0,4796	0,5036	0,5213	0,5502	0,6100	0,6286	0,6427
0,60	0,4938	0,5242	0,5449	0,5784	0,6405	0,6552	0,6657
0,70	0,5046	0,5410	0,5650	0,6010	0,6631	0,6743	0,6827
0,80	0,5139	0,5552	0,5815	0,6200	0,6801	0,6888	0,6958
0,90	0,5221	0,5680	0,5958	0,6355	0,6938	0,7004	0,7064
1,00	0,5295	0,5790	0,6082	0,6492	0,7051	0,7100	0,7154
1,20	0,5432	0,5976	0,6287	0,6711	0,7223	0,7248	0,7292
1,40	0,5540	0,6130	0,6458	0,6881	0,7352	0,7362	0,7398
1,60	0,5629	0,6260	0,6598	0,7020	0,7453	0,7451	0,7484
1,80	0,5708	0,6371	0,6715	0,7134	0,7535	0,7526	0,7555
2,00	0,5784	0,6465	0,6821	0,7229	0,7604	0,7587	0,7614
4,00	0,6246	0,7055	0,7407	0,7746	0,7970	0,7925	0,7942
6,00	0,6508	0,7352	0,7684	0,7972	0,8135	0,8079	0,8091
8,00	0,6678	0,7541	0,7853	0,8103	0,8236	0,8176	0,8187
10,00	0,6813	0,7678	0,7974	0,8192	0,8306	0,8243	0,8253
20,00	0,7195	0,8040	0,8275	0,8422	0,8493	0,8425	0,8432
30,00	0,7403	0,8215	0,8414	0,8530	0,8585	0,8515	0,8521
40,00	0,7541	0,8323	0,8500	0,8596	0,8645	0,8574	0,8579

2.  $\beta$  әртүрлі мәніндегі  $\theta(P/K'_{1,m})$  функциясы,  $K_2 = 5,0$

$P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
0,001	0,1071	0,0267	0,0102	0,0031	0,0013	0,0019	0,0019
0,002	0,1351	0,0441	0,0203	0,0067	0,0029	0,0030	0,0029
0,004	0,1677	0,0700	0,0379	0,0145	0,0057	0,0052	0,0048
0,006	0,1886	0,0894	0,0533	0,0230	0,0084	0,0074	0,0068
0,008	0,2045	0,1059	0,0670	0,0315	0,0113	0,0097	0,0088
0,01	0,2165	0,1196	0,0795	0,0400	0,0142	0,0120	0,0108
0,02	0,2587	0,1708	0,1291	0,0801	0,0309	0,0245	0,0218
0,03	0,2859	0,2058	0,1664	0,1161	0,0511	0,0388	0,0338
0,04	0,3043	0,2324	0,1965	0,1478	0,0742	0,0550	0,0467
0,05	0,3193	0,2549	0,2216	0,1760	0,0991	0,0736	0,0607
0,06	0,3330	0,2741	0,2438	0,2014	0,1254	0,0946	0,0759
0,07	0,3434	0,2900	0,2630	0,2241	0,1516	0,1178	0,0926
0,08	0,3527	0,3047	0,2796	0,2455	0,1779	0,1429	0,1118
0,09	0,3603	0,3176	0,2953	0,2643	0,2034	0,1691	0,1330
0,10	0,3680	0,3289	0,3096	0,2819	0,2279	0,1960	0,1571
0,13	0,3882	0,3584	0,3452	0,3280	0,2956	0,2760	0,2471
0,17	0,4070	0,3893	0,3826	0,3760	0,3703	0,3694	0,3778
0,20	0,4185	0,4083	0,4059	0,4056	0,4161	0,4260	0,4525
0,25	0,4356	0,4343	0,4373	0,4462	0,4771	0,4976	0,5301
0,30	0,4492	0,4551	0,4631	0,4787	0,5234	0,5474	0,5759
0,40	0,4691	0,4886	0,5030	0,5286	0,5874	0,6103	0,6286
0,50	0,4865	0,5135	0,5328	0,5648	0,6285	0,6471	0,6596
0,60	0,5003	0,5341	0,5570	0,5926	0,6574	0,6714	0,6807
0,70	0,5110	0,5507	0,5763	0,6152	0,6785	0,6888	0,6963
0,80	0,5200	0,5652	0,5930	0,6334	0,6946	0,7021	0,7085
0,90	0,5283	0,5778	0,6072	0,6490	0,7073	0,7129	0,7184
1,00	0,5365	0,5887	0,6193	0,6619	0,7179	0,7217	0,7265
1,20	0,5499	0,6074	0,6402	0,6831	0,7339	0,7356	0,7394
1,40	0,5605	0,6225	0,6565	0,7000	0,7461	0,7460	0,7494
1,60	0,5693	0,6353	0,6705	0,7131	0,7554	0,7545	0,7573
1,80	0,5773	0,6460	0,6820	0,7243	0,7631	0,7613	0,7639
2,00	0,5848	0,6559	0,6921	0,7335	0,7693	0,7670	0,7695
4,00	0,6308	0,7137	0,7493	0,7826	0,8037	0,7989	0,8004
6,00	0,6567	0,7428	0,7760	0,8037	0,8193	0,8135	0,8147
8,00	0,6735	0,7614	0,7926	0,8164	0,8286	0,8227	0,8236
10,00	0,6875	0,7746	0,8037	0,8249	0,8355	0,8289	0,8300
20,00	0,7254	0,8096	0,8325	0,8467	0,8533	0,8464	0,8470
30,00	0,7457	0,8264	0,8459	0,8568	0,8622	0,8549	0,8554
40,00	0,7594	0,8372	0,8540	0,8633	0,8680	0,8605	0,8609

