

Адсорбция



Основные понятия и определения

Адсорбция – процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой.

Адсорбент (поглотитель) – вещество, на поверхности которого идет адсорбция.

Адсорбат – вещество, которое адсорбируется на поверхности адсорбента (перераспределяется на границе раздела фаз).

Адсорбтив – вещество, находящееся в объемной фазе, способное к адсорбции.

С термодинамической точки зрения адсорбция – самопроизвольный процесс выравнивания химических потенциалов в объеме системы и поверхностном слое.

Количественные способы выражения величины адсорбции

1. **Абсолютная адсорбция (A)** – количество вещества (моль) в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента (моль/м², моль/г):

$$A = \frac{n_s}{s} = \frac{C_s V_s}{s} = C_s h$$

2. **Гиббсовская (избыточная) адсорбция (Γ)** – избыточное число моль адсорбата в поверхностном слое по сравнению с тем его количеством, который бы находился в адсорбционном объеме в отсутствие адсорбции:

$$\Gamma = \frac{N_{\text{общ}} - C_V V}{s} = \frac{V_s (C_s - C_V)}{s} = \frac{V_s C_s}{s} - \frac{V_s C_V}{s} = A - C_V h$$

При больших избытках адсорбата в поверхностном слое ($C_s \gg C_V$), концентрацией адсорбтива в объеме фазы (C_V) можно пренебречь, величины A и Γ приблизительно равны.

Экспериментально определяют величину Γ .

Классификации адсорбции

1. Классификация по типу взаимодействия адсорбата и адсорбента

Различают физическую адсорбцию, хемосорбцию и ионный обмен.

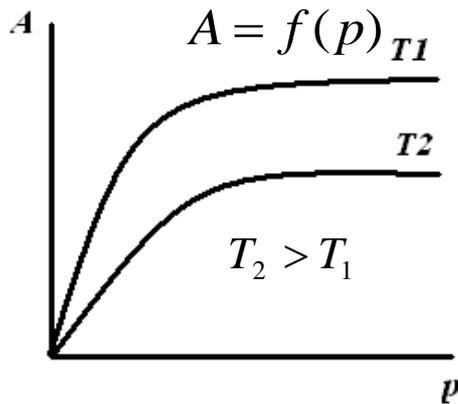
Физическая адсорбция	Хемосорбция
Обусловлена физическими силами (силами Ван-дер-Ваальса)	Обусловлена химическими силами
Теплота адсорбции мала, 10-40 кДж/моль	Теплота адсорбции велика, 40-400 кДж/моль
С повышением температуры часто уменьшается (преобладает процесс десорбции)	Повышение температуры способствует процессу адсорбции (достигается E_a)
Мало специфична, слабо зависит от природы адсорбата	Специфична, часто образуется поверхностное химическое соединение
Обратима (что адсорбируется, то и десорбируется)	Часто необратима
Не локализованная (молекулы адсорбата способны перемещаться по поверхности адсорбента)	Локализованная (молекулы адсорбата связаны с адсорбентом за счет прочных химических связей)

Классификация по природе границы раздела

- ❖ твердое тело – газ.
- ❖ жидкость - газ.
- ❖ твердое тело – жидкость (адсорбция из растворов).

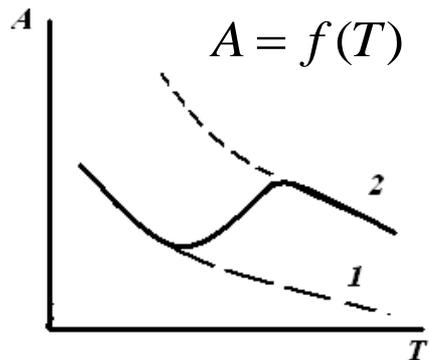
Основные экспериментальные зависимости адсорбции

1. **Изотерма адсорбции** - зависимость адсорбции от равновесного давления (концентрации) при $T = \text{const}$.

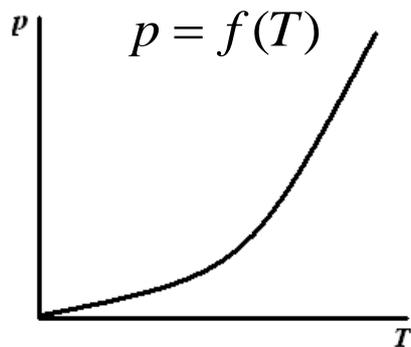


2. **Изобара (изопикта) адсорбции** - зависимость адсорбции от температуры при $C, p = \text{const}$.

где: 1 – изобара при физической адсорбции, 2 – изобара при хемосорбции.



3. **Изостера адсорбции** - зависимость давления от температуры при $A = \text{const}$.



Адсорбция на границе твердое тело – газ

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра (1915 г.)

Основные положения

1. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента. Активные центры энергетически равноценны.

2. Каждый активный центр может адсорбировать только одну молекулу адсорбата. В результате этого на поверхности адсорбента образуется *мономолекулярный слой* адсорбата.

3. Молекулы адсорбата на поверхности не взаимодействуют друг с другом.

4. Адсорбция носит динамический характер. Адсорбат удерживается на поверхности адсорбента некоторое время, а потом десорбируется.

