

Министерство образования
и науки Российской Федерации



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Химико-
технологический
институт

Л.А. Брусницына

АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Электронный текстовый образовательный ресурс

Учебное пособие для студентов, обучающихся по программе бакалавриата направлений: 18.03.01 Химическая технология; 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Содержит теоретический материал по курсу.

Научный редактор: проф., д-р хим. наук В.Ф. Марков

Подготовлено кафедрой физической и коллоидной химии ХТИ УрФУ

Екатеринбург

2019

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1. АДСОРБЦИЯ ПАРОВ И ГАЗОВ НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	4
1.1. Виды адсорбции, ее количественные характеристики и их связь с параметрами системы	4
1.2. Мономолекулярная адсорбция. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра	10
1.3. Адсорбция из смеси газов	13
1.4. Адсорбционное уравнение Фрейндлиха	14
1.5. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ	16
2. ОБМЕННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ	22
2.1. Гиббсовская адсорбция из бинарных растворов	22
2.2. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса.....	22
2.3. Связь Гиббсовской адсорбции с активностью, концентрацией и давлением адсорбата.....	24
2.4. Поверхностная активность. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества	26
2.6. Гиббсовская адсорбция из бинарных растворов	28
2.7. Уравнение изотермы адсорбции из растворов с константой обмена.....	30
2.8. Селективность адсорбции из растворов и влияние на нее различных факторов.....	32
3. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ – ГАЗ.....	34
4. ИОННАЯ АДСОРБЦИЯ.....	38
5. ИОНООБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ.....	39
6. ХЕМОСОРБЦИЯ.....	41
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	42

ВВЕДЕНИЕ

Электронный образовательный ресурс подготовлен для обучения бакалавров очной формы обучения направлений «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и «Биотехнология». Оно будет особенно полезно студентам, которые планируют заниматься научно-исследовательской работой.

Дисциплина «Физическая химия» является составляющей модуля «Естественнонаучные основы профессиональной деятельности». Наряду с другими дисциплинами цикла, физическая химия является базовой дисциплиной, знание основ которой обеспечивает понимание и усвоение учебного материала дисциплин профессионального цикла. Знание физико-химических законов и закономерностей позволяет описать и раскрыть процессы, лежащие в основе технологических приемов и операций получения химических продуктов органического и неорганического синтеза, продуктов нефтехимии, материалов электронной техники, монокристаллов, оптоэлектроники.

Важными разделами дисциплины «Физическая химия» являются химические и фазовые равновесия. Ограничение во времени лекционного курса по дисциплине требует более детального изучения этих разделов.

Химические технологические процессы, как правило, являются совокупностью многих физико-химических процессов. Электронный образовательный ресурс посвящен углубленному изучению химического равновесия применительно к процессам адсорбции, протекающим на границе раздела фаз.

Данный электронный образовательный ресурс может быть рекомендован бакалаврам при изучении дисциплины «Коллоидная химия».

1. АДСОРБЦИЯ ПАРОВ И ГАЗОВ НА ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

1.1. Виды адсорбции, ее количественные характеристики и их связь с параметрами системы

С термодинамической точки зрения адсорбция является самопроизвольным процессом выравнивания химических потенциалов веществ в объеме системы и межфазном (поверхностном) слое. Этот процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии или энергии Гиббса всей системы

Адсорбцией называется самопроизвольный процесс, связанный с уменьшением поверхностного натяжения, в результате которого происходит самопроизвольное перераспределение компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. В многокомпонентной системе в поверхностном слое предпочтительнее проходит тот компонент, который сильнее уменьшает межфазное (поверхностное) натяжение в однокомпонентной системе происходит изменение его структуры (сгущение, уплотнение), которое называется автоадсорбцией.

Адсорбция протекает в результате уменьшения поверхностной энергии, а также может быть результатом химического взаимодействия компонента с поверхностью вещества (хемосорбция).

Она протекает на границе раздела фаз. Вещество, на котором происходит адсорбция (более плотная фаза) называется адсорбентом. Он может быть твердым или жидким. Вещество, которое перераспределяется и находится в жидкой или газообразной фазе, называется адсорбатом. Адсорбат сорбируется на поверхности адсорбента. Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объемную фазу называется десорбцией.

В зависимости от агрегатного состояния различают:

- 1) адсорбцию газов на поверхности твердого вещества;

- 2) адсорбцию растворенных веществ на границах твердое тело – жидкость и жидкость – жидкость;
- 3) адсорбция на границе жидкий раствор – газ.

С термодинамической точки зрения адсорбция является самопроизвольным процессом выравнивания химических потенциалов веществ в объеме и межфазном (поверхностном) слое. При этом поверхностная энергия и энергия Гиббса стремятся к минимуму.

При адсорбции происходит взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами адсорбента. Согласно физико-химической классификации различают:

- 1) физическую или молекулярную адсорбцию;
- 2) химическую адсорбцию (хемосорбцию), когда происходит химическое присоединение атомов, молекул;
- 3) ионный обмен.

При физической адсорбции происходит взаимодействие адсорбента и адсорбата за счет сил притяжения Ван-дер-Ваальса и водородных связей. Чем большее число атомов имеет молекула адсорбата, тем с большей энергией она будет притягиваться к адсорбенту. Между неполярными молекулами наблюдается дисперсионное взаимодействие за счет флуктуации электронной плотности. При взаимодействии полярной и неполярной молекул проявляется индукционный эффект (действие сил Дебая).

В отличие от химической адсорбции физическая адсорбция обратима. Процесс, обратный адсорбции называется десорбция, т.е. в процессе устанавливается равновесие. Чем выше концентрация адсорбата, тем больше адсорбция. Чем выше температура, тем меньше физическая адсорбция, т.к. десорбция сопровождается поглощением тепла.

Ионообменная сорбция из растворов наблюдается на поверхностях с явно выраженным двойным электрическим слоем. Подвижные противоионы электрического слоя способны обмениваться на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе.

Для количественного описания адсорбции применяют две величины:

- 1) число молей или граммов на единицу поверхности или единицу массы адсорбента, ее принято обозначать буквой A .

$$[A] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right],$$

- 2) избыток вещества в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объемной фазе, отнесенное также к единице площади или массы адсорбента. Эту величину называют гиббсовской адсорбцией, которая обозначается буквой Γ

$$[\Gamma] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right].$$

В ходе процесса в системе устанавливается равновесие типа адсорбция – десорбция. Количество адсорбированного вещества в поверхностном слое зависит от концентрации или парциального давления компонента в объеме и от температуры.

Основными параметрами, определяющими процесс адсорбции является давление (P), концентрация (C) и температура (T)

$$A = f(C, T) = f'(P, T),$$

где C, P – равновесные концентрация и парциальное давление адсорбата.

Зависимость величины адсорбции от C или P при $T = \text{const}$ называется изотермой адсорбции:

$$A = f(C) = f'(P).$$

При $C = \text{const}$ – изопикна адсорбции, при $P = \text{const}$ – изобара адсорбции:

$$A = f_C(T) = f_P(T).$$

Зависимость C или P от T при постоянной величине адсорбции называется изостерой адсорбции:

$$\begin{aligned} C &= f_A(T); \\ P &= f_A(T) \end{aligned}$$

Так как проще поддерживать постоянной температуру, поэтому чаще всего адсорбцию описывают изотермой адсорбции.

На рис. 1.1 представлен вид изотерм при физической адсорбции при различных температурах процесса ($T_1 < T_2 < T_3$).

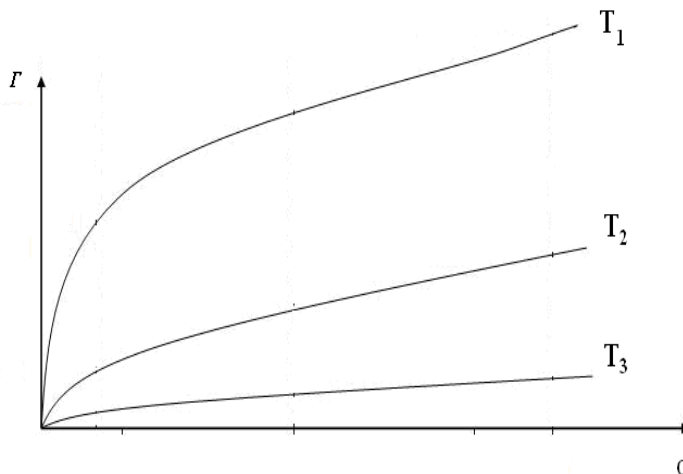


Рис. 1.1. Изотермы физической адсорбции при различных температурах: $T_1 < T_2 < T_3$

Форма изотермы адсорбции на твердых телах зависит от многих параметров: свойств адсорбента и адсорбата; взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата; взаимодействия молекул адсорбата между собой в жидкой или газовой фазе и в адсорбированном состоянии.

Разделим изотерму адсорбции (рис. 1.2) на три участка и рассмотрим каждый из них.