3.  $\beta$  әртүрлі мәніндегі  $\theta(P/K'_{1,m})$  функциясы,  $K_2 = 5,2$

$P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
0,001	0,1096	0,0278	0,0106	0,0031	0,0013	0,0019	0,0019
0,002	0,1380	0,0458	0,0211	0,0068	0,0029	0,0030	0,0029
0,004	0,1711	0,0727	0,0395	0,0149	0,0057	0,0052	0,0048
0,006	0,1931	0,0927	0,0556	0,0238	0,0084	0,0074	0,0068
0,008	0,2087	0,1069	0,0698	0,0328	0,0113	0,0097	0,0088
0,01	0,2208	0,1237	0,0829	0,0417	0,0143	0,0120	0,0108
0,02	0,2632	0,1766	0,1344	0,0841	0,0315	0,0247	0,0219
0,03	0,2912	0,2123	0,1730	0,1218	0,0529	0,0393	0,0340
0,04	0,3094	0,2396	0,2041	0,1550	0,0776	0,0563	0,0471
0,05	0,3252	0,2624	0,2295	0,1844	0,1045	0,0760	0,0616
0,06	0,3389	0,2817	0,2524	0,2109	0,1330	0,0989	0,0775
0,07	0,3494	0,2981	0,2720	0,2344	0,1612	0,1243	0,0953
0,08	0,3580	0,3131	0,2983	0,2563	0,1893	0,1523	0,1159
0,09	0,3659	0,3259	0,3052	0,2757	0,2167	0,1812	0,1394
0,10	0,3743	0,3374	0,3194	0,2940	0,2428	0,2108	0,1668
0,13	0,3944	0,3678	0,3559	0,3413	0,3143	0,2978	0,2727
0,17	0,4128	0,3987	0,3941	0,3904	0,3918	0,3960	0,4169
0,20	0,4247	0,4179	0,4176	0,4202	0,4388	0,4538	0,4891
0,25	0,4425	0,4439	0,4494	0,4609	0,4996	0,5243	0,5592
0,30	0,4558	0,4652	0,4745	0,4934	0,5454	0,5723	0,5999
0,40	0,4755	0,4985	0,5149	0,5436	0,6075	0,6306	0,6474
0,50	0,4934	0,5236	0,5451	0,5792	0,6468	0,6642	0,6755
0,60	0,5069	0,5439	0,5685	0,6070	0,6739	0,6865	0,6947
0,70	0,5171	0,5606	0,5882	0,6290	0,6935	0,7025	0,7092
0,80	0,5262	0,5750	0,6047	0,6469	0,7084	0,7148	0,7204
0,90	0,5349	0,5876	0,6182	0,6620	0,7203	0,7247	0,7295
1,00	0,5432	0,5985	0,6307	0,6748	0,7300	0,7328	0,7370
1,20	0,5565	0,6169	0,6508	0,6954	0,7339	0,7455	0,7491
1,40	0,5668	0,6320	0,6673	0,7110	0,7450	0,7554	0,7584
1,60	0,5755	0,6445	0,6808	0,7241	0,7561	0,7631	0,7658
1,80	0,5835	0,6555	0,6920	0,7345	0,7648	0,7695	0,7721
2,00	0,5916	0,6650	0,7019	0,7436	0,7721	0,7750	0,7772
4,00	0,6372	0,7217	0,7573	0,7903	0,7781	0,8049	0,8062
6,00	0,6627	0,7502	0,7835	0,8104	0,8246	0,8189	0,8198
8,00	0,6797	0,7684	0,7991	0,8225	0,8335	0,8275	0,8283
10,00	0,6934	0,7817	0,8101	0,8305	0,8399	0,8336	0,8345
20,00	0,7310	0,8154	0,8378	0,8510	0,8571	0,8502	0,8507
30,00	0,7507	0,8313	0,8504	0,8606	0,8656	0,8583	0,8589
40,00	0,7644	0,8416	0,8582	0,8668	0,8711	0,8636	0,8640