Уравнение адсорбции Лэнгмюра

$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}$$

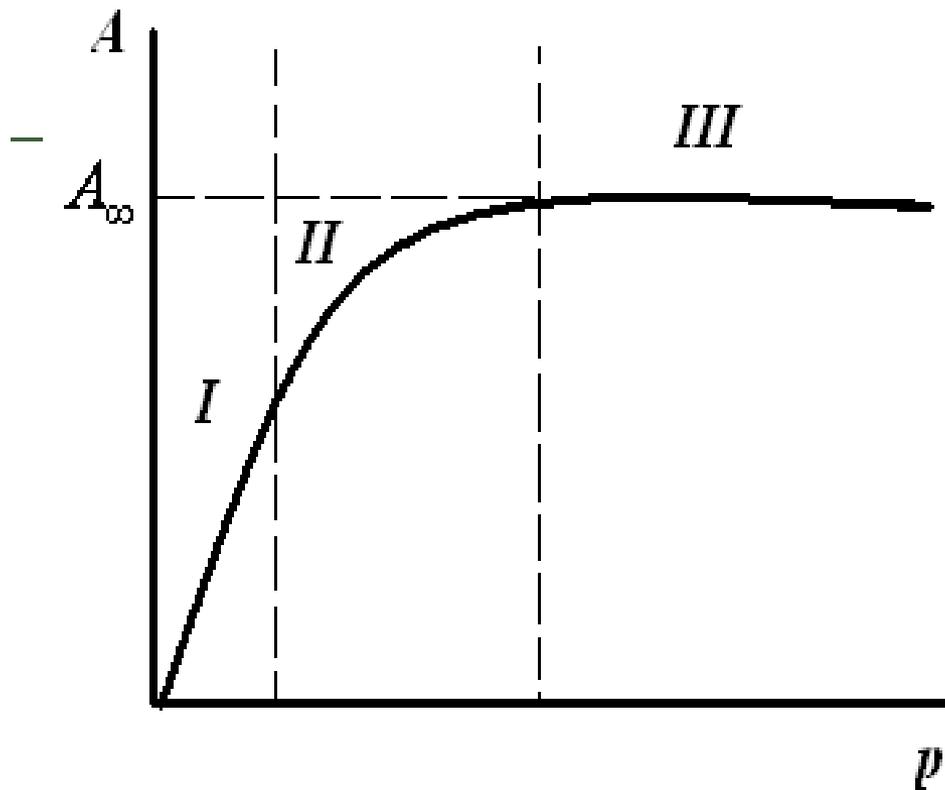
Величина A_{∞} зависит:

- от числа адсорбционных центров на единице поверхности или массы адсорбента;
- от размеров молекул адсорбата, чем крупнее молекула, тем меньше A_{∞} .

Для адсорбции из растворов:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}$$

Анализ уравнения адсорбции Лэнгмюра



Изотерма Лэнгмюра в
координатах $A=f(p)$

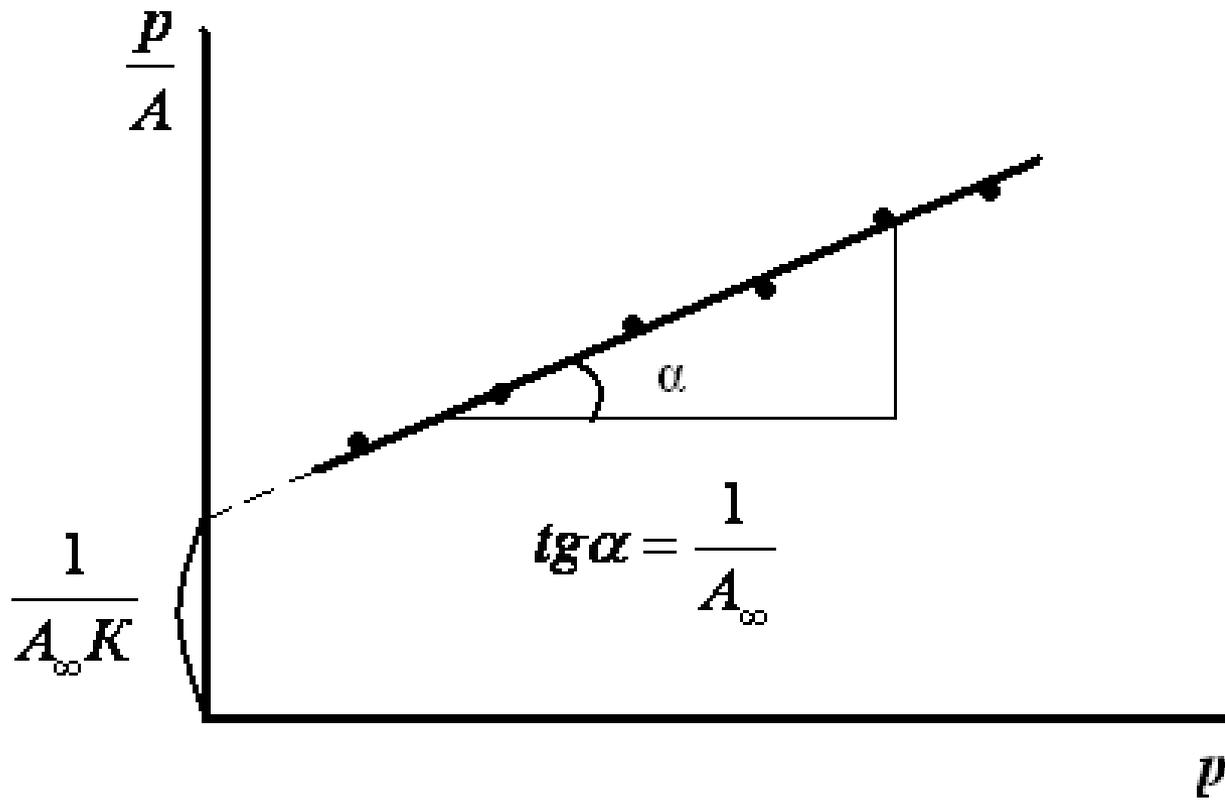
I - область малых давлений ($Kp \ll 1$): $A = A_\infty Kp$ уравнение Генри

III - область больших давлений ($Kp \gg 1$): $A = A_\infty$

Расчет констант в уравнении Лэнгмюра

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{1}{A_{\infty}} p$$

уравнение Лэнгмюра в линейной форме



$$\operatorname{ctg} \alpha = A_{\infty}$$

Зависимость $p/A = f(p)$

Недостатки теории Лэнгмюра:

1. По теории Лэнгмюра $A_{\infty}=1$, в действительности $A_{\infty}=0,03-0,3$ (монослой полностью не образуется).
2. По теории адсорбция не зависит от температуры, на самом деле с увеличением температуры адсорбция уменьшается.

