\_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ \_\_\_\_\_

УДК 541.183

# ИЗОТЕРМЫ АБСОЛЮТНОЙ АДСОРБЦИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ ПСЕВДОКУМОЛ + *н*-ОКТАН + ЦЕОЛИТ NaX: ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОЙ ФАЗЫ

© 2021 г. Э. С. Якубов\*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

> \*e-mail: edjakub@mail.ru Поступила в редакцию 10.05.2020 г. После доработки 11.10.2020 г. Принята к публикации 10.01.2021 г.

Изотермы избыточной адсорбции псевдокумола из растворов в *н*-октане на цеолите NaX измерены при температурах 303.15, 338.15 и 363.15 К с использованием общепринятого статического метода. Предельные (абсолютные) величины адсорбции чистых компонентов измерены пикнометрическим методом. Изотермы абсолютной адсорбции для указанной системы рассчитаны по модифицированному уравнению Дубинина—Радушкевича с тремя неподгоночными параметрами. Данные по абсолютной адсорбции для оценки средней плотности адсорбата, коэффициентов активности компонентов в адсорбционной фазе и других характеристик адсорбционной фазы.

DOI: 10.31857/S0044185621030256

## введение

В нашей предыдущей статье [1] мы изучали адсорбционную систему кумол + *н*-октан + цеолит NaX. В настоящей работе представлены экспериментальные данные по избыточной адсорбции и рассчитанные изотермы абсолютной адсорбции для системы псевдокумол + *н*-октан + цеолит NaX при 303.15, 338.15 и 363.15 К. На основании изотерм абсолютной адсорбции были определены основные термодинамические характеристики адсорбированного раствора, а именно коэффициенты активности, избыточные термодинамические функции смешения, избыточный объем смешения и средняя плотность.

### РАСЧЕТНАЯ СХЕМА

Для расчета изотермы абсолютной адсорбции мы использовали следующее уравнение [1]

$$n^{s} = n_{m2}^{s} + (n_{m1}^{s} - n_{m2}^{s}) \exp(-k \left| \ln x_{1} \right|^{n}), \qquad (1)$$

здесь  $n^s$  — изотерма абсолютной адсорбции раствора (ммоль/г);  $n_{m1}^s$  и  $n_{m2}^s$  — предельные (абсолютные) значения адсорбции для чистых компонентов (ммоль/г);  $x_1$  — равновесная концентрация компонента 1 в объемной фазе (в мольных долях); k и n — константы, которые могут быть рассчитаны по формулам (2) и (3)

$$n = \frac{x_{1m} \ln x_{1m}}{(1 - x_{1m}) \ln(1 - x_{1m})},$$
(2)

$$k = -\frac{\ln(1 - x_{1m})}{\left(-\ln x_{1m}\right)^{n}}.$$
(3)

Здесь через  $x_{1m}$  обозначена концентрация, соответствующая максимальной избыточной адсорбции. Используя хорошо известное соотношение (4), связывающее избыточную адсорбцию  $n_1^e$  с абсолютной адсорбцией раствора  $n^s$  и составом адсорбционной фазы  $x_1^s$ 

$$n_{l}^{e} = n^{s}(x_{l}^{s} - x_{l}) = n_{l}^{s} - n^{s}x_{l}, \qquad (4)$$

мы можем вычислить изотермы абсолютной адсорбции для предпочтительно адсорбируемого компонента 1,  $n_i^s$ .

Таким образом, на основе величин предельной адсорбции для чистых компонентов  $n_{m1}^s$  и  $n_{m2}^s$  (измеряемые в отдельном эксперименте) и концентрации  $x_{1m}$ , определяемой из изотермы избыточной адсорбции  $n_1^e$ , можно рассчитать константы k и n по формулам (2) и (3), абсолютную адсорбцию бинарного раствора  $n^s$  по формуле (1) и, наконец, изотерму абсолютной адсорбции  $n_1^s$  по уравнению (4).