4.  $\beta$  әртүрлі мәніндегі  $\theta(P/K'_{1,m})$  функциясы,  $K_2 = 5,6$

$P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
0,001	0,1107	0,0284	0,0108	0,0032	0,0013	0,0019	0,0019
0,002	0,1396	0,0467	0,0215	0,0069	0,0029	0,0030	0,0029
0,004	0,1728	0,0741	0,0403	0,0152	0,0057	0,0052	0,0048
0,006	0,1954	0,0943	0,0568	0,0243	0,0084	0,0074	0,0068
0,008	0,2106	0,1115	0,0712	0,0334	0,0113	0,0097	0,0088
0,01	0,2230	0,1259	0,0847	0,0426	0,0143	0,0120	0,0108
0,02	0,2657	0,1793	0,1371	0,0861	0,0318	0,0247	0,0219
0,03	0,2942	0,2159	0,1764	0,1248	0,0539	0,0396	0,0340
0,04	0,3119	0,2431	0,2078	0,1586	0,0796	0,0569	0,0474
0,05	0,3283	0,2665	0,2339	0,1887	0,1075	0,0774	0,0620
0,06	0,3422	0,2854	0,2568	0,2157	0,1371	0,1014	0,0784
0,07	0,3521	0,3024	0,2767	0,2398	0,1665	0,1281	0,0966
0,08	0,3609	0,3176	0,2943	0,2620	0,1957	0,1576	0,1180
0,09	0,3689	0,3306	0,3103	0,2817	0,2238	0,1880	0,1430
0,10	0,3774	0,3417	0,3248	0,3000	0,2508	0,2190	0,1725
0,13	0,3978	0,3724	0,3616	0,3481	0,3241	0,3097	0,2881
0,17	0,4157	0,4035	0,4001	0,3975	0,4026	0,4102	0,4374
0,20	0,4297	0,4231	0,4230	0,4276	0,4499	0,4682	0,5070
0,25	0,4457	0,4484	0,4552	0,4685	0,5111	0,5378	0,5730
0,30	0,4589	0,4703	0,4807	0,5015	0,5564	0,5843	0,6114
0,40	0,4788	0,5032	0,5209	0,5511	0,6174	0,6404	0,6562
0,50	0,4969	0,5288	0,5509	0,5868	0,6554	0,6724	0,6831
0,60	0,5101	0,5492	0,5742	0,6137	0,6816	0,6937	0,7015
0,70	0,5202	0,5654	0,5940	0,6360	0,7007	0,7090	0,7152
0,80	0,5293	0,5802	0,6105	0,6534	0,7152	0,7207	0,7261
0,90	0,5384	0,5922	0,6241	0,6686	0,7265	0,7302	0,7348
1,00	0,5468	0,6030	0,6361	0,6808	0,7358	0,7379	0,7420
1,20	0,5600	0,6217	0,6561	0,7013	0,7503	0,7505	0,7537
1,40	0,5698	0,6368	0,6724	0,7167	0,7609	0,7599	0,7627
1,60	0,5785	0,6490	0,6857	0,7294	0,7695	0,7673	0,7700
1,80	0,5867	0,6599	0,6967	0,7397	0,7792	0,7736	0,7760
2,00	0,5950	0,6696	0,7069	0,7486	0,7820	0,7787	0,7810
4,00	0,6402	0,7260	0,7618	0,7943	0,7131	0,8078	0,8091
6,00	0,6656	0,7537	0,7870	0,8137	0,8273	0,8214	0,8223
8,00	0,6825	0,7718	0,8025	0,8249	0,8359	0,8298	0,8307
10,00	0,6964	0,7844	0,8131	0,8330	0,8423	0,8359	0,8366
20,00	0,7337	0,8181	0,8401	0,8530	0,8589	0,8520	0,8524
30,00	0,7530	0,8340	0,8526	0,8624	0,8674	0,8600	0,8604
40,00	0,7670	0,8437	0,8601	0,8684	0,8728	0,8652	0,8656



5.  $\beta$  әртүрлі мәніндегі  $\theta(P/K'_{1,m})$  функциясы,  $K_2 = 5,9$

$P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
0,001	0,1203	0,0321	0,0124	0,0037	0,0019	0,0019	0,0019
0,002	0,1506	0,0526	0,0247	0,0077	0,0033	0,0030	0,0029
0,004	0,1852	0,0830	0,0464	0,0173	0,0060	0,0052	0,0048
0,006	0,2054	0,1062	0,0650	0,0277	0,0088	0,0074	0,0068
0,008	0,2238	0,1230	0,0818	0,0385	0,0118	0,0097	0,0088
0,01	0,2348	0,1404	0,0960	0,0494	0,0148	0,0121	0,0108
0,02	0,2786	0,1954	0,1543	0,1000	0,0347	0,0253	0,0221
0,03	0,3084	0,2345	0,1966	0,1449	0,0620	0,0416	0,0349
0,04	0,3259	0,2664	0,2309	0,1832	0,0947	0,0626	0,0493
0,05	0,3453	0,2872	0,2605	0,2174	0,1305	0,0895	0,0653
0,06	0,3567	0,3103	0,2826	0,2463	0,1675	0,1226	0,0841
0,07	0,3656	0,3265	0,3055	0,2732	0,2044	0,1603	0,1068
0,08	0,3758	0,3399	0,3234	0,2976	0,2400	0,2012	0,1369
0,09	0,3873	0,3550	0,3390	0,3185	0,2737	0,2429	0,1781
0,10	0,3952	0,3689	0,3560	0,3380	0,3055	0,2839	0,2330
0,13	0,4113	0,3969	0,3920	0,3885	0,3885	0,3944	0,4245
0,17	0,4341	0,4314	0,4322	0,4399	0,4716	0,5012	0,5576
0,20	0,4461	0,4479	0,4567	0,4710	0,5187	0,5559	0,6019
0,25	0,4596	0,4770	0,4875	0,5121	0,5757	0,6148	0,6441
0,30	0,4738	0,4968	0,5144	0,5445	0,6160	0,6513	0,6705
0,40	0,4966	0,5313	0,5524	0,5918	0,6675	0,6928	0,7030
0,50	0,5104	0,5541	0,5823	0,6255	0,6984	0,7162	0,7223
0,60	0,5257	0,5746	0,6056	0,6506	0,7187	0,7321	0,7373
0,70	0,5380	0,5919	0,6240	0,6706	0,7333	0,7437	0,7481
0,80	0,5462	0,6039	0,6385	0,6865	0,7444	0,7529	0,7566
0,90	0,5531	0,6154	0,6526	0,6998	0,7531	0,7604	0,7636
1,00	0,5599	0,6275	0,6639	0,7108	0,7602	0,7666	0,7695
1,20	0,5760	0,6450	0,6818	0,7287	0,7713	0,7765	0,7790
1,40	0,58/60	0,6579	0,6979	0,7423	0,7798	0,7841	0,7863
1,60	0,5937	0,6714	0,7091	0,7530	0,7865	0,7903	0,7921
1,80	0,6007	0,6820	0,7196	0,7619	0,7921	0,7953	0,7972
2,00	0,6077	0,6902	0,7289	0,7691	0,7967	0,7997	0,8250
4,00	0,6532	0,7422	0,7779	0,8074	0,8221	0,8239	0,8363
6,00	0,6776	0,7677	0,8001	0,8236	0,8340	0,8354	0,8434
8,00	0,6950	0,7846	0,8135	0,8329	0,8415	0,8428	0,8486
10,00	0,7078	0,7956	0,8226	0,8396	0,8468	0,8479	0,8624
20,00	0,7432	0,8260	0,8457	0,8563	0,8611	0,8619	0,8694
30,00	0,7623	0,8402	0,8563	0,8644	0,8684	0,8690	0,8739
40,00	0,7747	0,8486	0,8628	0,8697	0,8731	0,8736	0,8656

