

АДСОРБЦИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

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

К явлениям, происходящим вследствие стремления к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения, относится **адсорбция**.

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

В поверхностный слой переходит тот компонент, который сильнее уменьшает поверхностное или межфазное натяжение.

Адсорбция:

- стремление поверхностной энергии к уменьшению
- результат химического взаимодействия компонента с поверхностью вещества (**хемосорбция**), поверхностная энергия может даже возрасти на фоне уменьшения энергии всей системы.

Более плотную фазу (фазу, определяющую форму поверхности) называют **адсорбентом**.

Вещество, которое перераспределяется и поэтому обычно находится в газообразной или жидкой фазе, называется **адсорбатом**.

Адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента.

Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объемную фазу - **десорбция**.

В зависимости от агрегатного состояния смежных фаз, различают:

- адсорбцию газов на твердых адсорбентах
- адсорбцию растворенных веществ на границах твердое тело — жидкость и жидкость — жидкость
- адсорбцию на границе жидкий раствор — газ.

Количественное описание адсорбции

Две величины:

1. Количество или масса адсорбата, т. е. числом молей или граммов, приходящимся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента; обозначение **A** (метод слоя конечной толщины)
2. Избыток вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в таком же объеме фазы, к единице площади поверхности или единице массы адсорбента. *Гиббсовская адсорбция* - **Г** (метод избыточных величин Гиббса)

Отличия абсорбции:

- адсорбция происходит на поверхности конденсированной фазы, а **абсорбция** – в ее объеме.

Примеры **абсорбции** – растворение CO_2 в воде или H_2 в непористом металлическом палладии.

Термин **абсорбция** – синоним термину растворение, но включает растворение как в жидкой, так и твердой фазе. Абсорбция, как и адсорбция, может быть **физической или химической**.

В некоторых ситуациях различия неуловимо малы или механизм поглощения не ясен, в таких случаях используют более общий термин **сорбция**, как синоним термина **поглощение** без указания детального механизма.

Термины IUPAC:

адсорбент - твердое вещество, на котором происходит адсорбция

адсорбат - уже адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объеме пор адсорбента;

адсорбтив - вещество, способное адсорбироваться, но еще не адсорбированное.

Допускается: **сорбент, сорбат, сорбтив.**

Адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат

Физическая и химическая адсорбция

два предельных случая адсорбции: адсорбция химическую или **хемосорбция** и адсорбция физическую или **физадсорбция**

Типичная **хемосорбция** – это химическая реакция между адсорбатом и поверхностными атомами или группами атомов адсорбента, при которой молекула адсорбата отдает или получает от поверхности электрон (гомолитические реакции) или электронную пару (гетеролитические реакции), при этом во многих случаях диссоциируя на отдельные атомы или радикалы.

В результате хемосорбированные молекулы обычно теряют свою индивидуальность и могут десорбироваться только в виде продуктов реакции.

типичная хемосорбция – это химическое взаимодействие с образованием поверхностных химических соединений.

Типичная **физадсорбция** осуществляется за счет сил межмолекулярного взаимодействия, которые не связаны с переносом или обобществлением электронов.

При **физадсорбции** молекулы адсорбата сохраняют индивидуальность, десорбируются в том же виде, обычно не способны к изотопному обмену, поэтому **физадсорбцию** часто называют **молекулярной адсорбцией**

Критерии различия физадсорбции и хемосорбции

1. Теплоты адсорбции

Теплоты хемосорбции по порядку величин близки теплотам химических реакций и обычно превышают 80–100 кДж/моль.

Теплоты физадсорбции обычно близки теплотам конденсации адсорбтивов в жидкость и часто находятся в пределах 10-50 кДж/моль.

2. Зависимость адсорбции от температуры

Физадсорбция обычно происходит при сравнительно низких температурах, а повышение температуры, как правило, снижает величины адсорбции.

Для **хемосорбции** характерны более высокие температуры и более сложная зависимость величин адсорбции от температуры.

Равновесные величины **хемосорбции** с ростом температуры, как и при **физадсорбции**, снижаются.

Физадсорбцию и **хемосорбцию** иногда различают как процессы, происходящие, соответственно, при относительно низких и высоких температурах (не строго!).