Изотермы абсолютной адсорбции  $n_1^s$  и  $n^s$  позволяют нам определить избыточный объем смешения адсорбированного раствора  $V^{Es}$  согласно следующей формуле

$$V^{E_{s}} = \left(\frac{W_{0}}{n^{s}}\right) \left[1 - \left(\frac{n_{1}^{s}}{n_{m1}^{s}} + \frac{n_{2}^{s}}{n_{m2}^{s}}\right)\right],$$
 (5)

где  $W_0$  — объем микропор (в см<sup>3</sup>/г). Кроме того, мы можем рассчитать плотность адсорбционного раствора  $\rho^s$  (в ммоль/см<sup>3</sup>) по следующему соотно-шению

$$\rho^s = \frac{n^s}{W_0}.$$
 (6)

Основываясь на изотермах абсолютной адсорбции, мы можем далее вычислить коэффициенты активности компонентов адсорбционной

фазы  $\gamma_i^s$  по хорошо известной формуле

$$\ln \gamma_i^s = \ln(x_i \gamma_i / x_i^s) - (1/RT) \int_{\Phi_i}^{\Phi} (\overline{v}_{mi}^s / W_0) d\Phi, \qquad (7)$$

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности компонента *i* в объемной фазе состава  $x_i$ , переменная  $\Phi$  определяется выражением  $\Phi = \Pi W_0$  ( $\Pi$  — трехмерный аналог поверхностного давления), а  $\overline{v}_{mi}^s$  — парциальный мольный объем. Последнюю величину можно легко получить из мольного объема адсорбционной фазы  $v_m^s = W_0/n^s$ . Изменение переменной  $\Phi$  как функции от  $x_1$  можно найти, как известно, численным интегрированием выражения

$$\Delta \Phi = \Phi - \Phi_2 = RT \int_0^{x_1 \gamma_1} (n_1^e / x_2 x_1 \gamma_1) d(x_1 \gamma_1).$$
 (8)

Здесь нижний предел интегрирования соответствует состоянию, когда сорбент погружен в чистый компонент 2.

Зная  $\gamma_i^s$ , можно рассчитать для адсорбционного раствора избыточную свободную энергию смешения  $g^{Es}$ , энтропию смешения  $s^{Es}$  и энтальпию смешения  $h^{Es}$  по формулам

$$g^{Es} = RT \sum x_i^s \ln \gamma_i^s, \qquad (9)$$

$$s^{Es} = -(\partial g^{Es} / \partial T)_{x_i^s}, \qquad (10)$$

$$h^{E_s} = g^{E_s} - T(\partial g^{E_s} / \partial T)_{x_i^s}.$$
 (11)

Кроме того, представляется возможным оценить изотермический коэффициент сжимаемости адсорбционной фазы по формуле [2]

$$\beta_T^s = V^{E_s} (1 + \alpha^s T) / h^{E_s} \,. \tag{12}$$

Здесь  $\alpha^{s}$  — коэффициент объемного расширения адсорбционного раствора, определяемый выражением

$$\alpha^{s} = \left(\frac{\partial v_{m}^{s}}{\partial T}\right)_{p} / v_{m}^{s} .$$
(13)

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбента использовали исходный коммерческий цеолит NaX (ГОБ – партия 21) производства ВНИИНП (г. Н. Новгород). Цеолит активировали нагреванием при 450°С в течение 8–10 ч в вакууме. Псевдокумол и *н*-октан квалификации "ч. д. а." перед использованием сушили цеолитом NaA.

Изотермы избыточной адсорбции измеряли по модифицированному статическому методу [3]. Основным преимуществом этого метода является то, что эксперимент можно проводить на одном образце адсорбента во всей области концентраций без доступа воздуха. Равновесная концентрация в массовых долях предпочтительно адсорбируемого компонента измеряли на дифференциальном рефрактометре, кюветы которого образуют один узел с адсорбционной камерой.

Предельные величины адсорбции измеряли пикнометрическим методом [4, 5].

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы избыточной адсорбции  $n_1^e$  (в ммоль/г) для системы псевдокумол + *н*-октан + NaX были измерены при трех температурах: 303.15, 338.15 и 363.15 К. Численные данные представлены в табл. 1. Экспериментальные результаты для 303.15 К показаны также на рис. 1 как функция квадратного корня концентрации псевдокумола  $\sqrt{x_1}$ , где  $x_1$  – мольная доля. Данные представлены в этой форме для удобства восприятия, так как в начальной области концентраций кривые очень крутые. Предельные абсолютные значения адсорбции чи-

стых компонентов  $n_{m1}^s$  и  $n_{m2}^s$  при трех температурах представлены в табл. 2.