6.  $\beta$  әртүрлі мәніндегі  $\theta(P/K'_{1,m})$  функциясы,  $K_2 = 6,1$

$P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
0,001	0,1235	0,0332	0,0129	0,0038	0,0019	0,0019	0,0019
0,002	0,1541	0,0555	0,0258	0,0080	0,0033	0,0030	0,0029
0,004	0,1888	0,0859	0,0485	0,0180	0,0061	0,0052	0,0048
0,006	0,2117	0,1101	0,0677	0,0292	0,0088	0,0074	0,0068
0,008	0,2279	0,1284	0,0855	0,0405	0,0118	0,0098	0,0088
0,01	0,2389	0,1450	0,1010	0,0523	0,0149	0,0122	0,0108
0,02	0,2836	0,2020	0,1607	0,1060	0,0360	0,0255	0,0223
0,03	0,3132	0,2408	0,2055	0,1521	0,0657	0,0426	0,0353
0,04	0,3327	0,2741	0,2387	0,1922	0,1015	0,0654	0,0497
0,05	0,3513	0,2950	0,2700	0,21275	0,1406	0,0956	0,0666
0,06	0,3616	0,3200	0,2922	0,2594	0,1807	0,1331	0,0864
0,07	0,3707	0,3343	0,3166	0,2852	0,2206	0,1758	0,1115
0,08	0,3840	0,3484	0,3329	0,3116	0,2587	0,2214	0,1476
0,09	0,3945	0,3667	0,3513	0,3315	0,2943	0,2672	0,2008
0,10	0,4011	0,3786	0,3680	0,3536	0,3272	0,3115	0,2726
0,13	0,4166	0,4064	0,4050	0,4048	0,4130	0,4271	0,4799
0,17	0,4417	0,4406	0,4432	0,4568	0,4966	0,5328	0,5906
0,20	0,4521	0,4569	0,4703	0,4865	0,5433	0,5843	0,6271
0,25	0,4651	0,4878	0,4987	0,5270	0,5983	0,6383	0,6637
0,30	0,4826	0,5056	0,5274	0,5598	0,6366	0,6707	0,6871
0,40	0,5023	0,5420	0,5660	0,6061	0,6845	0,7076	0,7163
0,50	0,5163	0,5629	0,5932	0,6395	0,7128	0,7288	0,7346
0,60	0,5341	0,5863	0,6182	0,6646	0,7313	0,7433	0,7477
0,70	0,5442	0,6011	0,6345	0,9830	0,7446	0,7539	0,7576
0,80	0,5517	0,6126	0,6499	0,6990	0,7548	0,7624	0,7656
0,90	0,5586	0,6255	0,6638	0,7111	0,7629	0,7692	0,7720
1,00	0,5663	0,6380	0,6739	0,7222	0,7694	0,7751	0,7776
1,20	0,5833	0,6533	0,6928	0,7388	0,7797	0,7842	0,7864
1,40	0,5921	0,6668	0,7072	0,7521	0,7875	0,7914	0,7932
1,60	0,5993	0,6812	0,7138	0,7622	0,7938	0,7971	0,7989
1,80	0,6061	0,6902	0,7295	0,7708	0,7988	0,8019	0,8034
2,00	0,6154	0,6978	0,7376	0,7774	0,8032	0,8059	0,8074
4,00	0,6610	0,7506	0,7851	0,8133	0,8272	0,8289	0,8299
6,00	0,6826	0,7748	0,8063	0,8286	0,8384	0,8399	0,8406
8,00	0,7020	0,7905	0,8192	0,8377	0,8455	0,8467	0,8474
10,00	0,7129	0,8021	0,8276	0,8439	0,8505	0,8516	0,8523
20,00	0,7479	0,8306	0,8499	0,8599	0,8643	0,8651	0,8655
30,00	0,7679	0,8445	0,8598	0,8675	0,8712	0,8718	0,8723
40,00	0,7789	0,8527	0,8661	0,8726	0,8758	0,8763	0,8766