3. Специфичность адсорбции

Хемосорбция практически всегда специфична, а **физадсорбция** может быть полностью неспецифична лишь при соответствующем подборе адсорбента и адсорбтива (определение Суд)

4. Форма изотерм адсорбции (т.е. зависимостей величин адсорбции от давления паров адсорбтива при постоянной температуре)

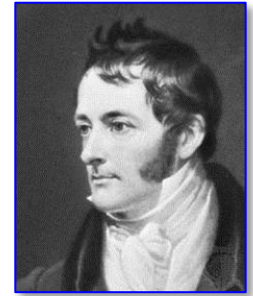
Хемосорбция обычно завершается монослойным заполнением и имеет в таких случаях форму ленгмюровских изотерм или изотерм I типа, для **физадсорбции** характерен более богатый ассортимент форм изотерм

Динамический характер адсорбции

Расположенные на поверхности атомы конденсированной фазы находятся под воздействием силового поля, обусловленного взаимодействием с объемом собственной фазы, и создают внешнее силовое поле, приводящее к адсорбции.

Оба силовых поля взаимосвязаны и в ходе адсорбции могут **согласованно** изменяться, приводя к согласованным структурным изменениям по обе стороны от поверхности раздела сопредельных фаз:

1. Изменения структуры конденсированной фазы
2. “Бомбардировка” поверхности адсорбента
3. Среднее время “жизни” молекулы в адсорбированном состоянии $\tau = 10^{-13} \exp(Q_d / RT)$
4. Поверхностная миграция. Диффузия адсорбированной молекулы (*нелокализованная, локализованная*)



Изотерма Генри

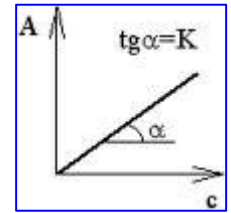
Простейшее уравнение изотермы адсорбции:

$$\Gamma = n \chi (\tau_0 e^{Q/RT}) = K_r P$$

- уравнение называется **законом Генри**, а константа **K_r** - **константой Генри**. Отметим, что формально эту константу можно рассматривать как константу термодинамического равновесия $K = \Gamma/P$ (особенность которой в том, что она является смешанной, т.к. содержит давление P и величину Γ - эквивалент концентрации)

Это уравнение - предельная форма всех теоретических изотерм адсорбции при $P \rightarrow 0$ и основа стандартизации термодинамических функций, характеризующих адсорбцию

$$\Gamma = K_r P$$



но этот закон строго выполняется только при малых давлениях и малых степенях заполнения (покрытия) поверхности.

При этом степень заполнения поверхности обычно определяется как $\theta = \Gamma / \Gamma_{\max}$, где Γ_{\max} - предельное содержание молекул на единице поверхности в заполненном монослое.

Γ_{\max} с размерностью мкМоль/м² поверхности адсорбента выражается как

$$\Gamma_{\max} = 1,66 / \omega$$

где ω с размерностью нм² - площадка, приходящаяся на одну молекулу в заполненном монослое.

Величина ω для азота 0,162 нм², для более специфично адсорбирующихся паров воды ~ 0.10-0.20 нм² и т.д.