Эмпирическое уравнение адсорбции Фрейндлиха

$$A = \beta \cdot p^{1/n}$$

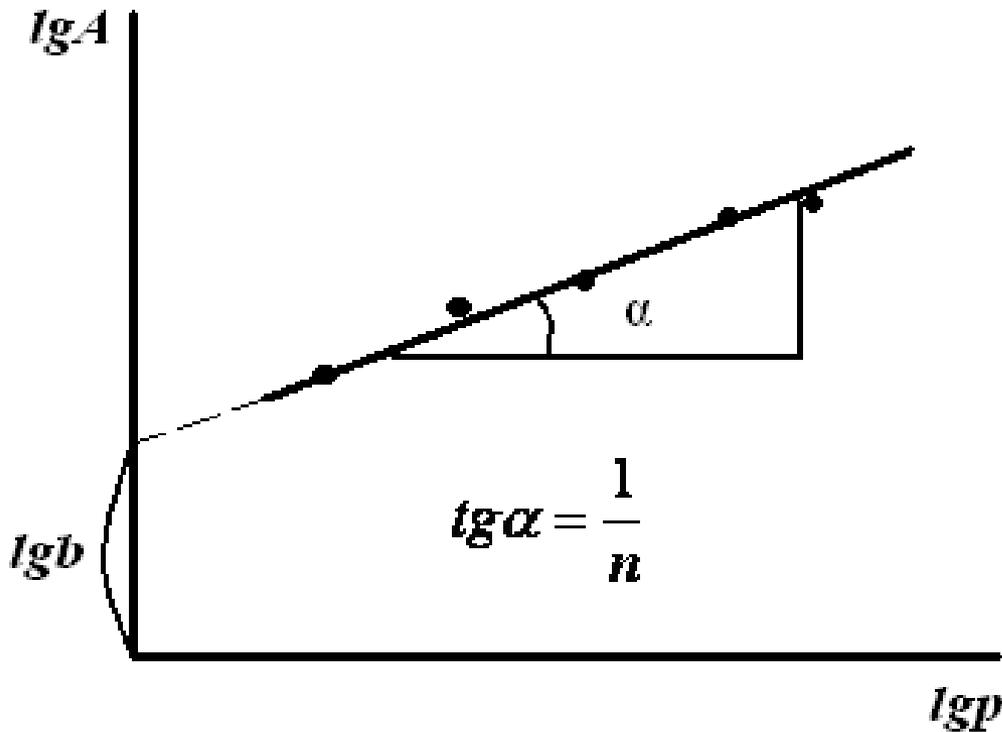
Физический смысл констант:

β – значение адсорбции при парциальном давлении газа, равном единице (при $p=1$, $A = \beta$), $\beta = 2 \div 2,5$

$1/n$ характеризует степень отклонения изотермы адсорбции от прямой линии, $1/n = 0,2 \div 0,7$.