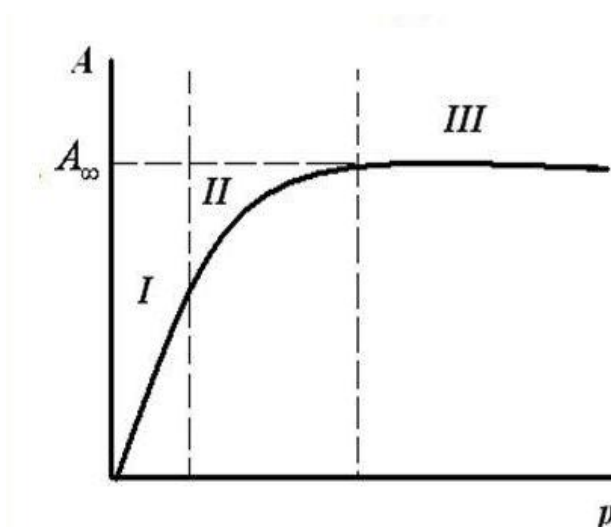


Рис. 1.2. Изотерма адсорбции

В области малых концентраций или давлений (участок I), соответствующих малым заполнениям поверхности, взаимодействие между молекулами адсорбата незначительное.

Зависимости $A = f_T(C)$ или $A = f_T(p)$ сводятся к простейшей форме, которая описывается уравнением Генри и соответствует линейному участку на кривой:

$$A = k_{\Gamma}C \text{ или } A = k_{\Gamma}P, \quad (1.1)$$

где k_{Γ} – константа распределения или константа Генри; C – концентрация адсорбата в объемной фазе; P – давление пара или газа (адсорбата).

При разбавлении системы (или уменьшения давления) коэффициент распределения стремится к постоянному значению, равному константе распределения Генри.

Участок II – скорость адсорбции уменьшается по сравнению с I участком, но остается выше скорости десорбции.

Участок III – адсорбция достигает максимального значения (предельного), т.е. вся поверхность сорбента заполнена адсорбатом.

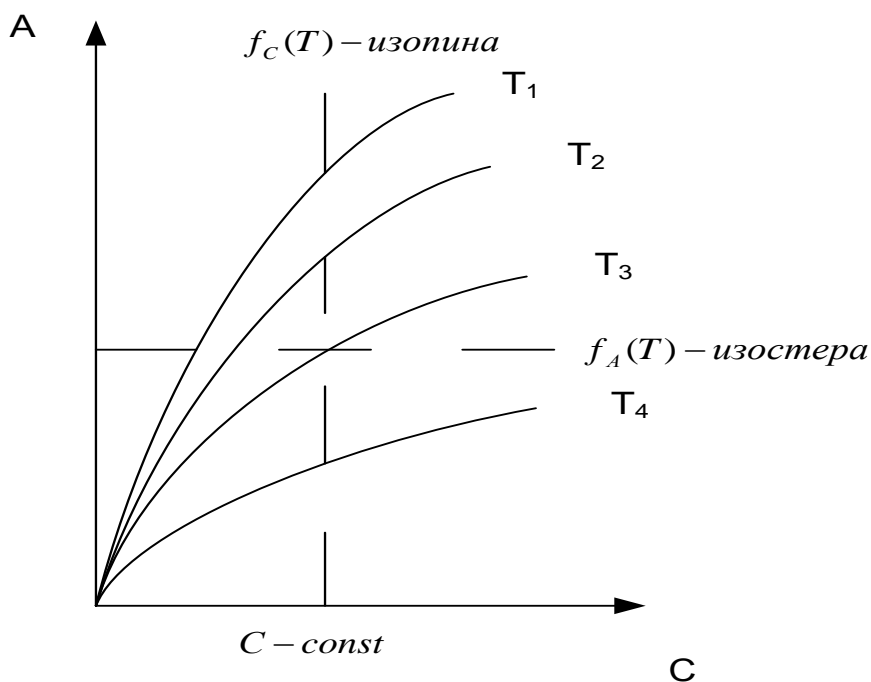


Рис. 1.3. Построение изостеры и изопикны по изотермам адсорбции

Предельная адсорбция не зависит от концентрации или давления, а определяется температурой и размерами адсорбированных молекул (S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой).

Используя изотермы адсорбции, полученные при различных температурах, можно построить изопикну и изостеру адсорбции (рис. 1.3).

Адсорбенты и их свойства

Адсорбенты – это искусственные и природные тела с развитой поверхностью, которая хорошо поглощает (адсорбирует) вещества из газов и растворов. Адсорбционные свойства сорбентов зависят от химического состава и физического состояния поверхности, от характера пористости и удельной поверхности.

По химической природе адсорбенты можно разделить на природные и синтетические, органические и неорганические:

- *природные*: кристаллические силикаты, некоторые минералы, цеолиты, гуминовые кислоты, угли, глины;
- *синтетические*: силикагели, ионообменные смолы.

В зависимости от состояния поверхности адсорбенты делятся на непористые и пористые. К непористым можно отнести молотые кристаллы, мелкокристаллические осадки, частицы дымов, сажи, удельные поверхности которых составляют от $1 \text{ м}^2/\text{г}$ до $500 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная же поверхность пористых сорбентов (силикагелей, алюмогелей, алюмосиликатных катализаторов, активированных углей) достигает $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

В адсорбционной технике широкое распространение нашли углеродные сорбенты – *активированные угли*. Уголь для адсорбции получают путем высокотемпературной обработки без доступа воздуха из различных ископаемых углей, древесины, торфа и других веществ, богатых углеродом. Полученные таким образом угли и называют *активированными*. Активированные угли хорошо адсорбируют неполярные органические

вещества. Они применяются для осветления растворов, очистки воздуха от вредных газов и т.д.

Наряду с активированными углями широкое распространение получили *ионообменные смолы*, которые используют для обессоливания воды, извлечения и разделения редких элементов, очистки продуктов органического и неорганического синтеза.

Смолы, способные обменивать катионы, называют *катионитами*. Они содержат группы: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ (фенольные). Смолы, способные обменивать анионы, называют *анионитами*. Смолы, способные обменивать как анионы, так и катионы, называют *амфолитами*.

1.2. Мономолекулярная адсорбция. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Фундаментальным вкладом в учение об адсорбции явилась теории Ленгмюра. Эта теория учитывает ограниченность адсорбционного объема и поверхности адсорбента.

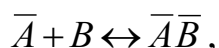
Суть ее можно изложить, приняв следующие допущения:

1) адсорбция локализована (молекулы не перемещаются по поверхности) на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата – образуется мономолекулярный слой;

2) адсорбционные центры энергетически эквивалентны – поверхность эквипотенциальна;

3) адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Предположим, что при адсорбции происходит квазихимическая реакция между компонентом и адсорбционным центром поверхности:



где \bar{AB} – образующийся адсорбционный комплекс на поверхности.

При увеличении концентрации компонента B реакция сдвигается вправо, адсорбционных центров на поверхности становится меньше. Тогда без учета коэффициентов активности константа равновесия адсорбции (K) будет равна

$$K = \frac{\bar{C}_{AB}}{\bar{C}_A \cdot C_B} = \frac{A}{A_0 \cdot C}.$$

В этом соотношении $\bar{C}_{AB} = A, \bar{C}_A = A_0 = A_\infty - A,$

где A_∞ – емкость адсорбционного слоя, равная числу адсорбционных центров на единицу поверхности или массы адсорбента; A_0 – число оставшихся свободных адсорбционных центров на единицу поверхности или массы адсорбента; A – величина адсорбции.

Исходя из этого, получим уравнение изотермы адсорбции:

$$K = \frac{A}{(A_\infty - A) \cdot C} \quad (1.2)$$

$$A = A_\infty \frac{KC}{1 + KC} \quad (1.3)$$

Так как для газов концентрация C пропорциональна их парциальным давлениям, то для них изотерма адсорбции принимает вид:

$$A = A_\infty \frac{K_P P}{1 + K_P P} \quad (1.4)$$

На рисунке 1.3 приведена типичная изотерма адсорбции Ленгмюра:

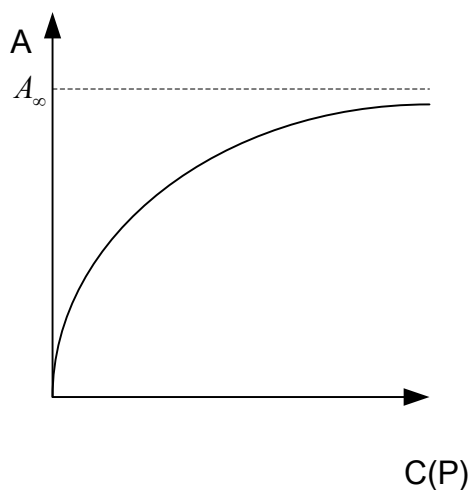


Рис. 1.3. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Анализ уравнения Ленгмюра:

1. При малых концентрациях или давлениях, когда $c \rightarrow 0, P \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} A &= A_{\infty} K C \\ A &= A_{\infty} K_p P' \end{aligned} \quad (1.5)$$

где θ – степень заполнения поверхности, равная $\theta = \frac{A}{A_{\infty}}$

$$\theta = K C \quad (1.6)$$

Уравнение Ленгмюра в этом случае соответствует закону Генри – величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации (давления).

2. При больших C и P , когда $K C \gg 1$ и $K_p \gg 1$ получим соотношение:

$$A = A_{\infty}; \theta = 1,$$

в данном случае происходит насыщение мономолекулярного слоя.