Основываясь на этих экспериментальных данных, мы далее рассчитали изотермы абсолютной адсорбции по уравнениям (1), (2) и (3).

Рассмотрим нашу адсорбционную систему при температуре 303.15 К более подробно. Прежде всего, исходная избыточная изотерма адсорбции сглаживалась, затем численным дифферен-

цированием  $n_1^e$  по  $x_1$  находилась ее производная. Приравняв последнюю к нулю определялась кон-

центрация x<sub>1m</sub>, при которой n<sup>e</sup> достигает максимального значения. Численное значение искомой

## ИЗОТЕРМЫ АБСОЛЮТНОЙ АДСОРБЦИИ

303.15 K		338.15 K		363.15 K		
x <sub>l</sub>	$n_1^e$	$x_{l}$	$n_{l}^{e}$	<i>x</i> <sub>1</sub>	$n_{l}^{e}$	
0	0	0	0	0	0	
0.001515	1.23348	0.000071	0.37616	0.000134	0.37391	
0.005303	1.47083	0.000250	0.58525	0.000580	0.88754	
0.012304	1.52415	0.002736	1.18721	0.003610	1.15414	
0.019976	1.60722	0.007672	1.38020	0.009076	1.26468	
0.028532	1.64968	0.014375	1.44422	0.016160	1.37532	
0.039791	1.64523	0.022344	1.51504	0.024345	1.43705	
0.052664	1.66870	0.042145	1.55146	0.033647	1.44850	
0.067465	1.66464	0.069852	1.56681	0.044070	1.47489	
0.087086	1.64511	0.089381	1.54910	0.057675	1.46651	
0.106983	1.57561	0.108741	1.50053	0.072448	1.46046	
0.182539	1.48253	0.184124	1.39887	0.091270	1.47008	
0.265892	1.33033	0.267557	1.25736	0.110292	1.43438	
0.370961	1.13382	0.372662	1.06844	0.185794	1.3228	
1	0	1	0	1	0	

**Таблица 1.** Изотермы избыточной адсорбции для системы псевдокумол (компонент 1) + *н*-октан + NaX ( $x_1$ , мольная доля;  $n_1^e$ , ммоль/г)

концентрации составляет  $x_{1m} = 0.049294$ , а соответствующая максимальная избыточная адсорбция равна  $n_{1m}^e = 1.65246$ . Далее по формулам (2) и (3) вычислялись константы *n* и *k*: n = 3.087328;  $k = 1.68366 \times 10^{-3}$ . Как можно видеть из табл. 2, предельные адсорбции для псевдокумола и *н*-октана принимают следующие значения  $n_{m1}^s = 2.056$  ммоль/г и  $n_{m2}^s = 1.602$  ммоль/г. Используя эти данные, мы рассчитали изотерму абсолютной адсорбции  $n^s(x_1)$  по формуле (1) и изотерму абсолютной адсорбции понента  $n_1^s$  по формуле (4). Следует отметить, что в формуле (4) мы использовали фиттированные (сглаженные) значения  $n_1^e$ . Все рассчитанные величины сведены в табл. 3.

Далее полученные результаты были проверены на обоснованность допущений, лежащих в основе вывода основного уравнения (1), а именно следующие производные

И

$$\left(\frac{dn_{\rm l}^s}{dx_{\rm l}}\right)_{x_{\rm l}=x_{\rm lm}} = n_{m\rm l}^s,\tag{14}$$

$$\left(\frac{dn^{s}}{dx_{1}}\right)_{x_{1}=x_{1m}} = n_{m1}^{s} - n_{m2}^{s}.$$
 (15)

Было найдено, что производная функции  $n_1^s = f_1(\sqrt{x_1})$  в точке  $\sqrt{x_{1m}}$  равна 0.91527. Отсюда

$$(n_{m1}^s)_{cal} = (dn_1^s/dx_1)_{x_{1m}} =$$
  
= 0.91527/(2 $\sqrt{0.049294}$ ) = 2.0612 ммоль/г.