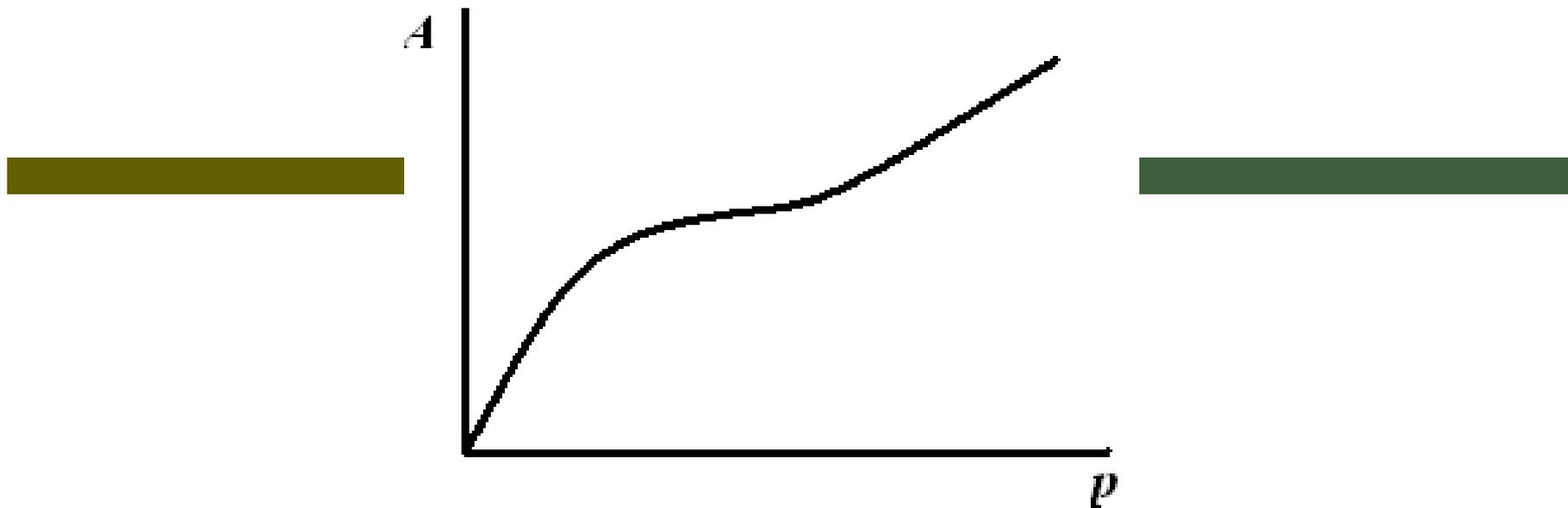
Расчет констант в уравнении Фрейндлиха

$$\lg A = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg p$$



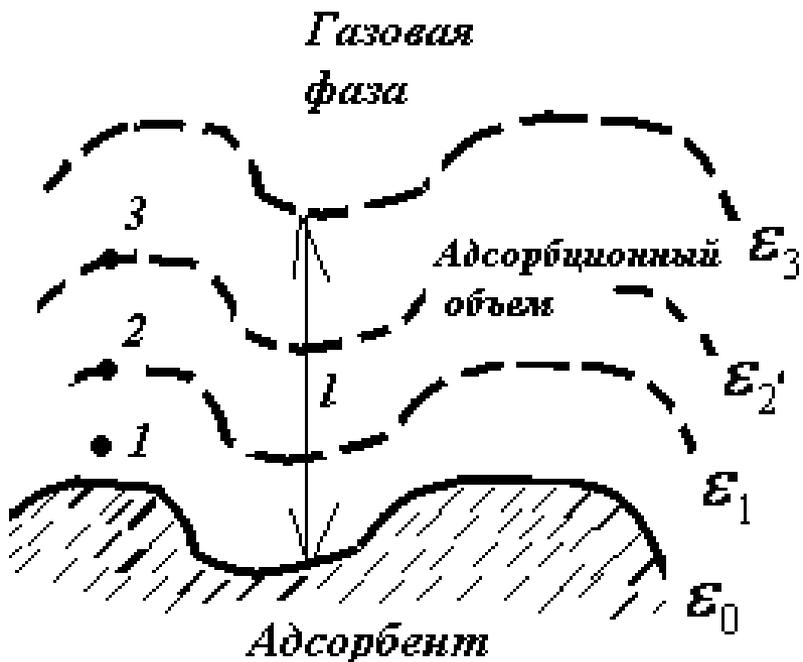
Зависимость $\lg A = f(\lg p)$

Теория полимолекулярной адсорбции Поляни



Основные положения

1. На поверхности адсорбента нет активных центров.
2. Адсорбция обусловлена физическими силами. Адсорбционные силы действуют на больших расстояниях, что приводит к образованию *полимолекулярного слоя*. По мере удаления от поверхности действие адсорбционных сил уменьшается и на некотором расстоянии практически становится равным нулю.
3. Адсорбционные силы не зависят от температуры.
4. Практически все адсорбированное вещество на поверхности адсорбента находится в жидком состоянии.

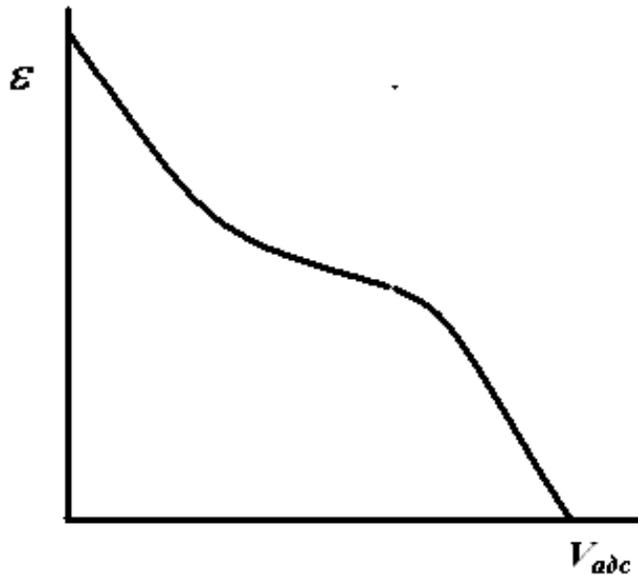


Адсорбционный потенциал - работа обратимого изотермического процесса по переносу 1 моль адсорбата из данной точки адсорбционного объема в газовую фазу.

Работа по переносу молекулы из точки 1 больше, чем из точки 2, следовательно: $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$.

Максимальный адсорбционный потенциал наблюдается вблизи поверхности адсорбента.

Зависимость адсорбционного потенциала (ε) от адсорбционного объема ($V_{адс}$) Поляни назвал *характеристической кривой*.

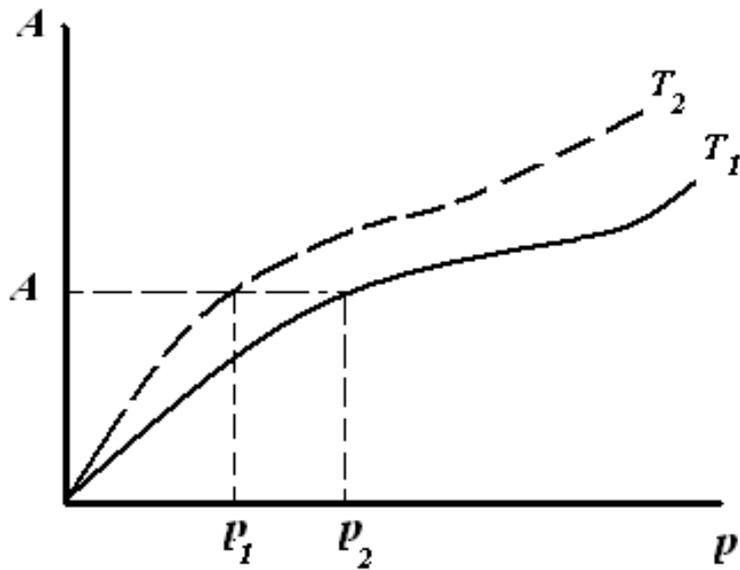


Характеристическая кривая не зависит от температуры и индивидуальна для каждого вида адсорбента для сходных адсорбатов.

$$\varepsilon \neq f(T)$$

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dT} \right)_{V_{адс}} = 0$$

Теория Поляни позволяет рассчитывать изотермы адсорбции различных адсорбатов на одних и тех же адсорбентах при любой температуре.