Зная величину A_{∞} можно рассчитать удельную поверхность адсорбента:

$$S_{уд} = A_{\infty} N_A S_0 \quad (1.7)$$

где A_{∞} – предельная адсорбция в моль/кг (на единицу массы адсорбента); N_A – число Авогадро; S_0 – площадь, занимаемая 1 молекулой, м^2 .

Экспериментальные результаты по определению изотермы адсорбции обычно обрабатывают с помощью уравнения Ленгмюра, записанного в линейной форме:

$$\begin{aligned} \frac{1}{A} &= \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \cdot \frac{1}{C} \\ \frac{C}{A} &= \frac{1}{A_{\infty} K} + \frac{1}{A_{\infty}} C \end{aligned} \quad (1.8)$$

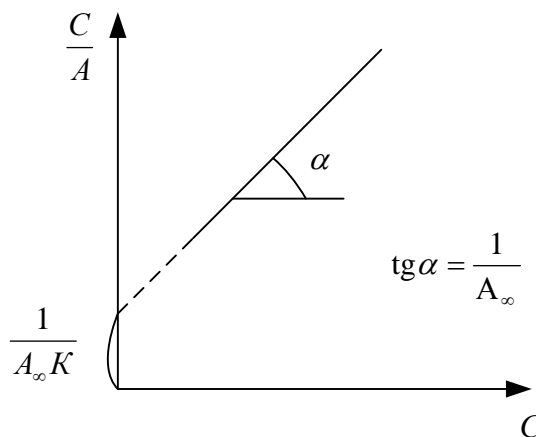


Рис. 1.4. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Из графической зависимости $\frac{C}{A} = f(C), \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{A_\infty} \rightarrow A_\infty$.

Отсекаемый отрезок прямой на оси ординат равен $\frac{1}{A_\infty K}$. Таким образом, графически из изотермы адсорбции можно найти оба постоянных параметра адсорбции – A_∞, K .

1.3. Адсорбция из смеси газов

В соответствии с уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра величины адсорбции суммируются, при этом концентрация свободных центров является общей для равновесной многокомпонентной системы.

При малых концентрациях адсорбция компонентов смеси определяется по уравнению Генри

$$A_1 = A_\infty K C \rightarrow K = \frac{A_1}{A_\infty C};$$

$$K_1 = \frac{A_1}{A_0 P_1}; K_2 = \frac{A_2}{A_0 P_2}; K_3 = \frac{A_3}{A_0 P_3} K$$

$$A_1 = A_0 K_1 P_1; A_2 = A_0 K_2 P_2; A_3 = A_0 K_3 P_3 K$$

где A_0 – число оставшихся свободных адсорбционных центров.

Степень заполнения i -го компонента будет равна

$$\theta_i = \frac{A_i}{A_\infty} = \frac{A_i}{A_0 + \sum_1^n K_i P_i} = \frac{A_0 K_i P_i}{A_0 + \sum_1^n A_0 K_i P_i} \quad (1.9)$$

$$\theta_i = \frac{K_i P_i}{1 + \sum_1^n K_i P_i} \quad (1.10)$$

Из этого уравнения следует, что увеличение парциального давления одного компонента смеси газов подавляет адсорбцию других газов и тем больше, чем больше значение K .

1.4. Адсорбционное уравнение Фрейндлиха

Все рассмотренные до сих пор уравнения справедливы для мономолекулярной адсорбции, протекающей на адсорбенте с энергетически однородными адсорбционными центрами. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра справедливо для однородных поверхностей. Теория Ленгмюра имеет следующие недостатки:

- 1) в реальных условиях мономолекулярный слой образуется только при химической адсорбции при небольших давлениях и температуре, иногда при адсорбции из растворов. На практике невозможно получить правильные значения параметров A_{∞}, K , соответствующие их физическому смыслу;
- 2) мономолекулярный адсорбционный слой не полностью компенсирует поверхностную энергию; при температуре ниже критической поверхностные силы влияют на 2, 3 и последующие адсорбционные слои. Таким образом, происходит полимолекулярная адсорбция – вынужденная конденсации газов (паров) под действием поверхностных сил.

Реальные поверхности твердых тел не обладают энергетически однородными адсорбционными центрами. Для приближения к реальным условиям целесообразно рассмотреть возможных распределений адсорбционных центров по энергиям.

Зельдович показал, что при экспоненциальном распределении неоднородностей поверхности в области средних заполнений справедливо эмпирическое уравнение Фрейндлиха.

На реальных твердых телах из-за неоднородности их геометрии адсорбционные центры энергетически неэквивалентны.

В области средних концентраций и давлений (участок II на рис. 1.2) адсорбция на твердых телах хорошо описывается уравнением Фрейндлиха, теоретический вывод которого предполагает экспоненциальное распределение адсорбционных центров по энергии:

$$A = kC^n \text{ или для газов } A = kp^n, \quad (1.11)$$

где k , n – константы, характерные для каждой системы.

Физический смысл k в том, что она равна величине адсорбции при равновесной концентрации равной единице (если $c = 1$ моль/л, то $k = A$). Постоянная константа адсорбции k зависит от природы адсорбента и адсорбата.

Уравнение Фрейндлиха широко используется при обработке экспериментальных адсорбционных данных, в том числе в инженерных расчетах.

Значение адсорбционного показателя $1/n$ лежит в пределах от 0,1 до 1 и зависит от температуры и природы адсорбата.

Постоянные в уравнении Фрейндлиха k , n находят путем графического решения после приведения его к виду прямой логарифмированием:

$$\ln A = \ln k + \frac{1}{n} \ln p \quad (1.12)$$

Из графика в координатах $\ln A = f(\ln C)$ (рис. 1.5) легко определяются обе константы: тангенс угла наклона равен $1/n$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат равен $\ln k$, что позволяет определить k .

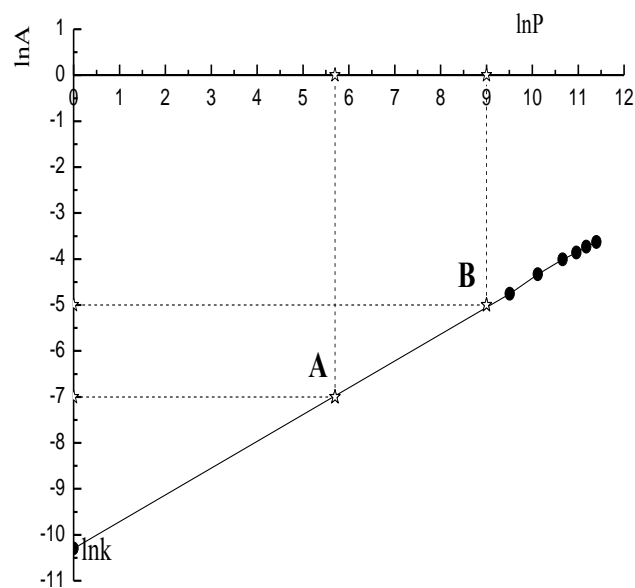


Рис. 1.5. Графическое решение изотермы Фрейндлиха

Для определения тангенса угла наклона на прямой указываются две точки и проводится расчет углового коэффициента по их координатам:

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{(\ln A)_A - (\ln A)_B}{(\ln P)_A - (\ln P)_B}, \quad (1.13)$$

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n} \Rightarrow n = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}. \quad (1.14)$$

1.5. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при условии, что адсорбция вещества сопровождается образованием мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической, а также при адсорбции из растворов.

Уравнение полимолекулярной адсорбции было позднее предложено Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ) как продолжение теории адсорбции Ленгмюра. Было сделано дополнительное допущение: на поверхности адсорбента образуются *последовательные комплексы* адсорбционных центров с 1, 2, 3 и т.д. молекулами адсорбата. Процесс адсорбции, исходя из этого, можно записать в виде ряда квазихимических реакций:

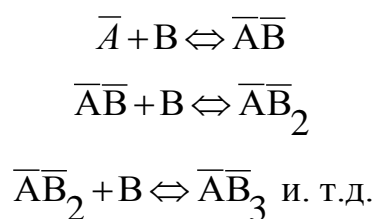


Рис. 1.6. Схема полимолекулярной адсорбции, принятой по теории БЭТ

Изотерма полимолекулярной адсорбции отличается от изотермы Ленгмюра. После образования мономолекулярного слоя связывание адсорбтива адсорбентом продолжается дальше.

На изотерме адсорбции нет горизонтального участка, соответствующего насыщению адсорбента.

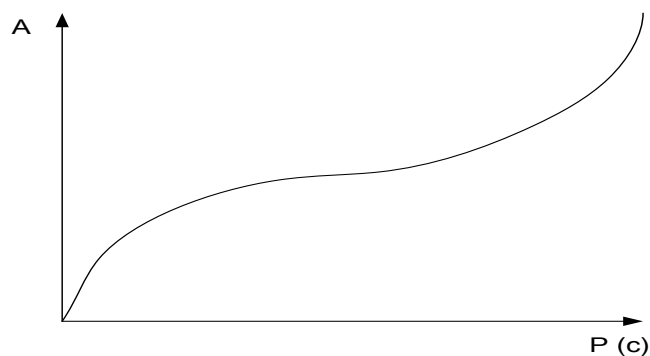


Рис. 1.7. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Константы равновесия этих реакций соответственно будут равны:

$$K_P = \frac{A_{AB}}{A_C \cdot P}; \text{ (мономолекулярный слой)}$$

$$K_1 = \frac{A_{AB_2}}{A_{AB} \cdot P}; \quad K_2 = \frac{A_{AB_3}}{A_{AB_2} \cdot P} \quad \text{и т.д.}$$

Концентрации соответствующих комплексов на поверхности адсорбента составят

$$A_{AB} = K_P \cdot A_0 \cdot P;$$

$$A_{AB_2} = K_1 \cdot A_{AB} \cdot P = K_P \cdot K_1 \cdot A_0 \cdot P^2;$$

$$A_{AB_3} = K_2 \cdot A_{AB_2} \cdot P = K_P \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot A_0 \cdot P^3.$$

где K_P – константа равновесия мономолекулярной адсорбции.