Отклонение расчетного значения от экспериментального, выраженное относительной ошибкой в процентах  $\delta$ , составило



**Рис. 1.** Изотерма избыточной адсорбции  $n_1^e$  (ммоль/г) как функция  $\sqrt{x_1}(x_1 -$ мольная доля) исследованной адсорбционной системы при 303.15 К.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 3 2021

Таблица 2. Предельные (абсолютные) значения адсорбции чистых псевдокумола (компонент 1) и *н*-октана в цеолите NaX

<i>Т</i> , К	$n_{m1}^s$ , ммоль/г	<i>n<sub>m2</sub></i> , ммоль/г
303.15	2.056	1.602
338.15	1.956	1.545
363.15	1.867	1.505

$$\delta(n_{m1}^{s}) = \left(\frac{\left|\left(n_{m1}^{s}\right)_{cal} - n_{m1}^{s}\right|}{n_{m1}^{s}}\right) \times 100 =$$
$$= \left(\frac{2.0612 - 2.056}{2.056}\right) \times 100 = 0.2534 \cong 0.25\%.$$

Аналогично, производная функции  $n^s = f_2(\sqrt{x_1})$  в точке  $\sqrt{x_{1m}}$  равна 0.201956. Отсюда

$$\left(n_{m1}^{s} - n_{m2}^{s}\right)_{cal} = \left(\frac{dn^{s}}{dx_{1}}\right)_{x_{1m}} =$$
  
= 0.201956/(2 $\sqrt{0.049294}$ ) = 0.4548 ммоль/г.

В этом случае относительная ошибка  $\delta(n_{m1}^s - n_{m2}^s)$  не превосходит 0.18%. Таким образом, в обоих случаях значение ошибки меньше, чем 0.3%, что вполне приемлемо.

Следующий шаг — расчет концентрации компонента 1 в адсорбционной фазе  $x_1^s$  путем деления  $n_1^s$  на  $n^s$ . На рис. 2 представлена зависимость состава адсорбционной фазы от равновесной концентрации объемного раствора  $\sqrt{x_1}$ .

Далее по уравнению (5) был рассчитан избыточный объем смешения адсорбированного раствора  $V^{E_s}$ . Эта величина как функция  $x_1^s$  представлена на рис. 3. Кроме того, была рассчитана плотность адсорбированного раствора по соотношению (6). На рис. 4 приведена концентрационная

зависимость  $\rho^s$ . В этих расчетах для  $W_0$  было принято значение 0.3 см<sup>3</sup>/г [6]. Также следует отметить, что расчет объема микропор  $W_0$  по формуле, предложенной в нашей статье [7], дал значение 0.298 сm<sup>3</sup>/g. Относительное отклонение от значения, даваемое Бреком [6], составляет 0.67%. Эта формула имеет вид:

**Таблица 3.** Изотерма избыточной адсорбции  $n_1^e$  (сглаженные значения), изотерма абсолютной адсорбции раствора  $n^s$ , изотерма абсолютной (индивидуальной) адсорбции  $n_1^s$  и равновесная концентрация компонента 1 в адсорбционной фазе  $x_1^s$  при 303.15 К для системы псевдокумол + *н*-октан + NaX

$x_1$ , мольная доля	<i>n</i> <sup><i>e</i></sup> , ммоль/г (сглаж)	<i>n<sup>s</sup></i> , ммоль/г	$n_{ m l}^{s}$ , ммоль/г	$x_{l}^{s}$ , мольная доля
0	0	1.602	0	0
0.001515	1.23220	1.86591	1.23503	0.661892
0.005303	1.45404	1.94518	1.46436	0.752815
0.012304	1.56446	1.98772	1.58892	0.799368
0.019976	1.61129	2.00722	1.65181	0.822934
0.028532	1.63604	2.01916	1.69365	0.838789
0.039791	1.64971	2.02849	1.73043	0.853063
0.052664	1.65218	2.03507	1.75935	0.864516
0.067465	1.64554	2.03995	1.78317	0.874124
0.087086	1.62770	2.04414	1.80572	0.883364
0.106983	1.60321	2.04694	1.82220	0.890207
0.191973	1.46584	2.05242	1.85985	0.906174
0.240570	1.37740	2.05373	1.87147	0.911254
0.289411	1.28635	2.05452	1.88095	0.915518
0.338501	1.19439	2.05502	1.89002	0.919709
0.387837	1.10247	2.05535	1.89961	0.924227
0.487265	0.92028	2.05572	1.92196	0.934933
0.587712	0.74070	2.05589	1.94897	0.947993
0.689192	0.56235	2.05596	1.97930	0.962713
0.791724	0.38239	2.05599	2.01017	0.977714
0.895321	0.19680	2.056	2.03758	0.991041
1	0	2.056	2.056	1