Пусть имеется экспериментальная зависимость $A=f(p)$ при температуре T_1 . Нужно рассчитать и построить изотерму адсорбции при температуре T_2 .

Для этого:

1. Строим характеристическую кривую: значение ε и $V_{адс}$ рассчитываем по уравнениям при температуре T_1 :

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p} \qquad V_{адс} = A \cdot V_m$$

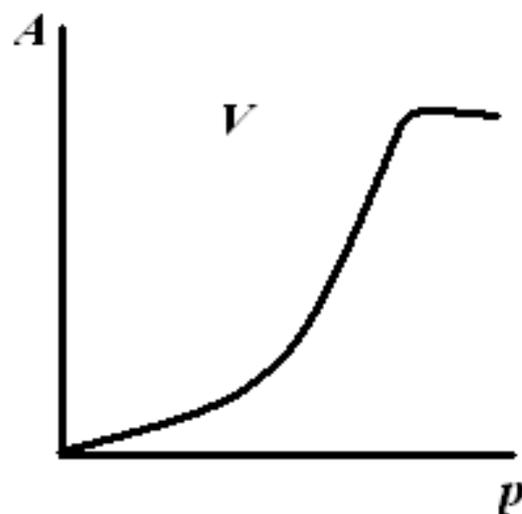
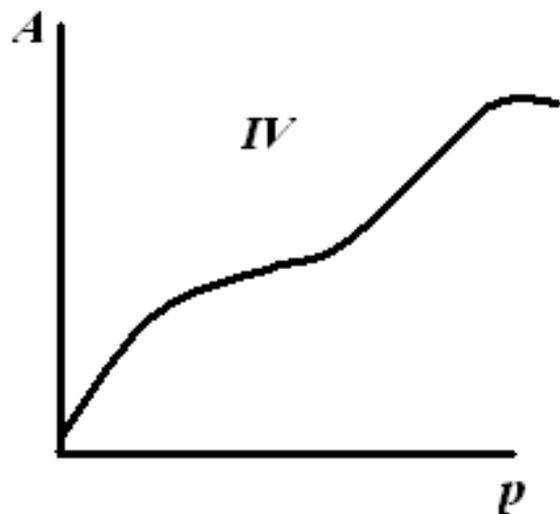
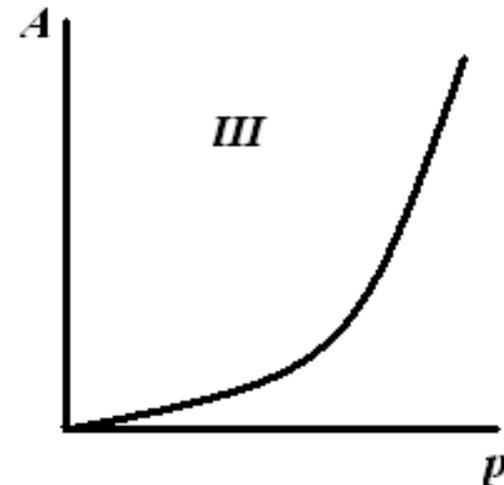
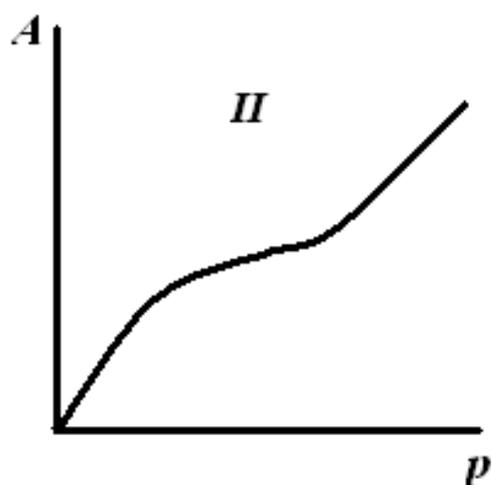
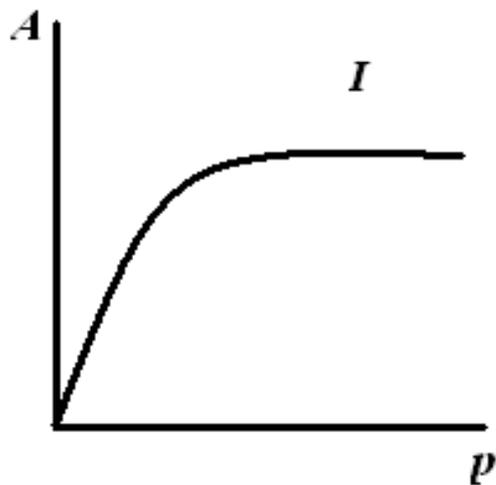
2. Точки характеристической кривой подставляем в уравнения при температуре T_2 получаем значения p_2 . Аналогично рассчитываем значение адсорбции A .

Недостатки теории Поляни:

- ❖ не дает аналитического выражения для изотермы адсорбции;
- ❖ позволяет вычислить адсорбцию любого адсорбата при любой температуре;
- ❖ пригодна для описания адсорбции на пористых адсорбентах, в порах которых происходит конденсация пара.

Теория БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллор; 1935- 1940 г).

В 1915-1917 гг. было получено более 30 адсорбентов, на которых получено, пять основных типов изотерм адсорбции.



Основные положения

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число энергетически равноценных активных центров.
2. Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой возможный активный центр для адсорбции молекулы следующего адсорбционного слоя (адсорбция многослойна).
3. Первый слой адсорбата образуется в результате действия физических сил между адсорбентом и адсорбатом, последующие в результате конденсации.
4. Все молекулы во втором и более далеких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.
5. Возможно построение последующих слоев при незаполненном первом.

По теории БЭТ адсорбированная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных комплексов – цепей молекул.



С.Брунауэр, П.Эммет и Е.Теллер вывели *уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ*.