Авторы теории БЭТ приняли, что взаимодействуют между собой только молекулы адсорбата, поэтому взаимодействие такое же, как при конденсации жидкости, тогда

$$K_1 = K_2 = \dots \quad K_L = \frac{a_{\text{Ж}}}{a_{\text{П}}} = \frac{1}{P_S}, \quad (1.15)$$

где K_L – константа конденсации пара, равная $K_L = \frac{a_{\text{Ж}}}{a_{\text{П}}}$; $a_{\text{Ж}}$ и $a_{\text{П}}$ – активности вещества в жидком состоянии и состоянии насыщенного пара; $a_{\text{Ж}} = 1$ (стандартное состояние), $a_{\text{П}} = P_S$.

Для упрощения вывода уравнения полимолекулярной адсорбции введем обозначения:

$$X = \frac{P}{P_S} \text{ – относительное давление пара} \quad K_P = K_P \cdot \frac{K_L}{K_L} = \frac{K_P}{K_L} \cdot \frac{1}{P_S}.$$

(умножим и разделим на $K_L = \frac{1}{P_S}$)

$$K_P = \frac{K_P}{K_L} \cdot \frac{1}{P_S} = C \cdot \frac{1}{P_S}.$$

Константа $C = \frac{K_P}{K_L}$ характеризует разность энергий Гиббса процессов

адсорбции и конденсации.

Энергия Гиббса чистой адсорбции составит:

$$-\Delta G = RT \ln C = RT \ln K_P - RT \ln K_L. \quad (1.16)$$

Исходя из обозначений, запишем:

$$A_{AB} = A_0 \cdot C \cdot x,$$

$$A_{AB_2} = A_0 \cdot C \cdot x^2,$$

$$A_{AB_3} = A_0 \cdot C \cdot x^3.$$

Общее число активных центров на адсорбенте, или емкость мономолекулярного слоя будет равна:

$$A_{\infty} = A_0 + A_{AB} + A_{AB_2} + A_{AB_3} = A_0 + A_0 Cx + A_0 Cx^2 + A_0 Cx^3 \dots = A_0 (1 + Cx + Cx^2 + Cx^3 + \dots) =$$

$$= A_0 [1 + Cx(1 + x^2 + x^3 + \dots)]$$

Если $x < 1$, то сумма в скобках равна $\left(\frac{1}{1-x}\right)$.

Поэтому

$$A_{\infty} = A_0 \cdot \left(1 + \frac{Cx}{1-x}\right) = \frac{A_0(1+Cx-x)}{1-x} \quad (1.17)$$

$$A_0 = \frac{A_{\infty}(1-x)}{1+Cx-x} \quad (1.18)$$

Величина адсорбции компонента В будет равна:

$$A = A_{AB} + 2A_{AB_2} + 3A_{AB_3} = A_0 Cx + 2A_0 Cx^2 + 3A_0 Cx^3 + \dots =$$

$$= A_0 Cx(1 + 2x^2 + 3x^3 + \dots).$$

Выражение в скобках – это производная по x геометрической прогрессии

$(1+x+x^2+x^3\dots)$, которая равна $\left(\frac{1}{(1-x)^2}\right)$, тогда

$$A = \frac{A_0 \cdot C \cdot x}{(1-x)^2} \quad (1.19)$$

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot (1-x) \cdot C \cdot x}{(1+Cx-x)(1-x)^2} = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot x}{(1-x)[1+(C-1) \cdot x]}$$

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot P/P_S}{(1-P/P_S)[1+(C-1) \cdot P/P_S]} \quad (1.20)$$

Это уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ, или уравнение обобщенной теории Ленгмюра

С уменьшением давления газа (пара) в адсорбционной системе при $P/P_S \ll 1$ уравнение принимает вид адсорбционного уравнения Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot P/P_S}{1+C \cdot P/P_S} = \frac{A_{\infty} \cdot K_P \cdot P_S \cdot P/P_S}{1+K_P \cdot P_S \cdot P/P_S} = A_{\infty} \cdot \frac{K_P \cdot P}{1+K_P \cdot P}$$

Для обработки экспериментальных данных применяют линейную форму уравнения БЭТ:

$$\frac{P/P_S}{A \cdot (1 - P/P_S)} = \frac{1}{A_\infty \cdot C} + \frac{C-1}{A_\infty \cdot C} \cdot P/P_S. \quad (1.21)$$

Графическим решением уравнения (1.21) находят значения A_∞ и C .

График строится в координатах $\left(\frac{P/P_S}{A \cdot (1 - P/P_S)} \right) = f\left(\frac{P}{P_S} \right)$ (рис. 1.8).

По графику определяют $\frac{1}{A_\infty \cdot C}$, как отрезок, отсекаемый на оси ординат.

Угловой коэффициент или тангенс угла наклона определяют по координатам двух точек на прямой:

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\left(\frac{P/P_S}{A \cdot (1 - P/P_S)} \right)_A - \left(\frac{P/P_S}{A \cdot (1 - P/P_S)} \right)_B}{\left(\frac{P}{P_S} \right)_A - \left(\frac{P}{P_S} \right)_B} = \frac{(C-1)}{A_\infty \cdot C} \quad (1.22)$$

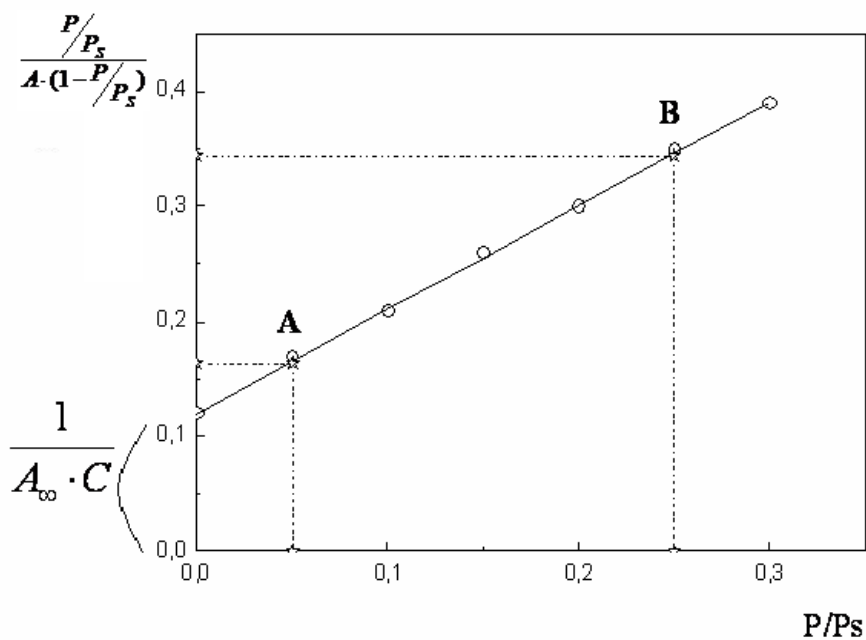


Рис. 1.8. Изотерма полимолекулярной адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Из графика находят значение отрезка $\frac{1}{A_{\infty} \cdot C}$ и подставляют в выражение для определения углового коэффициента $a = tg \alpha$

$$a = tg \alpha = \frac{C-1}{A_{\infty} \cdot C}. \quad (1.23)$$

Определяют константу C , а затем величину предельной адсорбции A_{∞} и рассчитывают удельную поверхность сорбента по уравнению

$$S_{уд} = A_{\infty} N_A S_0, \quad (1.24)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой; N_A – число Авогадро.

На теории БЭТ основан стандартный метод измерения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов, порошков и других материалов (метод БЭТ). В качестве адсорбатов используются инертные газы (азот, аргон, криптон), которые проявляют слабое межмолекулярное взаимодействие на поверхности адсорбента. Уравнение изотермы БЭТ хорошо подтверждается в области относительных давлений $0,05 < P/P_S < 0,3$.

2. ОБМЕННАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДсорбция ИЗ РАСТВОРОВ

2.1. Гиббсовская адсорбция из бинарных растворов

При рассмотрении адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах допускалось, что до адсорбции поверхность адсорбента свободна от молекул адсорбата, и она постепенно заполняется адсорбатом в соответствии с изотермой адсорбции. При адсорбции из жидких растворов поверхность адсорбента всегда полностью занята молекулами растворителя и растворенного вещества. Растворенное вещество может адсорбироваться, вытесняя из поверхностного слоя молекулы растворителя, т.е. происходит обменная молекулярная адсорбция.