7.  $\beta$  әртүрлі мәніндегі  $\theta(P/K'_{1,m})$  функциясы,  $K_2 = 6,5$

$P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
0,001	0,1286	0,0355	0,0146	0,0039	0,0019	0,0019	0,0019
0,002	0,1598	0,0608	0,0283	0,0084	0,0033	0,0030	0,0029
0,004	0,1953	0,0911	0,0525	0,0201	0,0061	0,0052	0,0048
0,006	0,2231	0,1167	0,0739	0,0318	0,0089	0,0074	0,0068
0,008	0,2348	0,1411	0,0921	0,0452	0,0120	0,0098	0,0088
0,01	0,2540	0,1530	0,1119	0,0575	0,0153	0,0122	0,0108
0,02	0,3008	0,2210	0,1786	0,1185	0,0393	0,0261	0,0226
0,03	0,3217	0,2618	0,2244	0,1717	0,0748	0,0450	0,0358
0,04	0,3498	0,2871	0,2626	0,2165	0,1182	0,0734	0,0510
0,05	0,3613	0,3192	0,2864	0,2521	0,1651	0,1127	0,0692
0,06	0,3707	0,3354	0,3185	0,2817	0,2121	0,1614	0,0921
0,07	0,3880	0,3487	0,3350	0,3155	0,2594	0,2451	0,1268
0,08	0,3997	0,3744	0,3595	0,3363	0,3029	0,2724	0,1900
0,09	0,4061	0,3860	0,3766	0,3646	0,3420	0,3248	0,2889
0,10	0,4113	0,3947	0,3880	0,3808	0,3759	0,3780	0,3977
0,13	0,4310	0,4328	0,4315	0,4329	0,4642	0,4970	0,5762
0,17	0,4538	0,4569	0,4729	0,4854	0,5476	0,5931	0,6436
0,20	0,4622	0,4836	0,4930	0,5202	0,5916	0,6364	0,6697
0,25	0,4796	0,5056	0,5286	0,5617	0,6402	0,6796	0,6975
0,30	0,4976	0,5238	0,5490	0,5884	0,6746	0,7048	0,7160
0,40	0,5125	0,5598	0,5902	0,6366	0,7150	0,7340	0,7401
0,50	0,5355	0,5869	0,6191	0,6648	0,7389	0,7511	0,7555
0,60	0,5474	0,6058	0,6394	0,6894	0,7541	0,7632	0,7666
0,70	0,5551	0,6172	0,6552	0,7088	0,7652	0,7722	0,7752
0,80	0,5617	0,6338	0,6735	0,7211	0,7735	0,7794	0,7820
0,90	0,7516	0,6477	0,6829	0,7344	0,7804	0,7853	0,7877
1,00	0,5850	0,6555	0,6933	0,7430	0,7860	0,7902	0,7924
1,20	0,5953	0,6687	0,7126	0,7592	0,7947	0,7983	0,8002
1,40	0,6024	0,6883	0,7243	0,7698	0,8015	0,8046	0,8063
1,60	0,6094	0,6874	0,7387	0,7797	0,8069	0,8097	0,8111
1,80	0,6235	0,7047	0,7464	0,7866	0,8115	0,8138	0,8152
2,00	0,6315	0,7135	0,7532	0,7935	0,8153	0,8175	0,8188
4,00	0,6743	0,7646	0,7979	0,8249	0,8365	0,8380	0,8389
6,00	0,6924	0,7889	0,8175	0,8384	0,8467	0,8479	0,8486
8,00	0,7133	0,8015	0,8295	0,8463	0,8531	0,8541	0,8547
10,00	0,7221	0,8136	0,8381	0,8520	0,8577	0,8586	0,8591
20,00	0,7562	0,8391	0,8577	0,8663	0,8701	0,8709	0,8713
30,00	0,7773	0,8520	0,8669	0,8733	0,8768	0,8772	0,8776
40,00	0,7866	0,8603	0,8723	0,8779	0,8808	0,8812	0,8816

8.  $\beta$  әртүрлі мәніндегі  $\theta(P/K'_{1,m})$  функциясы,  $K_2 = 6,7$

$P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
0,001	0,1308	0,0393	0,0155	0,0040	0,0019	0,0019	0,0019
0,002	0,1622	0,0627	0,0312	0,0087	0,0033	0,0030	0,0029
0,004	0,1981	0,0942	0,0583	0,0209	0,0061	0,0052	0,0048
0,006	0,2271	0,1196	0,0812	0,0352	0,0089	0,0074	0,0068
0,008	0,2380	0,1453	0,0956	0,0491	0,0121	0,0098	0,0088
0,01	0,2614	0,1570	0,1158	0,0639	0,0155	0,0123	0,0108
0,02	0,3072	0,2275	0,1847	0,1235	0,0421	0,0263	0,0226
0,03	0,3257	0,2720	0,2310	0,1819	0,0825	0,0471	0,0361
0,04	0,3554	0,2930	0,2722	0,2264	0,1303	0,0791	0,0518
0,05	0,3656	0,3280	0,2947	0,2672	0,1828	0,1256	0,0708
0,06	0,3754	0,3420	0,3278	0,2951	0,2316	0,1804	0,0963
0,07	0,3977	0,3596	0,3433	0,3265	0,2779	0,2413	0,1429
0,08	0,4051	0,3838	0,3737	0,3594	0,3225	0,3059	0,2338
0,09	0,4109	0,3933	0,3859	0,3769	0,3639	0,3587	0,3643
0,10	0,4157	0,4016	0,3968	0,3961	0,4032	0,4168	0,4730
0,13	0,4441	0,4422	0,4411	0,4486	0,4921	0,5333	0,6118
0,17	0,4589	0,4647	0,4857	0,5077	0,5715	0,6211	0,6652
0,20	0,4667	0,4950	0,5024	0,5332	0,6117	0,6599	0,6875
0,25	0,4927	0,5133	0,5505	0,5752	0,6608	0,6978	0,7122
0,30	0,5023	0,5432	0,5584	0,6083	0,6908	0,7197	0,7289
0,40	0,5173	0,5675	0,5997	0,6513	0,7295	0,7456	0,7507
0,50	0,5435	0,5995	0,6325	0,6818	0,7500	0,7611	0,7649
0,60	0,5526	0,6135	0,6484	0,7002	0,7643	0,7721	0,7752
0,70	0,5598	0,6247	0,6712	0,7197	0,7743	0,7805	0,7832
0,80	0,5667	0,6468	0,6825	0,7319	0,7822	0,7873	0,7895
0,90	0,5851	0,6557	0,6915	0,7443	0,7884	0,7926	0,7948
1,00	0,5917	0,6625	0,7078	0,7522	0,7935	0,7972	0,7992
1,20	0,6003	0,6830	0,7207	0,7677	0,8015	0,8048	0,8064
1,40	0,6071	0,6961	0,7371	0,7798	0,8079	0,8107	0,8122
1,60	0,6152	0,7042	0,7468	0,7872	0,8130	0,8154	0,8168
1,80	0,6319	0,7114	0,7537	0,7952	0,8172	0,8194	0,8207
2,00	0,6372	0,7264	0,7638	0,8003	0,8208	0,8228	0,8240
4,00	0,6795	0,7706	0,8039	0,8304	0,8409	0,8422	0,8430
6,00	0,6992	0,7944	0,8240	0,8429	0,8505	0,8516	0,8522
8,00	0,7179	0,8094	0,8343	0,8506	0,8567	0,8576	0,8581
10,00	0,7262	0,8182	0,8426	0,8557	0,8610	0,8619	0,8624
20,00	0,7601	0,8432	0,8614	0,8694	0,8731	0,8738	0,8741
30,00	0,7812	0,8555	0,8700	0,8761	0,8790	0,8798	0,8800
40,00	0,7904	0,8637	0,8753	0,8805	0,8832	0,8836	0,8838