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot p / p_s}{(1 - p / p_s)(1 + (C - 1) p / p_s)}$$

$$C = \frac{K}{K_L}; \quad K_L = \frac{a_{\text{жс}}}{a_{\text{пара}}} = \frac{1}{p_s}; \quad C = K \cdot p_s$$

Расчет параметров адсорбции по уравнению БЭТ

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot p/p_s}{(1 - p/p_s)(1 + (C - 1)p/p_s)}$$

$$\frac{A \cdot (1 - p/p_s)}{p/p_s} = \frac{A_{\infty} \cdot C}{1 + (C - 1)p/p_s}$$

Перевернем полученное уравнение:

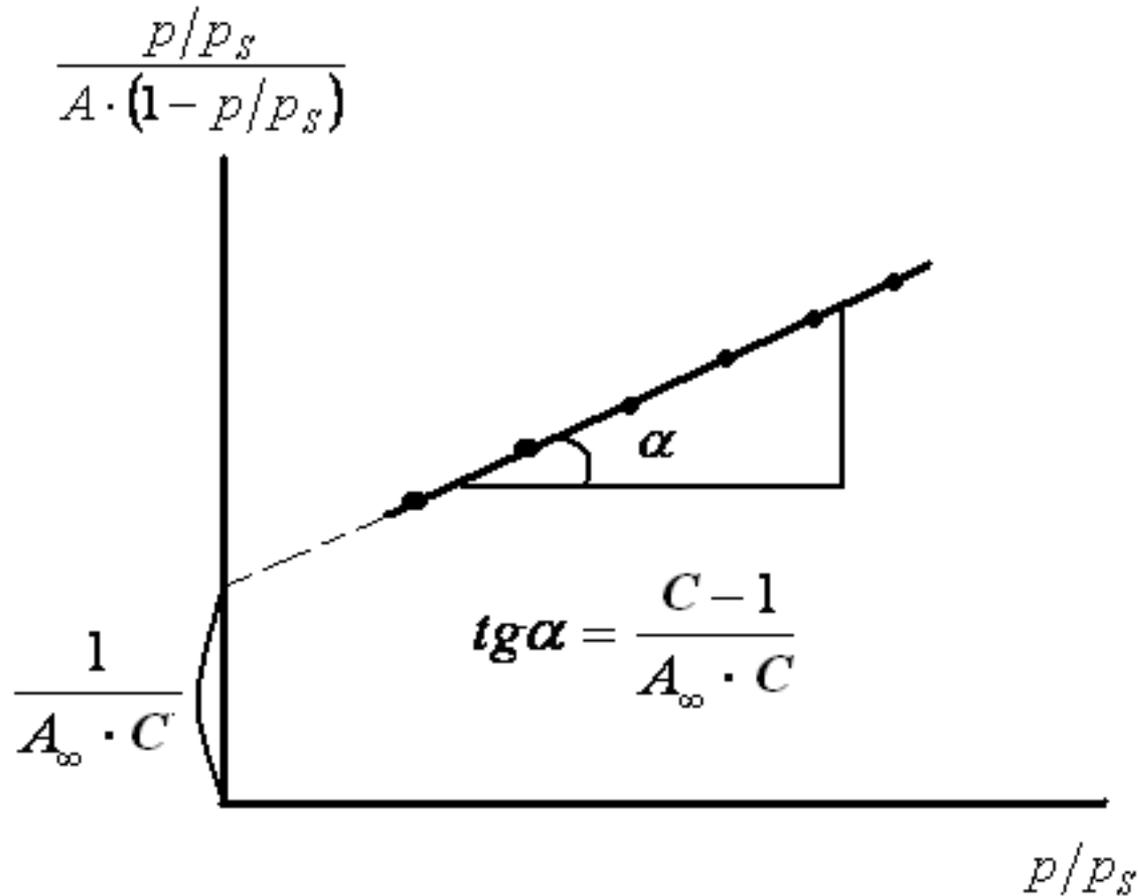
$$\frac{p/p_s}{A \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{1 + (C - 1)p/p_s}{A_{\infty} \cdot C}$$

Приведем к линейному виду:

$$\frac{p/p_s}{A(1 - p/p_s)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{(C - 1)}{A_{\infty} C} p/p_s$$

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{(C-1)}{A_\infty C} p/p_s$$

Строим график линейной формы уравнения БЭТ:



На тории БЭТ основан стандартный метод измерения удельной поверхности $S_{уд}$ адсорбентов, катализаторов, порошков и др.

По экспериментальным данным находят величину A_{∞} , затем рассчитывают удельную поверхность адсорбента:

$$S_{уд} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0$$

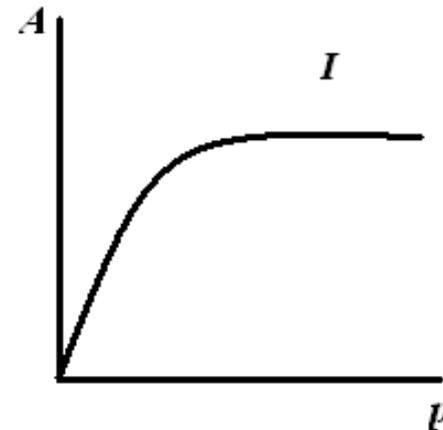
Применение уравнения БЭТ к описанию изотерм адсорбции различного вида

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot p/p_s}{(1 - p/p_s)(1 + (C - 1)p/p_s)} \quad \text{или} \quad A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot p/p_s}{(1 - p/p_s)(1 - p/p_s + C \cdot p/p_s)}$$