2.2. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса

В процессе адсорбции происходит перераспределение компонентов между объемными фазами и поверхностным слоем, следовательно, происходит изменение химических потенциалов в системе, поэтому этот процесс можно рассматривать как превращение поверхностной энергии в химическую энергию.

Согласно объединенному уравнению первого и второго начал термодинамики для внутренней энергии поверхности можно записать уравнение (при условии, что объем поверхности равен нулю)

$$dU = TdS + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i \quad (2.1)$$

Внутренняя энергия U пропорциональна экстенсивным величинам, то

$$U = TS + \sigma s + \sum \mu_i dn_i \quad (2.2)$$

Ее полный дифференциал запишется:

$$dU = TdS + SdT + \sigma ds + sd\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (2.3)$$

Подставляя значение dU , используя (2.1), в уравнение (2.3)

$$TdS + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i = TdS + SdT + \sigma ds + sd\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (2.4)$$

$$sd\sigma + \sum_i n_i d\mu_i + SdT = 0 \quad (2.5)$$

При условии постоянства температуры соотношение (2.5) принимает вид

$$sd\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.6)$$

Уравнения (2.5) и (2.6) – уравнения гиббсовской адсорбции для межфазной поверхности, они подобны уравнениям Гиббса-Дюгема для растворов, но записанным с учетом поверхностной энергии.

Экстенсивные величины U, S, N зависят от площади поверхности, поэтому удобнее их отнести к единице поверхности, отсюда:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.7)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз, Дж/м²; μ_i – химический потенциал i -го компонента; $\Gamma_i = \frac{n_i}{S}$ – поверхностный избыток i -го компонента в поверхностном слое по сравнению с его равновесной концентрацией в объемной фазе – величина гиббсовской адсорбции.

Уравнение (2.7) называют фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса. В уравнении (2.7) единицы величины гиббсовской адсорбции определяются единицами химического потенциала. Если потенциал отнесен к молю вещества, то величина адсорбции выражается в молях на единицу площади поверхности.

Если обозначить $N_{общ}$ – общее число молей вещества i в системе; c_i – равновесная объемная концентрация вещества i ; V – объем фазы; S – межфазная поверхность, тогда величину гиббсовской энергии можно выразить следующим образом:

$$\Gamma_i = \frac{n_{общ} - n_{равн}}{S} = \frac{V(c_{0,i} - c_i)}{S}, \quad (2.8)$$

где $c_{0,i}$ – исходная концентрация вещества i в системе.

С учетом толщины поверхностного слоя h_S и объемного поверхностного слоя V_S (метод слоя конечной толщины) гиббсовскую энергию можно выразить уравнением:

$$\Gamma_i = \frac{(c_S - c_i)V_S}{S} = \frac{A_i S - c_i V_S}{S} = A_i - c_i h_S \quad (2.9)$$

где A_i – величина адсорбции вещества А; c_S – объемная концентрация вещества i в поверхностном слое.

2.3. Связь Гиббсовской адсорбции с активностью, концентрацией и давлением адсорбата

Адсорбционное уравнение Гиббса вида

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.10)$$

является термодинамически строгим соотношением и справедливо для многокомпонентных систем. На практике очень часто нужно знать зависимость изменения поверхностного натяжения раствора (σ) от адсорбции одного компонента при постоянстве химических потенциалов (μ_i) других веществ.

$$\left(\frac{\delta G}{\delta \ln a_i} \right)_j = -\Gamma_i RT, \quad (2.11)$$

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\delta \sigma}{\delta \ln a_i} \right) = -\frac{a_i}{RT} \left(\frac{\delta \sigma}{\delta a_i} \right)_j \quad (2.12)$$

Активность компонента связана с концентрацией через коэффициенты активности:

$$a_i = c_i \gamma_i.$$

В разбавленных растворах коэффициент активности $\gamma_i = 1$ и $a_i = c_i$. Для растворенного вещества можно записать широко используемое адсорбционное уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\delta \sigma}{\delta c} \right) \quad (2.13)$$

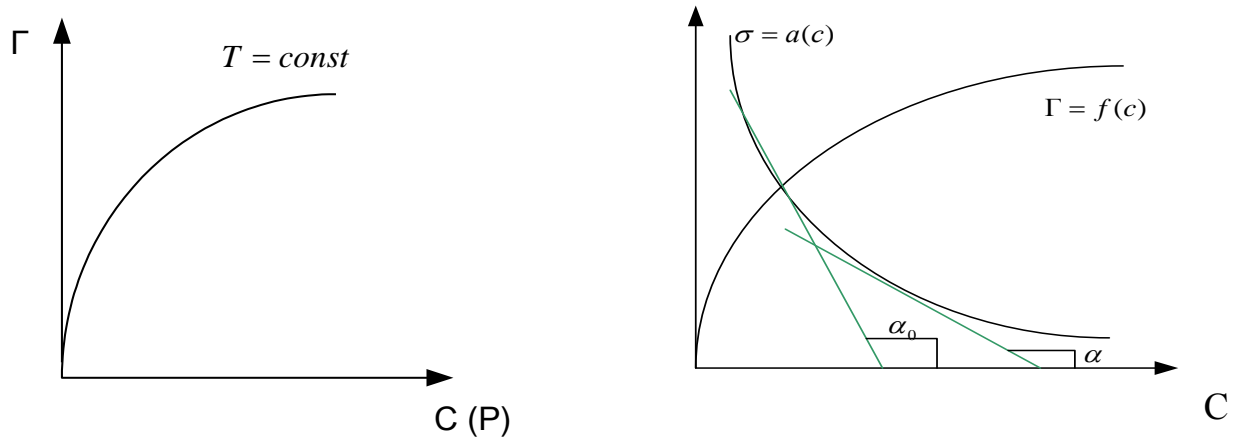


Рис. 2.1. Зависимость Γ и σ от концентрации растворенного вещества

Зависимость $\Gamma = f(c)$ называется изотермой адсорбции.

Если адсорбция происходит из газовой среды, то удобнее гиббсовскую адсорбцию Γ выразить через давление. Из уравнения Менделеева – Клапейрона ($pV = nRT$ или $p = c_iRT$). Отсюда:

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta p} \right) \quad (2.14)$$

В разбавленных растворах гиббсовская адсорбция растворителя очень мала и изменение химического потенциала $d\mu_i = 0$ незначительно при адсорбции растворенного вещества. Изменение поверхностного натяжения, связанное с изменением химического потенциала растворителя (1) и растворенного вещества (2) будет равно

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2. \quad (2.15)$$

Значение $d\mu_1 = 0$, тогда

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 = \Gamma_2 RT \frac{da_2}{a_2} = \Gamma_2 RT \frac{dc_2}{c_2} = \Gamma_2 \frac{dp_2}{p_2}. \quad (2.16)$$

Зная зависимость $\sigma = f(c), \sigma = f(p)$ можно рассчитать изотерму адсорбции компонента. Проведя касательные в нескольких точках кривой, находят значение $\frac{d\sigma}{dc}$ и рассчитывают величину адсорбции. Затем строят график изотермы адсорбции.

Единица измерения гиббсовской адсорбции: $[\Gamma] = \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \right] = \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \right]$.

2.4. Поверхностная активность. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества

В уравнении гиббсовской адсорбции

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta c} \right)$$

величина $\frac{d\sigma}{dc}$ служит характеристикой вещества при адсорбции. Чтобы исключить влияние концентрации на производную и придать этой величине вид характеристической постоянной, берут ее предельное значение при концентрации $c \rightarrow 0$. Эту величину П.А. Ребиндер назвал поверхностной активностью:

$$g = -\left(\frac{\delta\sigma}{\delta c} \right)_{c \rightarrow 0} = RT \left(\frac{\Gamma}{c} \right)_{c \rightarrow 0}. \quad (2.17)$$

При положительной адсорбции величина $\frac{d\sigma}{dc}$ имеет отрицательный знак, т.е. с увеличением концентрации σ уменьшается.

Единица измерения поверхностной активности в системе СИ

$$\left[\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}} \right] = \left[\frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right].$$

Физический смысл g : она представляет силу, удерживающую вещество на поверхности и рассчитанную на единицу гиббсовской адсорбции.

Чем больше уменьшается σ с увеличением концентрации вещества, тем больше g этого вещества. Поверхностную активность g можно рассчитать графически как отрицательный тангенс угла наклона касательной, проведенной к кривой зависимости $\sigma = f(c)$ в точке ее пересечения с осью абсцисс $g = -tg\alpha_0$ (рис. 2.1).

Поверхностная активность, как и гиббсовская адсорбция, может быть положительной и отрицательной. Абсолютное значение и знак g зависят от природы адсорбируемого вещества и растворителя:

- 1) если $g > 0$, $\left(\frac{\delta\sigma}{\delta c}\right) < 0$ и $\Gamma > 0$ – происходит понижение σ с увеличением концентрации – такие вещества называются поверхностно-активными.
- 2) вещества, повышающие σ на границе раздела фаз с увеличением концентрации называют поверхностно-инактивными. Для них $g < 0$, $\frac{\delta\sigma}{\delta c} > 0$ и $\Gamma < 0$. Исходя из этого видно, что концентрация вещества в объеме больше чем в поверхностном слое.
- 3) вещества, для которых с увеличением концентрации поверхностное натяжение не меняется и $g = 0$ называются поверхностно-индифферентными; для них $g = 0$, $\frac{d\sigma}{dc} = 0$ и $\Gamma = 0$.