$$d\gamma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0$$

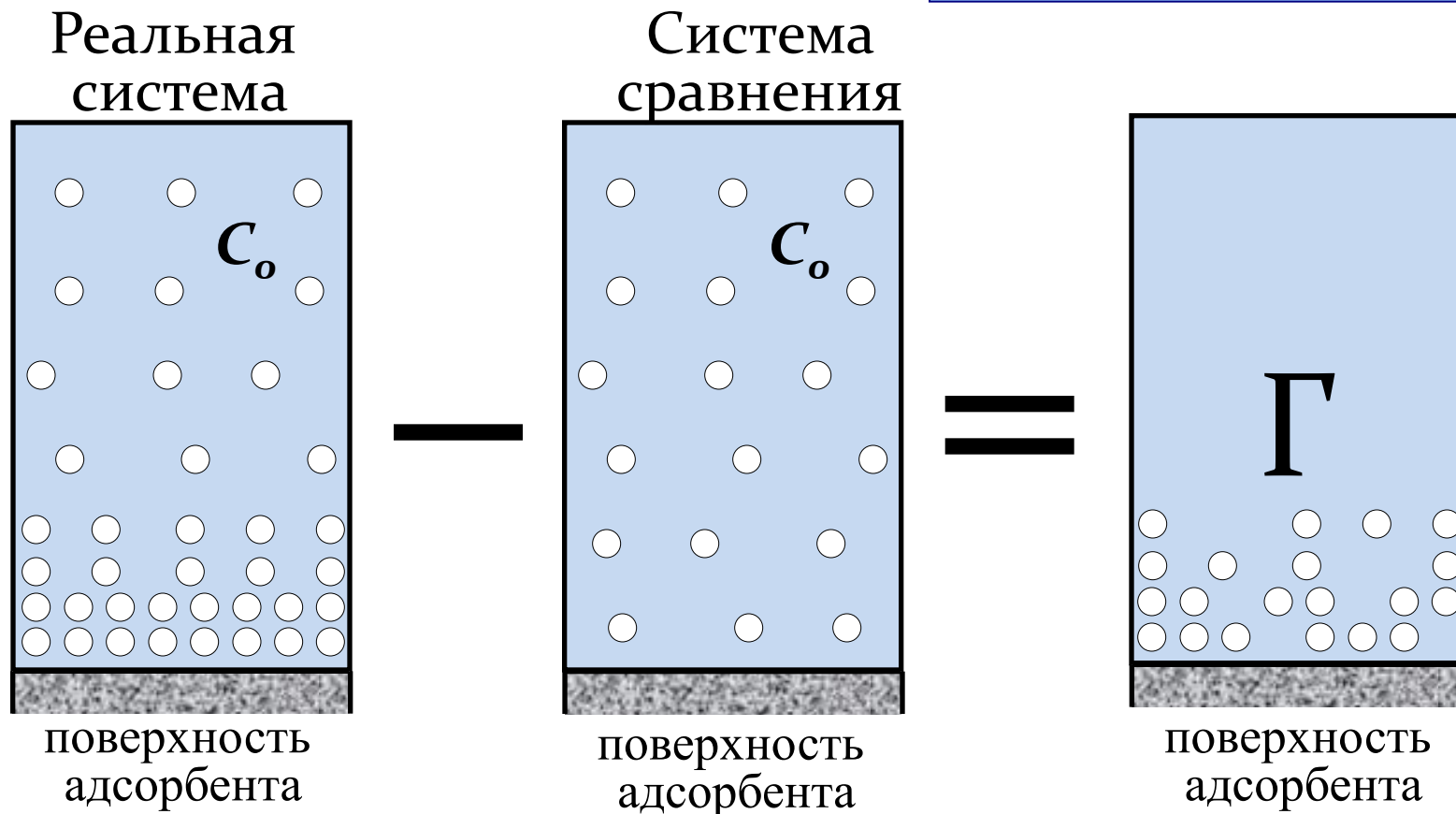
γ – поверхностное натяжение

μ – химический потенциал

Γ – избыточная адсорбция на 1 м² поверхности

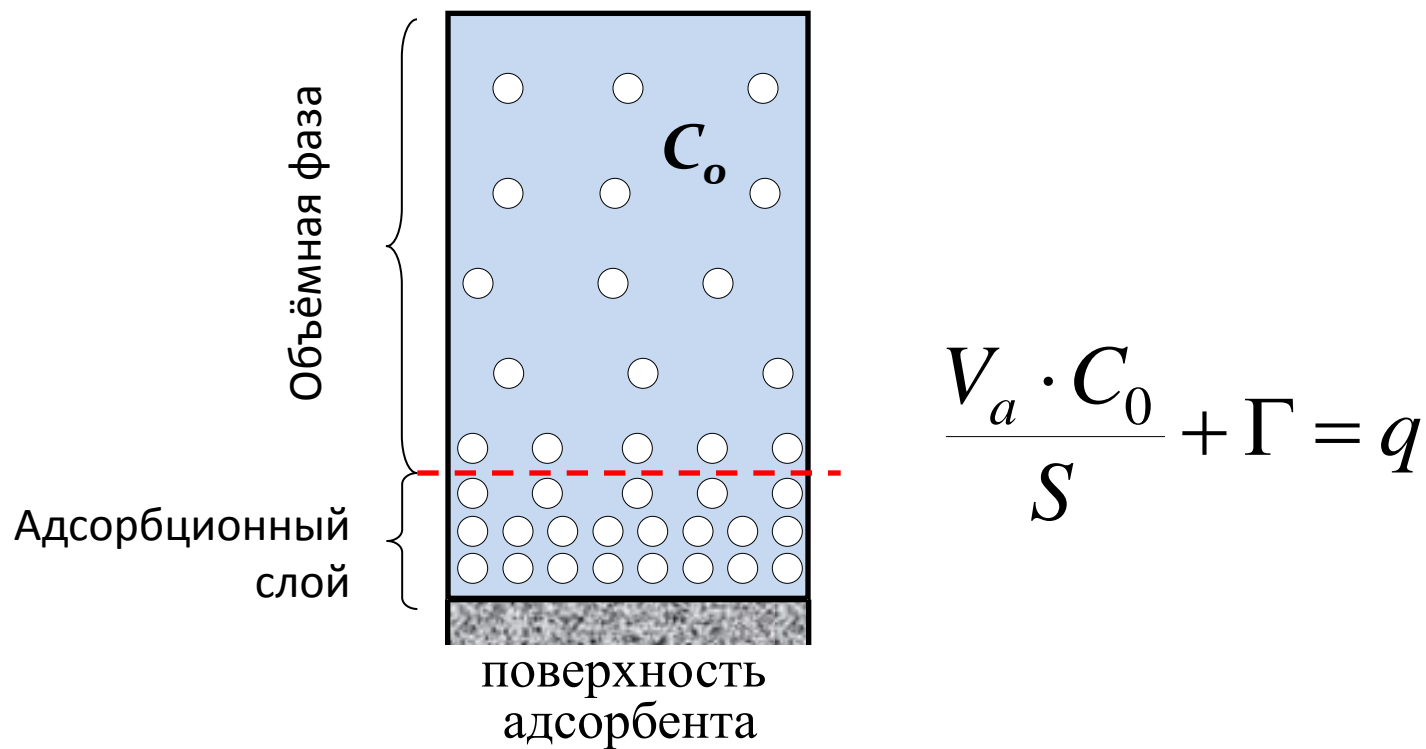
Избыточная адсорбция

$$\Gamma_i = \frac{V(c_{0,i} - c_i)}{m_s S_{уд}}$$



$S_{уд}$ – удельная поверхность
 m_s – масса адсорбента

Абсолютное содержание в слое конечной толщины

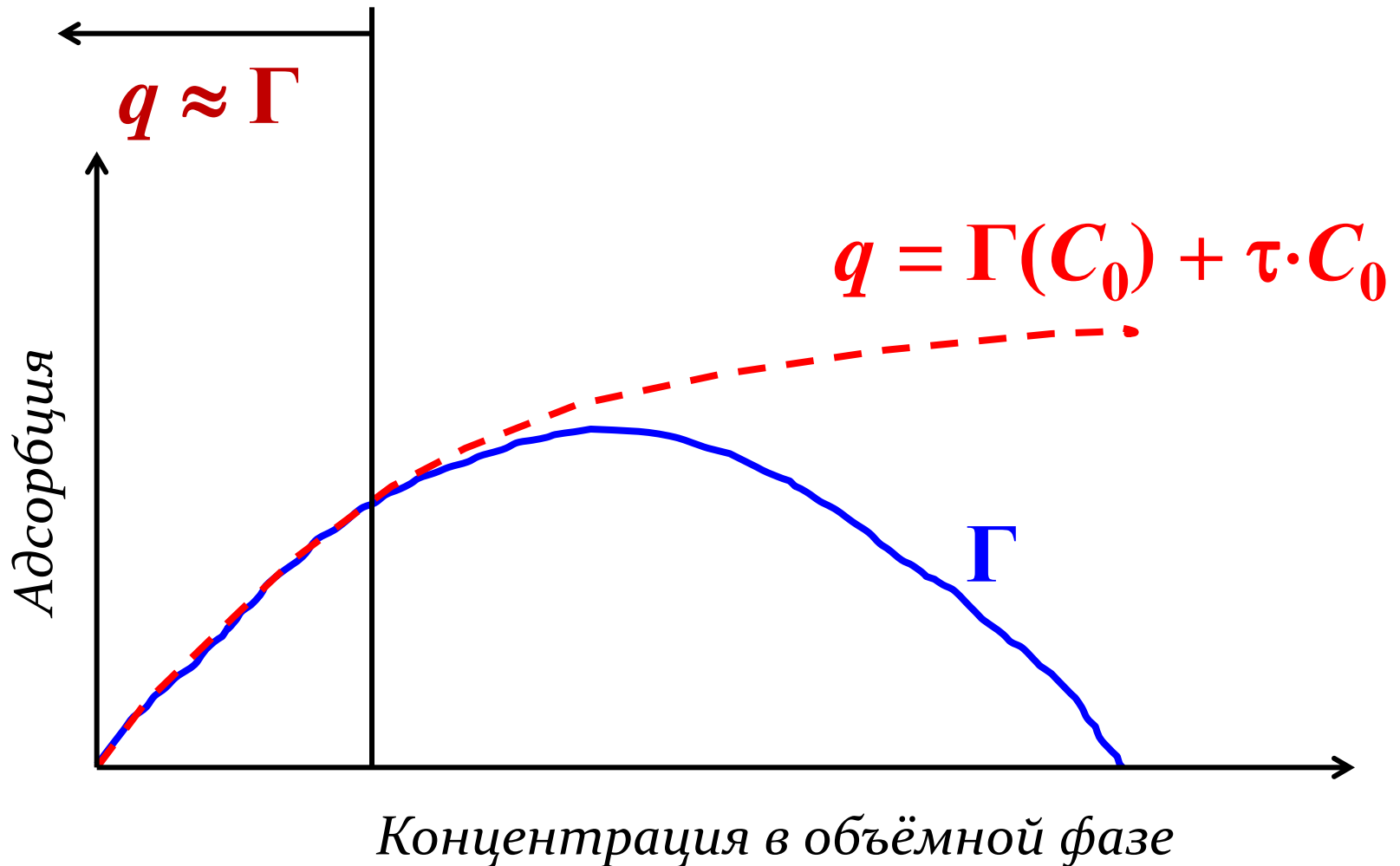


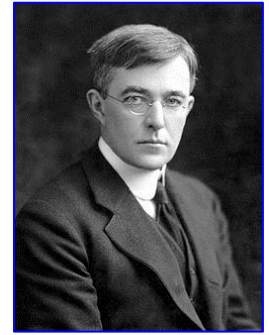
V_0 – объём ад.слоя

S – площадь поверхности

Γ – экспериментально определяемая величина

q – модельная величина