9.  $\beta$  әртүрлі мәніндегі  $\theta(P/K'_{1,m})$  функциясы,  $K_2 = 7,1$

$P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
0,001	0,1345	0,0429	0,0167	0,0037	0,0013	0,0011	0,0010
0,002	0,1772	0,0690	0,0345	0,0095	0,0026	0,0022	0,0020
0,004	0,2134	0,1056	0,0605	0,0241	0,0054	0,0045	0,0041
0,006	0,2405	0,1307	0,0875	0,0394	0,0084	0,0069	0,0062
0,008	0,2523	0,1541	0,1077	0,0528	0,0119	0,0094	0,0084
0,01	0,2605	0,1768	0,1279	0,0724	0,0158	0,0119	0,1006
0,02	0,3200	0,2418	0,2038	0,1374	0,0479	0,0271	0,0227
0,03	0,3367	0,2817	0,2467	0,2045	0,0947	0,0521	0,0366
0,04	0,3665	0,3164	0,2841	0,2456	0,1599	0,0952	0,0532
0,05	0,3755	0,3477	0,3178	0,2979	0,2155	0,1570	0,0747
0,06	0,4004	0,3603	0,3493	0,3335	0,2730	0,2386	0,1177
0,07	0,4082	0,3878	0,3785	0,3516	0,3305	0,3032	0,2227
0,08	0,4138	0,3973	0,3905	0,3825	0,3712	0,3815	0,3934
0,09	0,4187	0,4062	0,4168	0,4121	0,4239	0,4411	0,5189
0,10	0,4240	0,4300	0,4266	0,4247	0,4589	0,4942	0,5925
0,13	0,4530	0,4647	0,4660	0,4859	0,5466	0,5956	0,6637
0,17	0,4647	0,4847	0,5053	0,5312	0,6208	0,6707	0,7004
0,20	0,4893	0,5122	0,5344	0,5627	0,6583	0,7001	0,7175
0,25	0,4992	0,5426	0,5672	0,6099	0,6964	0,7281	0,7372
0,30	0,5073	0,5558	0,5828	0,6387	0,7223	0,7448	0,7508
0,40	0,5371	0,5899	0,6191	0,6750	0,7526	0,7654	0,7691
0,50	0,5464	0,6178	0,6477	0,7018	0,7705	0,7783	0,7812
0,60	0,5702	0,6296	0,6716	0,7227	0,7819	0,7877	0,7900
0,70	0,5775	0,6514	0,6916	0,7394	0,7902	0,7948	0,7969
0,80	0,5829	0,6596	0,7006	0,7530	0,7968	0,8006	0,8024
0,90	0,2878	0,6671	0,7163	0,7642	0,8020	0,8054	0,8071
1,00	0,5934	0,6838	0,7230	0,7705	0,8065	0,8094	0,8110
1,20	0,6154	0,6941	0,7408	0,7837	0,8135	0,8160	0,8174
1,40	0,6215	0,7123	0,7495	0,7939	0,8190	0,8212	0,8224
1,60	0,6268	0,7193	0,7626	0,8021	0,8234	0,8254	0,8266
1,80	0,6448	0,7334	0,7686	0,8072	0,8271	0,8290	0,8300
2,00	0,6501	0,7391	0,7786	0,8130	0,8303	0,8320	0,8330
4,00	0,6897	0,7835	0,8174	0,8395	0,8483	0,8495	0,8501
6,00	0,7156	0,8040	0,8332	0,8507	0,8571	0,8580	0,8586
8,00	0,7256	0,8180	0,8432	0,8575	0,8626	0,8635	0,8640
10,00	0,7428	0,8284	0,8502	0,8622	0,8667	0,8674	0,8678
20,00	0,7741	0,8519	0,8675	0,8746	0,8777	0,8783	0,8786
30,00	0,7860	0,8626	0,8752	0,8807	0,8834	0,8838	0,8841
40,00	0,8011	0,8696	0,8802	0,8847	0,8870	0,8875	0,8877