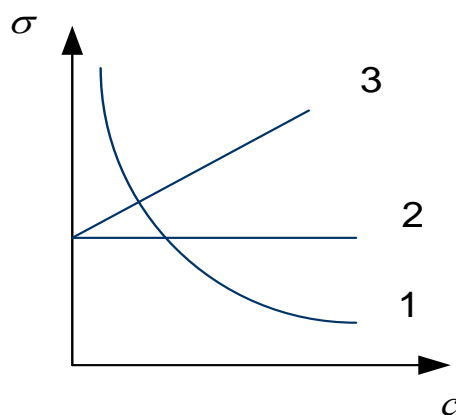


Рис. 2.2. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водного раствора:

- 1 – поверхностно-активное вещество, 2 – поверхностно-инактивное вещество;
3 – индифферентное вещество

ПАВ обладают очень высокой поверхностной активностью по отношению к воде, что объясняется, главным образом, их строением. Молекулы ПАВ имеют дефильное строение, содержат гидрофильную и олеофильную группы. Они имеют неполярную (углеводородную) часть и

полярную, представленную функциональными группами $-COOH, -NH_2, -OH, -SO_2OH$ и др.

Углеводородные радикалы выталкиваются на поверхность, и их адсорбция $\Gamma > 0$. К ним относятся соли жирных кислот (мыла), амины, спирты, сульфокислоты. Поверхностная активность зависит от длины углеводородного радикала. Увеличение длины радикала на 1 группу $(-CH_2-)$ приводит к возрастанию поверхностной активности примерно в 3,2 раза (правило Дюкло–Траубе).

Примером поверхностно-инактивных веществ по отношению к воде являются неорганические соли, которые сильно гидратируются. Их взаимодействие с водой сильнее, чем между молекулами воды и $\Gamma < 0$, образуются сольватные оболочки.

2.6. Гиббсовская адсорбция из бинарных растворов

В отличие от адсорбции газов на поверхности твердых адсорбентов, при котором поверхность адсорбента постепенно заполняется адсорбатом с ростом давления в соответствии с изотермой адсорбции, при адсорбции из растворов поверхность адсорбента всегда полностью занята молекулами растворителя и растворенного вещества. Растворенное вещество адсорбируется, вытесняя из поверхностного слоя молекулы растворителя.

При адсорбции из раствора можно записать уравнение Гиббса:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2$$

По уравнению Гиббса – Дюгема:

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0$$

$$d\mu_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\mu_2$$

Подставим значение химического потенциала в уравнение Гиббса:

$$-d\sigma = \left(-\frac{N_2}{N_1} d\mu_2 \cdot \Gamma_1 + d\mu_2 \cdot \Gamma_2 \right) = \left(\Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{N_2}{N_1} \right) d\mu_2 \quad (2.18)$$

Допустим, что общее число молей на поверхности постоянно, тогда добавление одного компонента вызовет убыль другого, т.е. $\Gamma_2 = -\Gamma_1$

$$N_1 + N_2 = 1 \rightarrow N_1 = 1 - N_2$$

$$-d\sigma = \left(\Gamma_2 + \Gamma_2 \frac{N_2}{1 - N_2} \right) d\mu_2$$

$$-d\sigma = \Gamma_2 \left(1 + \frac{N_2}{1 - N_2} \right) d\mu_2 = \Gamma_2 \left(\frac{1 - N_2 + N_2}{1 - N_2} \right) d\mu_2$$

$$\Gamma_2 = - (1 - N_2) \frac{d\sigma}{d\mu_2}$$

$$\mu_2 = RT \ln a_2 \quad d\mu_2 = RT \frac{1}{a_2} da_2$$

Химический потенциал μ связан с активностью растворенного вещества

Выразим Γ_2 через a_2 :

$$\Gamma_2 = (1 - N_2) \frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2} \quad (2.19)$$

Это уравнение гиббсовской мономолекулярной адсорбции на твердом адсорбенте из раствора.

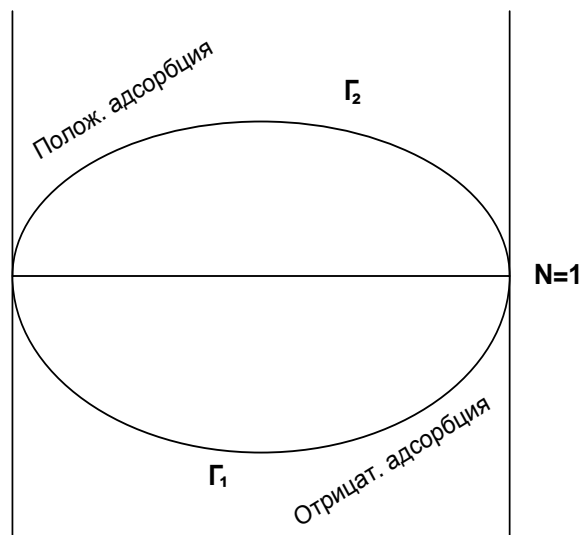


Рис. 2.3. Зависимость гиббсовской адсорбции от состава бинарного раствора

Если обозначить через A_1 и A_2 – число молей компонентов раствора на единицу площади поверхностного слоя площадью S . Из рассмотрения баланса перераспределения компонентов между объемом и поверхностью зависимость величины гиббсовской адсорбции от состава запишется:

$$\Gamma_2 = A_2 N_1 - A_1 N_2. \quad (2.20)$$

Мольные доли N_1 и N_2 – отражают состав бинарного раствора.

Выражение в правой части уравнения умножим и разделим на $N_1 N_2$:

$$\Gamma_2 = A_2 \cdot N_1 \frac{N_1 N_2}{N_1 N_2} - A_1 \cdot N_2 \frac{N_1 N_2}{N_1 N_2}$$

$$\Gamma_2 = N_1 N_2 \left(\frac{A_2}{N_2} + \frac{A_1}{N_1} \right) \quad (2.21)$$

где $\frac{A_i}{N_i}$ – коэффициент распределения компонентов между

поверхностным слоем и объемом.

Анализ уравнения(2.21) :

- 1) если $\frac{A_2}{N_2} > \frac{A_1}{N_1}$, то $\Gamma_2 > 0$;
- 2) произведение $N_1 N_2$ – говорит о наличии максимума на графической зависимости.

2.7. Уравнение изотермы адсорбции из растворов с константой обмена

В процессе адсорбции из растворов происходит обмен одного компонента в объемной фазе или поверхностном слое на другой. Это равновесная обменная реакция между компонентами $B(1)$ и $C(2)$.



где \bar{a}_i и a_i – активности компонентов в поверхностном слое и объеме.

$$K_a = \frac{\bar{N}_2 \cdot N_1}{\bar{N}_1 \cdot N_2} \cdot \frac{\bar{f}_2 \cdot f_1}{\bar{f}_1 \cdot f_2} = K_f \frac{\bar{N}_2 \cdot N_1}{\bar{N}_1 \cdot N_2} = K_f \cdot K, \quad (2.23)$$

где K_f – коэффициент, учитывающий влияние коэффициентов активности;

K – концентрационная константа обмена;

$D_i = \frac{\bar{N}_i}{N_i}$ – коэффициент распределения компонента между

поверхностным слоем и объемом раствора.

$$K = \frac{\bar{N}_2 \cdot N_1}{\bar{N}_1 \cdot N_2} = \frac{D_2}{D_1} \quad (2.24)$$

$$K = \frac{\bar{N}_2(1-N_2)}{(1-\bar{N}_2) \cdot N_2} \rightarrow \bar{N}_2 = \frac{K \cdot N_2}{1+(K-1) \cdot N_2} \quad (2.25)$$

Это общее уравнение изотермы адсорбции с константой обмена.

Анализ уравнения:

Закон Генри вытекает из закона Ленгмюра: при малых концентрациях и давлениях $A = A_\infty K C$; $\rightarrow \theta = K C$

Если $N_2 \rightarrow 0$, тогда $\bar{N}_2 = K \cdot N_2$ – изотерма приобретает вид закона Генри (начальный участок).

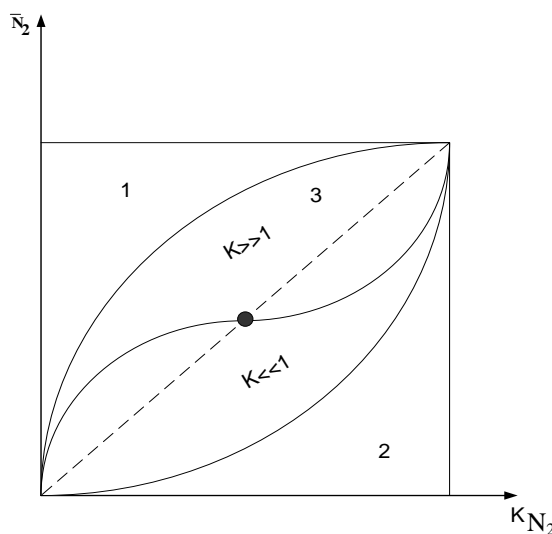


Рис. 2.4. Изотермы адсорбции из бинарных растворов соответствии с уравнением (2.25):

1 – $K > 1$; 2 – $K < 1$; 3 – иллюстрация адсорбционной азеотропии

С ростом концентрации N_2 и при значительном отличии K от 1; $K \gg 1$ и $K \ll 1$, коэффициент K_f может не учитываться.