Изотерма адсорбции Ленгмюра

- уравнение изотермы, описывающее ситуации при больших покрытиях.

Предложено в 1916 г. выдающимся американским ученым Ирвингом Ленгмюром (1881-1957), лауреатом Нобелевской премии 1932 г.

По смыслу вывода, это уравнение *локализованной мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности, полученное без учета взаимодействия адсорбат - адсорбат.*

Для вывода этого уравнения рассмотрим квазихимическую реакцию между молекулой адсорбата **M** и активным центром **Z** на поверхности адсорбента:





где $[MZ]$ - локализованный адсорбционный комплекс

Если пренебречь взаимодействием адсорбат - адсорбат и влиянием образовавшихся адсорбционных комплексов на соседние активные центры и полагать, что число свободных центров на поверхности составляет долю $(1-\theta)$ от общего числа центров, а число занятых центров - долю θ , то константа равновесия этой реакции:

$$K = \theta / P(1-\theta)$$

Следовательно:

$$\theta = KP / (1 + KP) = \Gamma / \Gamma_{\max}$$

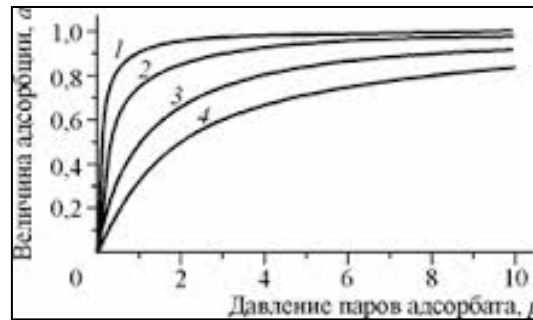
или $\Gamma = \Gamma_{\max} KP / [1 + KP]$

Чаще это уравнение записывают в форме:

$$a = a_0 KP / (1 + KP)$$

где a и a_0 -соответствующие величины адсорбции уже с произвольной (но одинаковой) размерностью.