**Рис. 2.** Изотерма состава адсорбированного раствора  $x_1^s$  как функция  $\sqrt{x_1}$  ( $x_1$  – мольная доля) для исследованной адсорбционной системы при 303.15 К.



**Рис. 4.** Плотность адсорбированного раствора  $\rho^s$  как функция  $x_1^s$  при 303.15 К.

$$W_0 = (w_{1m}^e \rho_{01}) / [\rho_{02}(1 - c_{1m})(\rho_{01} + (\rho_{01} - \rho_{02})c_{1m})], (16)$$

где  $\rho_{01}$  и  $\rho_{02}$  – плотности чистых компонентов (в г/см<sup>3</sup>),  $c_{1m}$  – равновесная концентрация (в массовых долях), соответствующая максимальной избыточной  $w_{1m}^e$  (в г/г). Для 303.15 К мы имеем следующие числовые данные: плотности псевдокумола и *н*-октана равны  $\rho_{01} = 0.8678$  и  $\rho_{02} = 0.6943$  соответственно,  $w_{1m}^e = 0.19824$  и  $c_{1m} = 0.050627$ .

Теперь мы перейдем к расчету коэффициентов активности для адсорбционной фазы по уравнению (7). С этой целью мы, прежде всего, рассчитали мольный объем адсорбционной фазы, а затем парциальный мольный объем и его зависимость от функции Ф. Эта последняя функция,



**Рис. 3.** Зависимость избыточного объема смешения адсорбированного раствора  $V^{E_s}$  от состава  $x_1^s$  при 303.15 К.



**Рис. 5.** Зависимость изменения функции  $\Delta \Phi$  от концентрации  $x_1$  при 303.15 К.

рассчитанная по уравнению (8), представлена на рис. 5. Здесь следует отметить, что поскольку в литературе отсутствуют данные по коэффициенту активности объемной фазы  $\gamma_1$ , который является частью подынтегральной функции, то мы использовали данные по равновесию пар—жидкость, полученные на основе обобщенной решеточной теории Гугенгейма [8]. Коэффициенты активности адсорбционной фазы  $\gamma_i^s$  как функция концентрации адсорбционной фазы представле-

ны на рис. б. Теперь рассмотрим кратко результаты при

Ісперь рассмотрим кратко результаты при двух других температурах. Исходные данные для расчета изотерм абсолютной адсорбции представлены ниже:



**Рис. 6.** Коэффициенты активности компонентов адсорбционного раствора исследованной системы при 303.15 К.

T = 338.15 K,  $x_{1m} = 0.049437$ ,  $\sqrt{x_{1m}} = 0.222343$ , n = 3.0845989,  $k = 1.69876 \times 10^{-3}$ ,  $n_{1m}^e = 1.56035$  ммоль/г; T = 363.15 K,  $x_{1m} = 0.056248$ ,  $\sqrt{x_{1m}} = 0.237168$ , n = 2.9629144,  $k = 2.52572 \times 10^{-3}$ ,  $n_{1m}^e = 1.46851$  ммоль/г. Используя эти данные, были вычислены изотермы абсолютной адсорбции  $n^s(x_1)$  и индивидуальные изотермы абсолютной адсорбции  $n_1^s(x_1)$  по уравнениям (1) и (4). Для этих температур были также рассчитаны избыточный объем смешения  $V^{E_s}$  и плотность  $\rho^s$  адсорбированного раствора. Кроме того, была подтверждена обоснованность соотношений (14) и (15), причем относительные ошибки в % составляли не более, чем 0.3.