Если $K \gg 1$, то разность $(K-1)$ имеет положительный знак и уравнение (2.25) принимает вид, аналогичный уравнению Ленгмюра:

$$\bar{N}_2 = \frac{KN_2}{1+K'N_2}, \quad (2.26)$$

где $K' \approx K$ при $K \gg 1$. Кривая выпуклая, с ростом концентрации скорость адсорбции уменьшается.

Если $K \ll 1$, то разность $(K-1)$ приобретает отрицательный знак и уравнение (2.25) переходит в соотношение

$$\bar{N}_2 = \frac{KN_2}{1-K''N_2}. \quad (2.27)$$

Зависимость приобретает вид вогнутой кривой. Скорость роста адсорбции возрастает с ростом N_2 .

При $K > 1$ и $K < 1$ изотермы адсорбции сходятся в точке, для которой справедливо соотношение $\bar{N}_2 = N_2 = 1$.

Если K мало отличается от 1, то на форму изотермы влияет K_f . При малых значениях N_2 – кривая выпуклая, при больших значениях N_2 – кривая вогнутая, наблюдается *адсорбционная азеотропия*.

2.8. Селективность адсорбции из растворов и влияние на нее различных факторов

Из смеси двух компонентов раствора преимущественно будет адсорбироваться тот, который имеет большее сродство к адсорбенту. Сродство к адсорбенту определяется свойствами адсорбента, адсорбата и растворителя.

Степень влияния адсорбента определяется химической природой его поверхности и размером пор. Поверхность адсорбента может содержать функциональные группы, способные к специфическим взаимодействиям,

образованию водородных связей, диполь-дипольному взаимодействию. Вещества, способные к таким взаимодействиям, будут сорбироваться лучше.

Для оценки адсорбируемости вещества широко используется *правило Ребиндера* – правило уравнивания полярностей. Суть его заключается в том, что вещество может адсорбироваться на поверхности раздела фаз, если в результате адсорбции будет уравниваться разность полярностей этих фаз.

Другими словами, из более полярной фазы на неполярные поверхности адсорбируется менее полярное вещество. Например, адсорбция органических веществ из водных растворов на активированном угле.

Влияние пористости адсорбента зависит от соотношения размеров пор адсорбента и адсорбтива. При увеличении пористости адсорбента адсорбция малых молекул адсорбтива из растворов возрастает. Крупные молекулы адсорбтива не могут попасть в узкие поры адсорбента и, следовательно, величина адсорбции уменьшается, для больших молекул правило Дюкло-Траубе не выполняется.

Из правила Ребиндера следует, что дифильные молекулы ПАВ должны ориентироваться на границе раздела фаз адсорбент – среда так, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной.

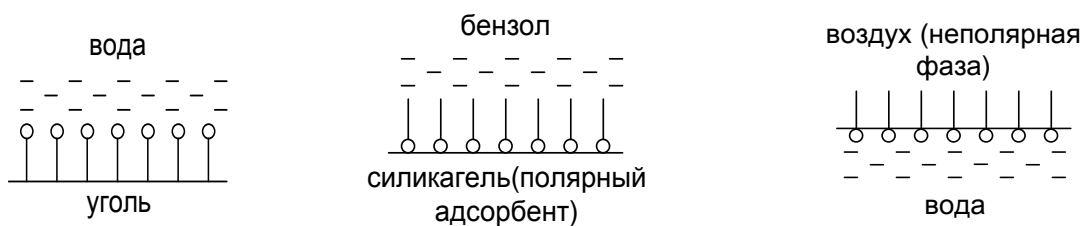


Рис. 2.5. Схема ориентации дифильных молекул на границе раздела фаз разной природы

(--- – дифильная молекула жирных кислот)

ПАВ из неполярных сред адсорбируется на полярных адсорбентах, а из полярных сред на неполярных адсорбентах.

3. АДсорбция на ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ – ГАЗ

Данное равновесие заключается в том, что растворенное вещество в жидкости накапливается на границе раздела «жидкость – газ».

По степени термодинамического сродства дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы разделяют на лиофильные и лиофобные.

В лиофобных системах дисперсная фаза и дисперсионная среда существенно различаются по своей природе (по химическому строению и составу, полярности), и поверхностная энергия G_S на границе раздела фаз имеет высокие значения. Поэтому такие дисперсные системы неустойчивы.

В лиофильных системах дисперсная фаза и дисперсионная среда, наоборот, имеют высокое сродство друг к другу, и для них характерны низкие значения G_S . Леофильные системы равновесны, обратимы и их данное дисперсионное состояние является энергетически более выгодным. Леофильные системы образуются самопроизвольно.

Свойства лиофильных дисперсных систем могут проявлять растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ), растворы полимеров, эмульсии и некоторые золи.

Коллоидные ПАВ и их растворы являются основными компонентами моющих и косметических средств, входят в состав смазочных материалов, используются в качестве диспергаторов и стабилизаторов в суспензиях, эмульсиях, золях, используются для гидрофилизации и гидрофобизации межфазной поверхности.

Поверхность жидкости является однородной, гладкой и, следовательно, эквипотенциальной. На ней нет активных центров. При адсорбции молекулы адсорбтива, если они не связаны между собой, свободно передвигаются по поверхности, находятся в тепловом движении.

При изучении адсорбции на границе жидкость-газ рассматривают адсорбцию ПАВ. Молекулы ПАВ обычно дифильны, имеют полярную

(гидрофильную) и неполярную (олеофильную) группы – углеводородные радикалы. Полярные группы $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ обладают достаточно большим дипольным моментом. ПАВ, как отмечалось ранее, обладают высокой поверхностной активностью по отношению к воде и имеют сильную зависимость $\sigma = f(c)$. В водных растворах радикалы выталкиваются на поверхность, и их адсорбция $\Gamma > 0$. К ним относятся соли жирных кислот, различные мыла, амины, спирты. Поверхностная активность зависит от длины R-. Увеличение длины углеводородной цепи на 1 группу ($-\text{CH}_2-$) приводит к увеличению поверхностной активности (g) в 3,2 раза – правило Дюкло-Траубе.

Примером поверхностно-инактивных веществ по отношению к воде являются неорганические соли, которые сильно гидратируются водой. Их взаимодействие с водой сильнее, чем между молекулами воды.

Адсорбция на границе жидкость-газ для ПАВ происходит за счет уменьшения поверхностной энергии Гиббса G^S и поверхностного натяжения (σ) на межфазной границе.

Уравнение Шишковского

Дифильные молекулы ПАВ с большим углеводородным радикалом обладают высокой поверхностной активностью по отношению к воде, т.е. σ растворов ПАВ сильно зависит от концентрации ПАВ на границе раздела фаз по сравнению с объемной концентрацией, для них величина ленгмюровской адсорбции равна гиббсовской $A \approx \Gamma$.

1. При малых концентрациях ПАВ справедлив закон Генри

$$A = \Gamma = K_{\Gamma} \cdot C \quad (3.1)$$

$$A = \Gamma = K_{\Gamma} \cdot C = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (3.2)$$

Проинтегрируем это выражение:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -\int_0^c K_{\Gamma} RT dC$$

σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя.

$$\sigma = \sigma_0 - K_{\Gamma} RT dC \quad (3.3)$$

Поверхностное натяжение σ уменьшается линейно с увеличением концентрации C в области действия закона Генри (Рис. 3.1).

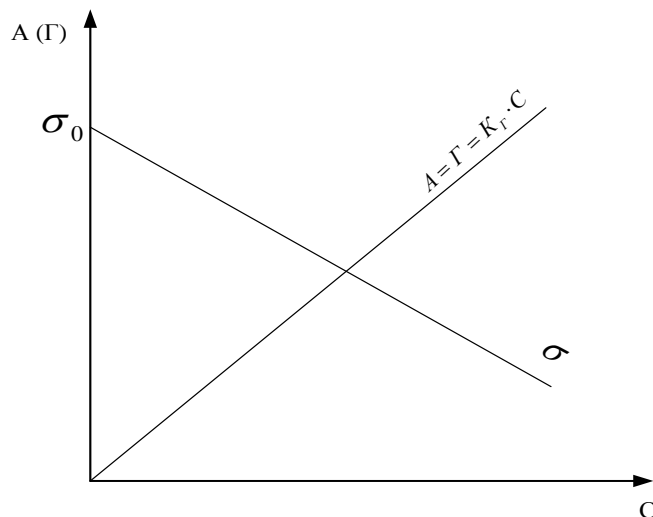


Рис. 3.1. Изотермы адсорбции и поверхностного натяжения для растворов ПАВ в области действия закона Генри

$$\sigma = f(C), \quad \operatorname{tg} \alpha = -g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0}$$

$$g = RT \cdot K_{\Gamma}; \quad g \sim K_{\Gamma}$$

2. При увеличении концентрации закон Генри перестает действовать, адсорбция описывается изотермой адсорбции с константой обмена:

$$N_2 = \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{\kappa N_2}{1 + (\kappa - 1)N_2} \quad (3.4)$$

При малых концентрациях ПАВ $k \gg 1$, адсорбция идет по уравнению Ленгмюра, с учетом $A \approx \Gamma$

$$A = \Gamma = A_{\infty} \frac{\kappa C}{1 + \kappa C} = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

$$-d\sigma = A_{\infty} RT \frac{\kappa dC}{1 + \kappa C}$$

$$d(1 + \kappa C) = \kappa \cdot dC$$

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -A_{\infty} RT \int_0^C \frac{\kappa dC}{1 + \kappa C} = -A_{\infty} RT \int_0^C d \ln(1 + \kappa C).$$

После интегрирования выражения получим уравнение Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty}RT \ln(1 + \kappa C) \quad (3.5)$$

В уравнении Шишковского две постоянных величины. Ленгмюр дал физический смысл этих констант:

- 1) K – константа адсорбционного равновесия или константа обмена;
- 2) константа $B = A_{\infty}RT$.