Изотерма Ленгмюра имеет вид кривой с насыщением, где в области больших давлений при $KP \gg 1$ величина $a = a_0$, что соответствует заполнению монослоя. В области малых давлений при $KP \rightarrow 0$ уравнение Ленгмюра сводится к уравнению Генри:



1-4 – изотермы адсорбции Ленгмюра с убывающими значениями константы равновесия K

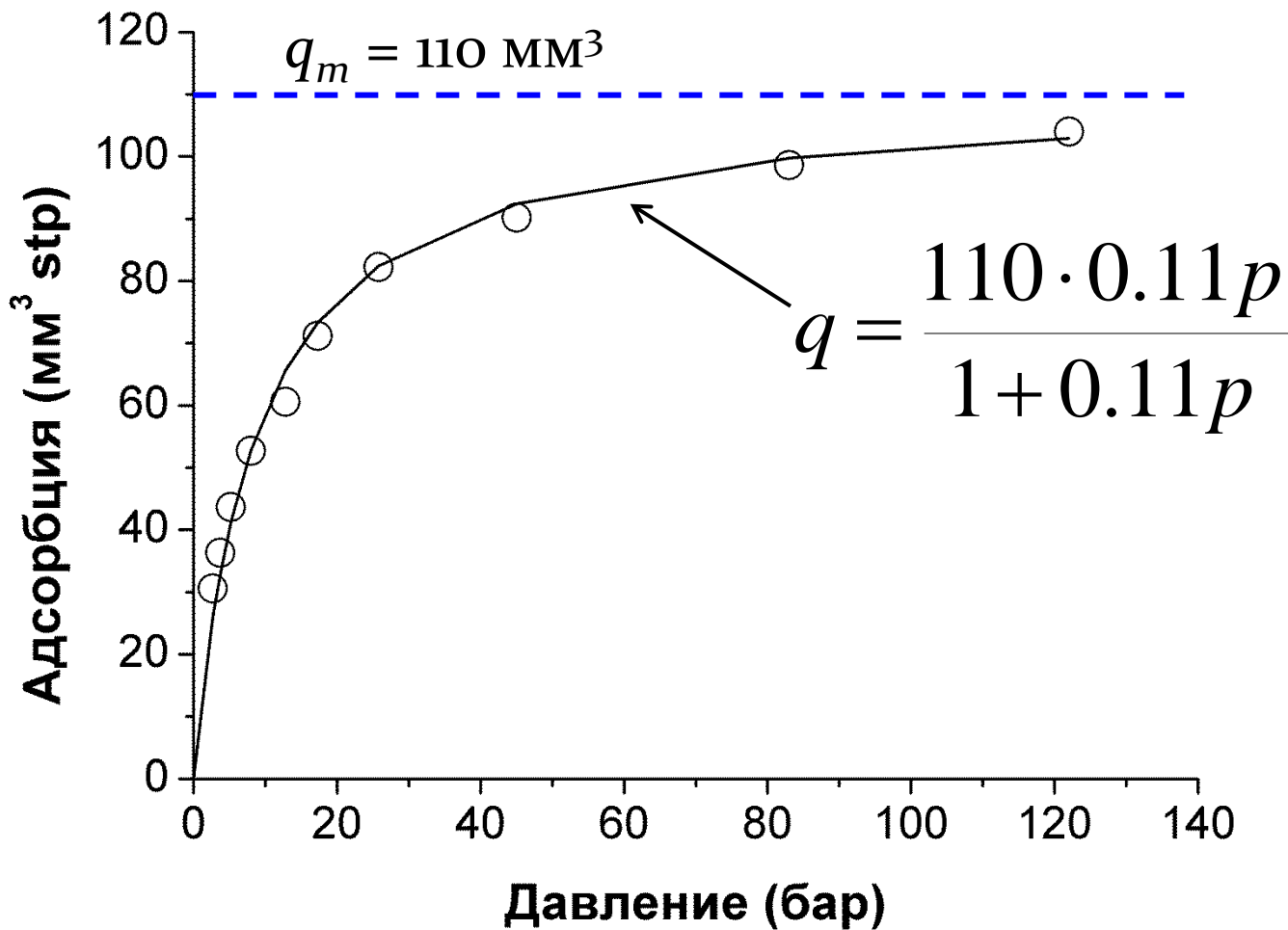
Уравнение Ленгмюра широко используется на практике. Для расчета значений a_0 и константы равновесия K оно записывается в линейном виде как

$$P/a = 1/(a_0 K) + (1/a) P \quad \text{или}$$

$$a/P = K a_0 - K a \quad \text{или}$$

$$1/a = 1/a_0 + (1/a_0 K) (1/P)$$

Адсорбция CH_4 на слюде при 90К
(*I. Langmuir, 1918*)