Коэффициенты активности адсорбционной фазы для всех трех температур были рассчитаны по уравнению (7). Результаты суммированы в табл. 4. Далее на основе рассчитанных коэффициентов активности адсорбционной фазы были определены избыточные термодинамические функции смешения для адсорбционной фазы с использованием уравнений (9), (10) и (11). На рис. 7 представлены избыточная энергия Гиббса смешения, избыточная энтропия смешения и избыточная энтальпия смешения при 338.15 К.

Теперь мы можем оценить изотермический коэффициент сжимаемости адсорбционного раствора по приближенной формуле (12) с использованием соотношений (5), (11) и (13). Отметим, что при выводе соотношения (12) предполагается,

303.15 K			338.15 K		363.15 K			
<i>x</i> <sub>l</sub> <sup>s</sup> , мол. доля	$\gamma_1^s$	$\gamma_2^s$	<i>x</i> <sub>l</sub> <sup>s</sup> , мол. доля	$\gamma_1^s$	$\gamma_2^s$	<i>x</i> <sub>l</sub> <sup>s</sup> , мол. доля	$\gamma_1^s$	$\gamma_2^s$
0	0.33002	1	0	0.08510	1	0	0.04500	1
0.24712	0.33431	0.93684	0.23756	0.13116	0.68867	0.30945	0.16348	1.01155
0.38596	0.33547	0.87388	0.36555	0.20931	0.52184	0.47174	0.28400	0.72136
0.53702	0.34017	0.74931	0.64119	0.41431	0.20542	0.66274	0.41948	0.29279
0.61794	0.34818	0.62783	0.73780	0.49893	0.11454	0.73798	0.48022	0.16304
0.66285	0.35819	0.52331	0.78454	0.54814	0.07611	0.77757	0.51696	0.10937
0.75097	0.41273	0.20744	0.81187	0.58390	0.05577	0.80269	0.54427	0.08148
0.79613	0.43654	0.10145	0.82948	0.61289	0.04367	0.82097	0.56729	0.06421
0.81906	0.45254	0.06648	0.84390	0.64208	0.03443	0.83520	0.58836	0.05247
0.83500	0.46727	0.04874	0.85541	0.67210	0.02753	0.84844	0.61080	0.04267
0.86084	0.50635	0.02895	0.86409	0.69814	0.02265	0.85886	0.63259	0.03567
0.87991	0.55505	0.01887	0.87257	0.73007	0.01822	0.87588	0.67974	0.02518
0.90296	0.66060	0.00863	0.87884	0.75852	0.01522	0.89374	0.75450	0.01479
0.91261	0.75721	0.00536	0.89569	0.87493	0.00884	0.90532	0.85115	0.00958
0.92192	0.85211	0.00373	0.90890	1.00153	0.00582	0.91584	0.93804	0.00683
0.93340	0.94045	0.00280	0.92097	1.11950	0.00424	0.92799	1.02093	0.00523
0.94721	1.01924	0.00224	1	1		0.94213	1.09405	0.00424
0.96250	1.07599	0.00189				1	1	
1	1							

**Таблица 4.** Коэффициенты активности компонентов адсорбционной фазы для системы псевдокумол + *н*-октан + NaX при 303.15, 338.15 и 363.15 К, рассчитанные на основе изотерм абсолютной адсорбции



0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0  $x_s^s$ , мол. доля

Избыточные функции смешения, кДж/моль

1

0

-1

2

3

4

**Рис.** 7. Избыточные термодинамические функции смешения адсорбционного раствора как функция  $x_1^s$  при 338.15 К.

что отношение избыточного объема к общему объему компонентов перед их смешением в адсорбционной фазе мало. Концентрационные зависимости коэффициентов объемного расширения и изотермической сжимаемости адсорбцион-

ного раствора  $\alpha^{s}$ и  $\beta_{T}^{s}$  при 338.15 К показаны на рис. 8 и 9.

На основе результатов, полученных с использованием экспериментальных изотерм избыточной адсорбции и рассчитанных изотерм абсолютной адсорбции при трех температурах, можно дать следующую предварительную характеристику адсорбционной фазе.