Уменьшение скорости роста адсорбции и скорости уменьшения σ_0 с увеличением концентрации связано с уменьшением концентрации свободных центров адсорбции (рис. 3.2).

Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ с большей поверхностной активностью (g) приводит к появлению мицелл в растворе и на межфазной поверхности, что равнозначно возникновению новой фазы при критической концентрации мицеллообразования (ККМ). С увеличением концентрации ПАВ зависимость $A = f(c)$ меняется.

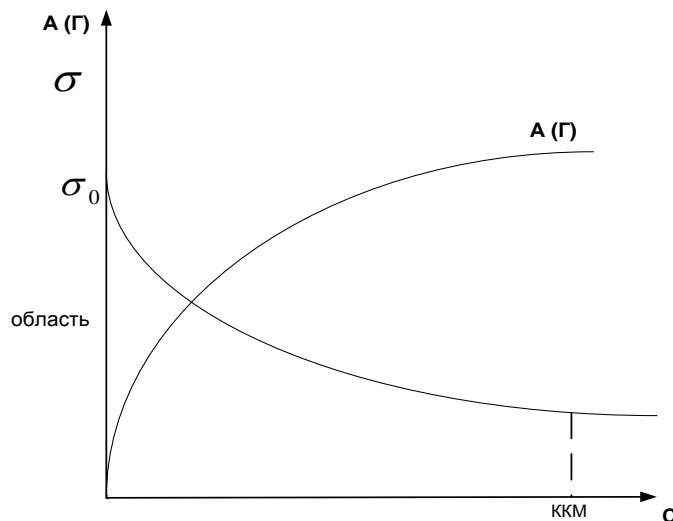


Рис. 3.2. Изотерма адсорбции и σ для растворов ПАВ в области действия уравнения Ленгмюра

4. ИОННАЯ АДСОРБЦИЯ

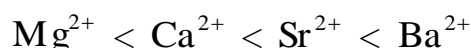
Рассмотрим ионную адсорбцию электролитов из водных растворов. Ионная адсорбция не укладывается в рамки учения о молекулярной адсорбции. На адсорбцию ионов очень сильно влияет *природа адсорбента*. Молекула электролита в растворе диссоциирует на ионы.

Участки поверхности, несущие определенный заряд адсорбируют противоионы. Ионы другого заряда не адсорбируются, под действием электростатических сил находятся вблизи адсорбированных ионов – образуется двойной электростатический слой.

Адсорбционная способность ионов очень сильно зависит от *радиуса* иона, она тем больше, чем больше радиус иона. Это объясняется его большей поляризуемостью и меньшей гидратацией иона большого размера.

Ряды ионов, составленные в порядке уменьшения их способности связывать среду, называются лиотропными (ряды Гофмейстера). Ионная (или полярная) адсорбция возрастает с увеличением радиуса иона.

Лиотропные ряды повышения сорбируемости:



—————>
адсорбционная способность возрастает

Гидратация оказывает отрицательное влияние на адсорбцию.

Адсорбционная способность зависит *от валентности*: чем больше валентность иона, тем сильнее он притягивается участками поверхности противоположным зарядом.

Катионы по их адсорбционной способности можно расположить следующим образом:



—————>
усиление адсорбции

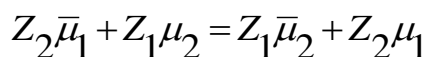
5. ИОНООБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ

Ионообменная адсорбция из растворов наблюдается на поверхностях с явно выраженным двойным электрическим слоем. Подвижные противоионы электрического слоя способны обмениваться на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе. Вещества, способные к ионному обмену называются *ионообменниками или ионитами*. Иониты имеют структуру каркаса с положительным и отрицательным зарядом. Иониты бывают: по происхождению – природные и синтетические, по составу – органические и неорганические, по знаку заряда – катиониты, аниониты и амфолиты (могут в зависимости от условий обмениваться K^+ и A^-).

Природные – цеолиты (K^+), апатиты (A^-), синтетические – ионообменные смолы (K^+ и A^-).

Равновесие ионного обмена: при взаимодействии раствора электролита с ионитом через определенное время установится равновесие между концентрациями ионов в растворе и ионите.

Запишем ионообменную реакцию с учетом стехиометрических коэффициентов:



Константа ионного обмена рассчитывается согласно уравнению:

$$K_a = \frac{\bar{a}_2^{Z_1} \cdot a_1^{Z_2}}{a_1^{Z_2} \cdot \bar{a}_2^{Z_1}} \quad (5.1)$$

Если пренебречь коэффициентами активности, можно записать концентрационную константу равновесия (или коэффициент ионного обмена)

$$K = \frac{\bar{c}_2^{Z_1} \cdot c_1^{Z_2}}{c_1^{Z_2} \cdot \bar{c}_2^{Z_1}} \quad (5.2)$$

Как и в случае ионной адсорбции лучше сорбируются ионы с большим радиусом и большим зарядом. Селективность обмена зависит от состояния иона

в растворе. Чем меньше активность, тем хуже они сорбируются. Если в растворе ион не образует комплекс, тем лучше он сорбируется.

Ионный обмен очень широко используется в технике для извлечения и разделения ионов с целью умягчения и очистки воды, извлечения ценных компонентов урана, золота, серебра, для разделения редкоземельных элементов.

Наряду с активированными углями широкое распространение получили *ионообменные смолы*, которые используют для обессоливания воды, извлечения и разделения редких элементов, очистки продуктов органического и неорганического синтеза.

Смолы, способные обменивать катионы, называют *катионитами*. Они содержат группы: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ (фенольные). Примерами катионитов являются фенолформальдегидные смолы. Смолы, способные обменивать анионы, называют *анионитами*, они содержат активные группы: $-\text{NH}_2$; $=\text{NH}$; $\equiv\text{N}$; $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$. Смолы, способные обменивать как анионы, так и катионы, называют *амфолитами*.

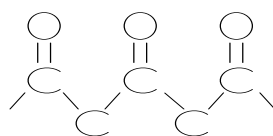
Ионообменная адсорбция является важным методом в аналитической химии (хроматография).

6. ХЕМОСОРБЦИЯ

Хемосорбция или химическая адсорбция отличается от физической тем, что при химической адсорбции между адсорбентом и адсорбатом действуют силы химической природы. Очень часто физическая адсорбция предшествует химической. Физическая адсорбция обратима, химическая – необратима. Химическая адсорбция как любой химический процесс требует значительной энергии активации (40–400 кДж/моль), физическая – 10–40 кДж/моль.

Повышение температуры уменьшает физическую адсорбцию за счет десорбции, и способствует хемосорбции. Физическая адсорбция отличается универсальностью и малой специфичностью. Хемосорбция характеризуется специфичностью взаимодействия, что приводит к образованию химического соединения.

Например: адсорбция кислорода на угле с образованием C=O связи. (Связь C=O прочнее, чем – C – C –) При десорбции удаляются CO и CO₂.



Хемосорбция практически является гетерогенной реакцией.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Фролов, Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст] / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 2009. – 464 с.
2. **Ягодковский, В.А.** Адсорбция [Текст] / В.А. Ягодковский. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 216 с.
3. **Берёзкин, В.И.** Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных сорбентов [Текст] / В.И. Березкин. – СПб.: Виктория плюс, 2013. – 409 с.
4. **Белик, В.В.** Физическая и коллоидная химия [Текст] / В.В. Белик, К.И. Киенская. – М.: Академия, 2005. – 288 с.
5. **Адамсон, А.** Физическая химия поверхностей [Текст] / А. Адамсон. – М., 1979. – 568 с.
6. **Гельфман, М.И.** Коллоидная химия [Текст] / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2008. – 336 с.
7. **Щукин, Е.Д.** Коллоидная химия [Текст] / Е.Д. Щукин, А.В. Перцев, Е.А. Амелина. – М.: Высшая школа, 2010. – 414 с.
8. **Фридрихсберг, Д.А.** Курс коллоидной химии [Текст] / Д.А. Фридрихсберг. – СПб.: Химия, 1995. – 400 с.

Учебное электронное текстовое издание

Брусницына Людмила Александровна

АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Редактор

Подготовка к публикации Л.А. Брусницына

Рекомендовано Методическим советом

Разрешено к публикации . . 2019

Электронный формат – pdf

Объем уч.-изд.л.



620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Информационный портал УрФУ

<http://www.ustu.ru>