Уравнение Ленгмюра для хемосорбции, сопровождающейся диссоциацией молекул на два фрагмента, каждый из которых занимает один отдельный центр, записывается:

$$\theta = (KP)^{1/2} / [1 + (KP)^{1/2}]$$

Другие уравнения мономолекулярной локализованной адсорбции

Уравнение Ленгмюра и его модификации описывают локализованную мономолекулярную адсорбцию на однородной поверхности, которая не осложнена взаимодействием адсорбированных компонентов между собой. При наличии такого взаимодействия и тех же прочих условиях используется уравнение Фаулера-Гугенгейма:

$$P = [\theta/K(1-\theta)] \exp[-K_1\theta/RT]$$

где первый член в квадратных скобках - запись уравнения Ленгмюра, а константа K_1 в экспоненте характеризует межмолекулярное взаимодействие адсорбат - адсорбат в монослое (в свою очередь, константа K - аналог константы Генри и характеризует взаимодействие адсорбат - адсорбент).

Среди других уравнений изотерм локализованной адсорбции на однородной поверхности, учитывающих взаимодействие адсорбат- адсорбат **уравнение, которое предложено А.В. Киселевым** в форме

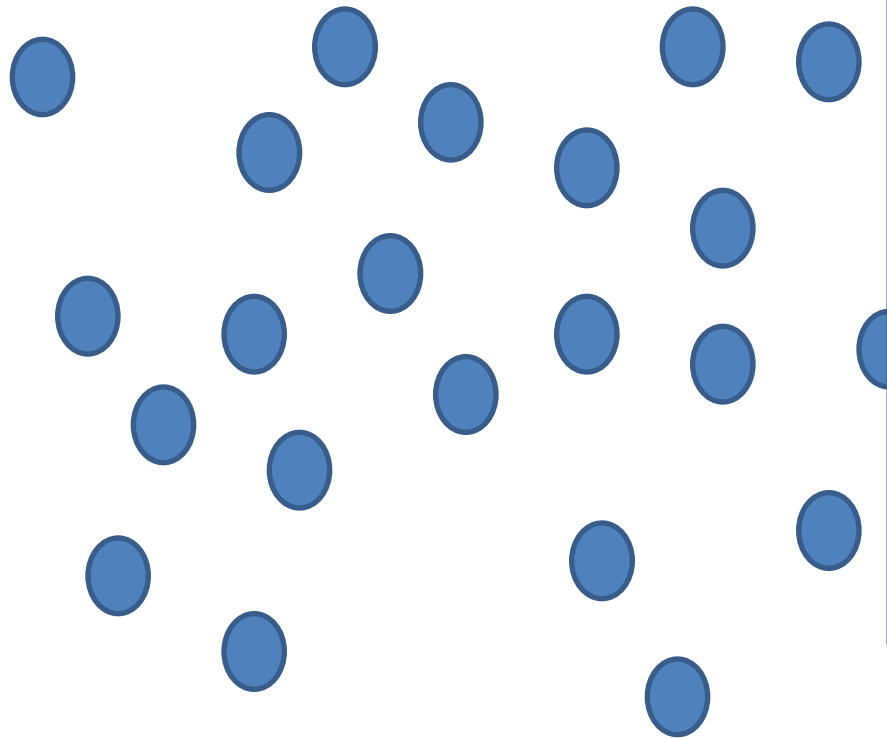
$$P = \theta / K(1-\theta)(1+ K_1 \theta)$$

с тем же смыслом констант, что и в уравнении **уравнение Фаулера-Гугенгейма**.

Дальнодействие сил при физической адсорбции обуславливает образование нескольких слоев адсорбированных молекул. Заполнение второго слоя маловероятно до тех пор, пока на поверхности находятся только отдельные изолированные молекулы, т.к. силы взаимодействия между единичной адсорбированной молекулой и ударяющейся о нее молекулой обычно малы по сравнению с силами на поверхности адсорбента, где в взаимодействии одновременно участвует большое число молекул.

Но по мере увеличения поверхностной концентрации адсорбата возрастает вероятность одновременного взаимодействия ударяющейся молекулы адсорбтива с 3, 4 и более адсорбированными ранее молекулами. “Время жизни” τ возрастает до значений, при которых на отдельных участках поверхности может начинаться ***полимолекулярная адсорбция.***

Модель полимолекулярной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера



$$q = \frac{q_m C p_r}{[1 - p_r] \cdot [1 - p_r + C p_r]}$$

$$p_r = \frac{p}{p_o} \quad C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

p_o – давление насыщенного пара

E_1 – энергия адсорбции в 1-ом слое

E_L – энергия конденсации