10.  $\beta$  әртүрлі мәніндегі  $\theta(P/K'_{1,m})$  функциясы,  $K_2 = 7,4$

$P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
0,001	0,1499	0,0446	0,0174	0,0038	0,0013	0,0011	0,0010
0,002	0,1823	0,0715	0,0362	0,0099	0,0026	0,0022	0,0020
0,004	0,2179	0,1091	0,0697	0,0255	0,0054	0,0045	0,0041
0,006	0,2478	0,1472	0,0909	0,0414	0,0086	0,0069	0,0062
0,008	0,2567	0,1587	0,1118	0,0609	0,0123	0,0094	0,0084
0,01	0,2827	0,1826	0,1327	0,0763	0,0165	0,0120	0,0107
0,02	0,3269	0,2487	0,2118	0,1551	0,0542	0,282	0,0229
0,03	0,3608	0,2889	0,2721	0,2140	0,1177	0,599	0,0371
0,04	0,3725	0,3244	0,3106	0,2725	0,1848	0,1165	0,0545
0,05	0,3809	0,3574	0,3460	0,3113	0,2450	0,1947	0,0812
0,06	0,4087	0,3879	0,3594	0,3477	0,3071	0,2759	0,1638
0,07	0,4146	0,3979	0,3908	0,3822	0,3689	0,3627	0,3536
0,08	0,4195	0,4061	0,4203	0,4149	0,4092	0,4283	0,5185
0,09	0,4244	0,4335	0,4297	0,4267	0,4652	0,4881	0,6115
0,10	0,4489	0,4400	0,4378	0,4564	0,4993	0,5405	0,6489
0,13	0,4594	0,4763	0,4775	0,5012	0,5843	0,6415	0,6931
0,17	0,4898	0,5122	0,5170	0,5617	0,6531	0,7021	0,7226
0,20	0,4969	0,5222	0,5471	0,5925	0,6871	0,7237	0,7370
0,25	0,5053	0,5544	0,5806	0,6266	0,7201	0,7470	0,7538
0,30	0,5319	0,5655	0,6094	0,6548	0,7425	0,7612	0,7657
0,40	0,5437	0,5997	0,6437	0,6984	0,7686	0,7788	0,7818
0,50	0,5525	0,6286	0,6712	0,7227	0,7840	0,7902	0,7926
0,60	0,5784	0,6530	0,6827	0,7417	0,7939	0,7985	0,8005
0,70	0,5841	0,6618	0,7033	0,7570	0,8013	0,8049	0,8067
0,80	0,5890	0,6689	0,7208	0,7693	0,8070	0,8101	0,8117
0,90	0,5940	0,881	0,7275	0,7757	0,8117	0,8145	0,8159
1,00	0,6153	0,6935	0,7332	0,7849	0,8157	0,8182	0,8195
1,20	0,6222	0,7140	0,7510	0,7966	0,8220	0,8242	0,8253
1,40	0,6276	0,7214	0,7657	0,8058	0,8270	0,8289	0,8300
1,60	0,6481	0,7374	0,7719	0,8112	0,8310	0,8328	0,8338
1,80	0,6533	0,7430	0,7831	0,8175	0,8344	0,8360	0,8370
2,00	0,6571	0,7476	0,7876	0,8227	0,8373	0,8388	0,8397
4,00	0,6957	0,7908	0,8251	0,8460	0,8540	0,8550	0,8556
6,00	0,7224	0,8155	0,8397	0,8565	0,8621	0,8629	0,8634
8,00	0,7311	0,8243	0,8505	0,8627	0,8673	0,8680	0,8685
10,00	0,7499	0,8345	0,8568	0,8671	0,8711	0,8717	0,8721
20,00	0,7797	0,8570	0,8721	0,8786	0,8814	0,8820	0,8823
30,00	0,7989	0,8672	0,8795	0,8843	0,8868	0,8872	0,8875
40,00	0,8059	0,8738	0,8840	0,8881	0,8902	0,8906	0,8909