Как следует из рис. 1, измеренные изотермы избыточной адсорбции очень крутые в начальной области концентраций, что указывает на сильную адсорбцию предпочтительно адсорбируемого компонента. Соответственно, изотерма состава, как можно видеть из рис. 2, близка к единице в широкой области концентраций.

Избыточный объем смешения адсорбированной фазы, представленный на рис. 3, проявляет отрицательное отклонение от аддитивности во всей области концентраций, свидетельствующее о сжатии объема. Кроме того, кривая определенно асимметрична с максимумом по абсолютной величине, смещенным в область высоких концентраций псевдокумола.

Как можно видеть из рис. 4, плотность адсорбционного раствора заметно меньше плотности объемного раствора во всей области концентраций. Такое поведение адсорбционного раствора можно приписать неблагоприятному отношению размеров молекул в полостях цеолита.



**Рис. 8.** Концентрационная зависимость коэффициента объемного расширения адсорбционного раствора при 338.15 К.



**Рис. 9.** Концентрационная зависимость изотермического коэффициента сжимаемости адсорбционного раствора при 338.15 К.

Важно отметить, что для рассчитанных коэффициентов объемного расширения и изотермической сжимаемости адсорбционной фазы (рис. 8 и 9) были получены разумные для жидкостей значения, причем при увеличении концентрации компонента 1 обе величины росли. Помимо этого, коэффициент сжимаемости адсорбционной фазы приблизительно на порядок больше наблюдаемой для объемной фазы. Это свидетельствует о том, что адсорбционная фаза более "рыхлая". Поскольку численное значение коэффициента сжимаемости псевдокумола при 338.15 К в литературе отсутствует, этот вывод был сделан путем сравнения с численным значением при комнатной температуре.

Коэффициенты активности компонентов адсорбционной фазы, рассчитанные на основе данных по абсолютной адсорбции, проявляют отрицательное отклонение от идеальности (рис. 6). Отрицательные отклонения свидетельствуют о доминировании межмолекулярных взаимодействий между разнородными молекулами.

Одними из важных характеристик растворов являются избыточные термодинамические функции смешения. Из рис. 7 видно, что избыточные свободная энергия и энтальпия смешения адсорбционного раствора отрицательны во всей области концентраций. В случае объемного раствора это указывает на усиления взаимодействия между различными молекулами. Что касается избыточной энтропии смешения, ее поведение более сложное: кривая имеет как отрицательные, так и положительные участки. Для того чтобы дать одну из возможных интерпретаций, можно провести следующие простые вычисления.

Исходные данные для расчетов следующие:

1. Значения предельной адсорбции для псевдокумола (компонент 1) и *н*-октана при 338.15 К равны  $n_{m1}^s = 1.956$  ммоль/г и  $n_{m2}^s = 1.545$  ммоль/г соотвественно;

2. Молярная масса компонента  $1M_1 = 120.192$  и молярная масса компонента  $2M_2 = 114.229$ ;

3. Объем больших  $\alpha$ -полостей цеолита NaX составляет  $V_{\alpha} = 828$  Å<sup>3</sup>, а число  $\alpha$ -полостей в 1 г цеолита NaX равно  $N_{\alpha} = 3.60 \times 10^{20}$  (согласно Бреку [6]);

4. Число Авогадро  $N_{\rm A} = 6.02214 \times 10^{20}$  молекул/ммоль,  $N_{\rm A} = 6.02214 \times 10^{23}$  молекул/моль.

Среднее число молекул на одну полость при предельном заполнении компонентом 1 равно

$$n_{\rm l}^{\rm max} = \frac{n_{m\rm l}^{\rm s}N_{\rm A}}{N_{
m q}} = 3.2720,$$

а для компонента 2  $n_2^{\text{max}}$  равно 2.5845.

Вычислим объем, занимаемый одной молекулой в α-полости при предельном заполнении. Он дается выражением

$$v_i = \frac{V_{\alpha}}{n_i^{\max}}.$$

В результате мы имеем  $v_1 = 253.056$  Å<sup>3</sup> и  $v_2 = 320.371$  Å<sup>3</sup>. Видно, что эти величины различаются на 26.6%.