1. Область низких относительных давлений: $p/p_s \ll 1, C > 1$

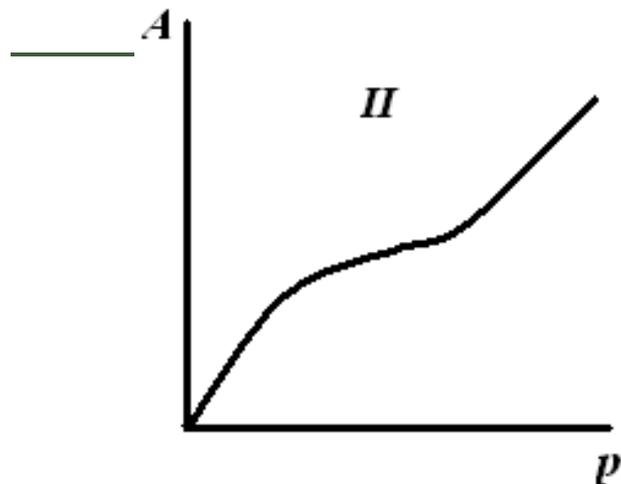
$$A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot p/p_s}{(1 + C \cdot p/p_s)} = \frac{A_{\infty} \cdot \frac{C}{p_s} p}{1 + \frac{C}{p_s} p} = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

В области малых относительных давлений уравнение БЭТ переходит в уравнение Лэнгмюра.



2. Область высоких относительных давлений: $p/p_s \gg 1$

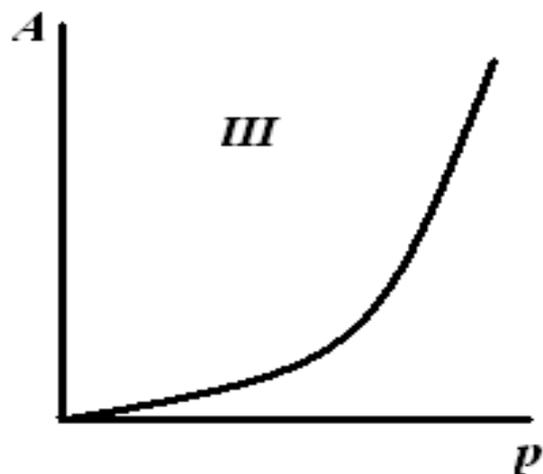
а) при $C > 1, K > K_L$



Изотерма адсорбции II типа:

энергия взаимодействия адсорбата и адсорбента больше, чем энергия взаимодействия между молекулами адсорбата.

б) при $C < 1, K < K_L$



Изотерма адсорбции III типа:

энергия взаимодействия между молекулами адсорбата больше, чем энергия взаимодействия между адсорбентом адсорбатом.

Наблюдается в случае адсорбции сильнополярного адсорбата на неполярном адсорбенте (адсорбция паров воды на активированном угле).

Ограничения теории БЭТ

1. Уравнение БЭТ хорошо выполняется при относительных давлениях:

$$0,05 < \frac{p}{p_s} < 0,3$$

❖ Если $p/p_s < 0,05$, то отклонения связаны с неоднородностью поверхности.

❖ Если $p/p_s > 0,3$, то отклонения связаны с боковыми взаимодействиями между молекулами адсорбата и капиллярной конденсацией.

2. Уравнение применимо для адсорбции паров, но не применимо для адсорбции газов (пар – жидкость конденсируется, газ – не конденсируется в жидкость).

3. Уравнение не описывает изотерму IV и V типов.

Адсорбция на границе раздела жидкость - газ



Особенность границы раздела :

- на границе раздела фаз нет активных центров, поверхность жидкости гладкая;
- молекулы адсорбата свободно перемещаются по поверхности адсорбента (жидкости).

В результате адсорбции на поверхности жидкости оказывается то вещество, которое в большей степени будет снижать ее поверхностное натяжение.

Адсорбция вещества на поверхности жидкости связана с величиной поверхностного натяжения **фундаментальным уравнением адсорбции Гиббса**.

$$-d\sigma = \sum_i \tilde{A}_i d\mu_i$$

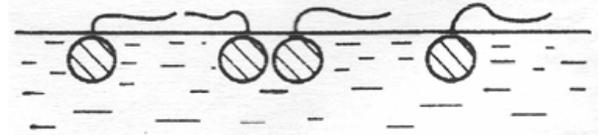
**Фундаментальное
адсорбционное уравнение Гиббса**

Уравнение теоретически применимо к любой границе раздела фаз, но в основном используется для границ раздела: *г-ж* и *ж-ж*, т.к. поверхностное натяжение для этих границ раздела легко определяется из опыта.

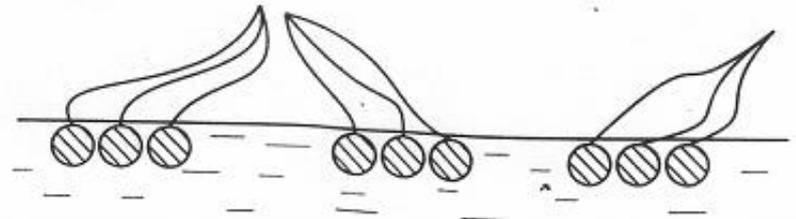
Строение адсорбционного слоя на границе раствор - газ

В следствие своего дифильного строения молекулы ПАВ располагаются в поверхностном слое определенным образом:

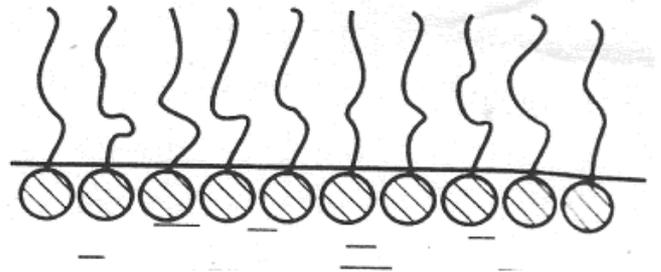
$C_{\text{ПАВ}}$ мала – псевдогазовые пленки



$C_{\text{ПАВ}}$ средняя - крупные конденсированные кластеры «острова» - псевдожидкие пленки.