11.  $\beta$  әртүрлі мәніндегі  $\theta(P/K'_{1,m})$  функциясы,  $K_2 = 7,9$

$P/K'_{1,m}$	$\beta$						
	1	3	5	10	40	100	1000
0,001	0,1561	0,0542	0,0213	0,0043	0,0013	0,0011	0,0010
0,002	0,1882	0,0852	0,0443	0,0117	0,0026	0,0022	0,0020
0,004	0,2238	0,1276	0,0739	0,0308	0,0055	0,0045	0,0041
0,006	0,2554	0,1552	0,1075	0,0497	0,0090	0,0070	0,0062
0,008	0,2630	0,1822	0,1307	0,0736	0,0134	0,0095	0,0085
0,01	0,2918	0,2093	0,1546	0,0914	0,0187	0,0121	0,0107
0,02	0,3353	0,2800	0,2424	0,1320	0,0712	0,0322	0,0232
0,03	0,3721	0,3214	0,2854	0,2461	0,1419	0,0822	0,0381
0,04	0,3807	0,3589	0,3245	0,3109	0,2403	0,1688	0,0585
0,05	0,4127	0,3696	0,3614	0,3510	0,3086	0,2753	0,1486
0,06	0,4185	0,4013	0,3967	0,3889	0,3773	0,3720	0,3893
0,07	0,4233	0,4350	0,4303	0,4251	0,4434	0,4661	0,5803
0,08	0,4521	0,4420	0,4384	0,4593	0,4823	0,5287	0,6627
0,09	0,4564	0,4478	0,4696	0,4685	0,5390	0,5822	0,6888
0,10	0,4598	0,4772	0,4761	0,5000	0,5704	0,6260	0,7038
0,13	0,4682	0,4906	0,5155	0,5424	0,6460	0,7015	0,7314
0,17	0,5016	0,5276	0,5540	0,6027	0,7029	0,7423	0,7531
0,20	0,5068	0,5581	0,5847	0,6320	0,7297	0,7570	0,7642
0,25	0,5374	0,5692	0,6171	0,6633	0,7548	0,7734	0,7775
0,30	0,5438	0,5993	0,6275	0,6897	0,7718	0,7841	0,7870
0,40	0,5529	0,6325	0,6767	0,7293	0,7915	0,7981	0,8003
0,50	0,5829	0,6429	0,6885	0,7505	0,8034	0,8075	0,8093
0,60	0,5887	0,6689	0,7116	0,7672	0,8113	0,8145	0,8160
0,70	0,5935	0,6915	0,7312	0,7805	0,8172	0,8199	0,8213
0,80	0,6189	0,6974	0,7373	0,7865	0,8220	0,8243	0,8256
0,90	0,6228	0,7023	0,7531	0,7964	0,8259	0,8280	0,8292
1,00	0,6261	0,7208	0,7576	0,8045	0,8293	0,8312	0,8322
1,20	0,6319	0,7281	0,7740	0,8144	0,8347	0,8364	0,8373
1,40	0,6558	0,7464	0,7800	0,8221	0,8389	0,8405	0,8413
1,60	0,6602	0,7515	0,7924	0,8266	0,8424	0,8438	0,8446
1,80	0,6637	0,7557	0,7966	0,8320	0,8454	0,8467	0,8474
2,00	0,6667	0,7700	0,8063	0,8364	0,8479	0,8491	0,8499
4,00	0,7044	0,8087	0,8390	0,8562	0,8625	0,8634	0,8639
6,00	0,7315	0,8261	0,8514	0,8653	0,8698	0,8705	0,8709
8,00	0,7532	0,8382	0,8595	0,8706	0,8745	0,8751	0,8755
10,00	0,7589	0,8473	0,8653	0,8745	0,8778	0,8784	0,8788
20,00	0,7876	0,8669	0,8795	0,8848	0,8872	0,8877	0,8879
30,00	0,8071	0,8757	0,8858	0,8900	0,8921	0,8924	0,8927
40,00	0,8129	0,8816	0,8900	0,8934	0,8952	0,8956	0,8958

## Қолданылған әдебиеттер

1. Авгуль Н.Н. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 383 с.
2. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 313 с.
3. Расчеты и задачи по коллоидной химии: учеб.пособие для хим.-технолог. спец.вузов / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова и др.; под ред. В.И. Барановой. М.: Высш.шк., 1989. 288 с.
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
6. Ross S., Oliever J.P. On physical adsorption. N.Y., 1964. 401 p.



## МАЗМҰНЫ

Алғысөз .....	3
<b>1. Физикалық беттік құбылыстар.....</b>	<b>4</b>
1.1. «Сұйықтық – газ» тепе-теңдігі.....	4
1.2. «Сұйықтық – сұйықтық» тепе-теңдігі.....	10
1.3. «Қатты дене – сұйықтық» және «қатты дене – газ» тепе-теңдігі.....	12
1.4. Жұғу мен адгезияға БАЗ әсері .....	15
<i>Жеке тапсырма 1.1</i> .....	17
<b>2 Сұйық беттегі адсорбция.....</b>	<b>22</b>
2.1. «Сұйық – газ» тепе-теңдігі .....	22
2.2. «Сұйықтық – сұйықтық» тепе-теңдігі .....	28
<i>Жеке тапсырма 2.1</i> .....	28
<b>3 Қатты кеуексіз адсорбенттегі газ бен будың адсорбциясы .....</b>	<b>35</b>
Біртекгі қатты беттегі адсорбат – адсорбат әрекеттесуі ескерілмеген адсорбция .....	35
<i>Жеке тапсырма 3.1</i> .....	43
Брунауэр – Эммет – Теллер (БЭТ) теориясы.....	46
<i>Жеке тапсырма 3.2</i> .....	50
Біртекгі қатты беттегі адсорбат – адсорбат әрекеттесуі ескерілген адсорбция .....	53
<i>Жеке тапсырма 3.3</i> .....	57
3.3. Біртексіз қатты беттегі адсорбция.....	60
<i>Жеке тапсырма 3.4</i> .....	65
3.4. Хемосорбция.....	67
<b>4 Қатты дене – сұйықтың тепе-теңдігі. Ерітіндіден молекулалық адсорбция .....</b>	<b>70</b>
<i>Жеке тапсырма 4.1</i> .....	74
<b>5 Молекулалық күш пен гравитациялық күштің біріккен әсері .....</b>	<b>78</b>
5.1 Капиллярлық құбылыстар .....	78
5.2 Кеуекті адсорбенттер. Полянидің потенциалдық теориясы.....	81
<i>Жеке тапсырма 5.1</i> .....	85
5.3. Кеуекті адсорбенттер. Капиллярлық конденсация.....	90
<i>Жеке тапсырма 5.2</i> .....	96
Қосымшалар.....	101
Қолданылған әдебиеттер.....	112



*Оқу басылымы*

**Бусурманова Ақкенже Чаншарқызы**

**КОЛЛОИДТЫҚ ХИМИЯНЫҢ ЕСЕПТЕРІ  
МЕН ТАПСЫРМАЛАРЫ**

*Оқу – әдістемелік құралы*

Пішімі 60x84 1/12

Көлемі 115 бет 10 шартты баспа табағы

Таралымы 20 дана.

Ш.Есенов атындағы КМТЖИУ

Редакциялық - баспа бөлімінде басылды.

Ақтау қаласы, 32 ш/а.