Максимум избыточной энтропии смешения мы имеем при составе  $x_1^s = 0.664$  и  $x_2^s = 0.336$ .  $x_i^s$  определяется как

$$x_i^s = \left(\frac{m_i}{M_i}\right) / \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right)$$

где *m<sub>i</sub>* — масса компонента *i* при данной мольной доле. Следовательно,

$$\frac{x_1^s}{x_2^s} = \frac{m_1}{m_2} \frac{M_2}{M_1}.$$

Подставляя численные значения, мы имеем  $m_1/m_2 = 2.079$ .

Отметим, что масса одной молекулы компонента *i* в граммах равна  $M_i/N_A$ . Итак, получаем следующие значения: 1.9958 × 10<sup>-22</sup> и 1.8968 × 10<sup>-22</sup> для компонентов 1 и 2 соответственно.

Если через  $n_1$  и  $n_2$  мы обозначим число молекул на одну полость компонентов 1 и 2 соответственно при составе  $x_1^s = 0.664$  и  $x_2^s = 0.336$ , тогда их массы составят:  $m_1 = n_1 \times 1.9958 \times 10^{-22}$ ,  $m_2 = n_1 \times 1.8968 \times 10^{-22}$ , и взяв отношение этих величин  $m_1/m_2 = (n_1/n_2) \times 1.0522$ , получим  $n_1 = n_2 \times 1.976$ .

Далее найдем  $n_1$  и  $n_2$  из следующих выражений:  $v_1n_1 + v_2n_2 = V_{\alpha} = 828$  и  $n_1 = n_2 \times 1.976$ . В результате получим  $n_1 = 1.994 \approx 2$  и  $n_2 = 1.009 \approx 1$ .

Наконец, можно найти число молекул  $n_{0i}$  объемной жидкости плотности  $\rho_{0i}$  в объеме, равном  $V_{\alpha} = 828 \text{ Å}^3$ , по выражению

$$n_{0i} = \frac{\rho_{0i} V_{\alpha} N_{\mathrm{A}}}{M_i}.$$

Подставив численные значения, получим

 $n_{01} = 0.86378 \times 8.28 \times 10^{-22} \times 6.02214 \times 10^{23}/120.192 = 3.58$ , что больше на 8%, чем в адсорбционной фазе;

 $n_{02} = 0.690167 \times 8.28 \times 10^{-22} \times 6.02214 \times \times 10^{23}/114.229 = 3.01$ , что больше на 10%, чем в адсорбционной фазе.

Таким образом, на основе вышеприведенных расчетов можно заключить, что положительный знак избыточной энтропии смешения адсорбционного раствора в указанной области концентраций связан с тем фактом, что число способов расположения молекул различного размера (26.6%) в адсорбционном растворе оказывается большим, чем число способов расположения молекул в объемном жидком растворе.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотермы избыточной адсорбции псевдокумола из растворов в *н*-октане на цеолите NaX и абсолютные (предельные) величины адсорбции чистых компонентов были измерены при 303.15, 338.15 и 363.15 К. Изотермы абсолютной адсорбции для указанной системы были рассчитаны по уравнению с тремя неподгоночными параметрами. На основе этих данных были рассчитаны основные физико-химические характеристики адсорбционного раствора. Наиболее значительными являются такие свойства как избыточный объем смешения, плотность, коэффициенты активности компонентов и избыточные термодинамические функции смешения. Также была предпринята попытка приблизительной оценки изотермического коэффициента сжимаемости адсорбционной фазы. Показано, что он отличается на порядок от значения для объемной фазы.

Полученные результаты показывают, что данные по абсолютной адсорбции дают дополнительную информацию об адсорбционной фазе и позволяют лучше понять ее свойства.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якубов Э.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 273–281.

- 2. Шахпаронов М.И. // Введение в молекулярную теорию растворов. М.: ГИТТЛ. 1956. С. 299.
- 3. *Якубов Э.С.* // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН. 2001.
- 4. Якубов Э.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 4. С. 564.
- 5. Рахмуков Б.Х., Селиверстова И.И., Серпинский В.В., Фомкин А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. Т. 28. № 11. С. 2419.
- 6. Брек Д. // Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 440.
- 7. *Якубов Э.С., Якубов Т.С., Ларионов О.Г. //* Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 5. С. 714.
- 8. *Кутьин А.М., Зорин А.Д. //* Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 596.