$C_{\text{ПАВ}}$ велика (Γ_{∞}) - «молекулярный частокол Ленгмюра» из вертикально расположенных молекул.



Применение пленок

- гашение волн (в древности);
- предотвращение высыхания водных бассейнов (озер), при этом скорость испарения воды уменьшается на 60-90% (США озеро Онтарио₃₃ покрыто гексадеканолом).

Адсорбция на границе твёрдое тело - раствор



Особенности адсорбции из растворов

1. Одновременно могут протекать два параллельных процесса:
 - ❖ адсорбция молекул растворенного вещества;
 - ❖ адсорбция молекул растворителя.
2. Адсорбироваться будет то вещество, которое в большей степени будет снижать поверхностное натяжение адсорбента.

Различают:

- ❖ молекулярную адсорбцию;
- ❖ ионную адсорбцию;
- ❖ ионообменную адсорбцию.

Молекулярная адсорбция

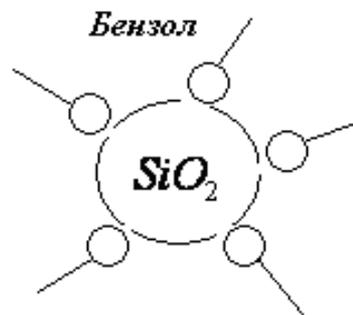
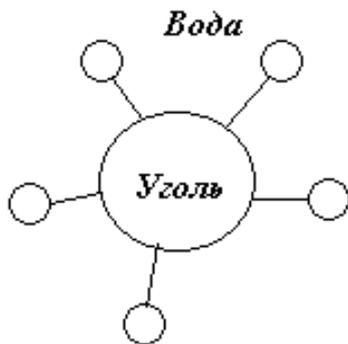
Молекулярная адсорбция – адсорбция на поверхности адсорбента молекул неэлектролитов.

Правило уравнивания полярностей Ребиндера: вещество *B* будет адсорбироваться на границе раздела фаз *A/C*, если оно будет уравнивать полярности этих фаз: $\epsilon_A > \epsilon_B > \epsilon_C$ или $\epsilon_A < \epsilon_B < \epsilon_C$

Адсорбат должен занимать промежуточное значение по полярности между полярностью адсорбента и полярностью растворителя.

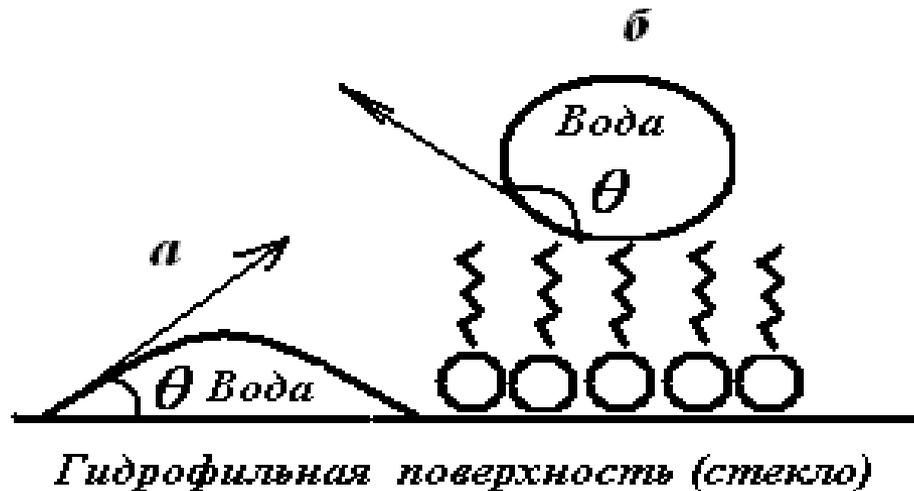
Влияние природы растворителя на адсорбцию (правило Шилова): чем лучше растворяется адсорбтив в растворителе, тем он хуже адсорбируется поверхностью твердого адсорбента.

Малополярные адсорбенты (уголь) лучше адсорбируют неполярные органические соединения. Полярные адсорбтивы лучше адсорбируются на поверхности ионных кристаллов, оксидов.



Инверсия смачивания

Инверсия смачивания – качественное изменение смачивания за счет адсорбции ПАВ на твердой поверхности.



Применение молекулярной адсорбции:

- ❖ хроматография – разделение многокомпонентных смесей,
- ❖ очистка жидкостей, питьевой воды,
- ❖ извлечение ценных примесей,
- ❖ медицина (отравление ядами, токсинами).

Ионная адсорбция

Ионная адсорбция – адсорбция сильных электролитов из водных растворов, обусловленная химическими и электростатическими силами.

Ионы избирательно адсорбируются на поверхностях, состоящих из ионов или полярных молекул.

Правило избирательной адсорбции Пескова – Фаянса

На твердой поверхности адсорбента в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- ❖ входят в состав кристаллической решетки адсорбента;
- ❖ способны дестраивать кристаллическую решетку адсорбента;
- ❖ изоморфны с ионами адсорбента.

Влияние природы ионов на их адсорбционную способность

Ионы адсорбируются тем лучше:

- ❖ чем больше заряд иона;
- ❖ чем больше радиус иона;
- ❖ чем больше поляризуемость иона.

Ионообменная адсорбция. Ионный обмен

Ионообменная адсорбция - процесс обмена ионов между раствором и ионообменником (сорбентом).

Ионообменники (иониты) – высокомолекулярные полиэлектролиты, состоящие из синтетического нерастворимого каркаса с привитыми функциональными группами кислотного ($-SO_3H$, $-COOH$, и др.) и основного ($=NH$, $-NH_2$ и др.) характера.

Особенности ионообменная адсорбции

- ❖ специфична, каждый адсорбент (ионит) обменивается определенными типами ионов;
- ❖ не всегда обратима;
- ❖ протекает более медленно, чем молекулярная адсорбция;
- ❖ часто меняется рН среды.