

Лекция № 2. Адсорбция

Основные вопросы:

Характеристика сорбционных явлений.

Адсорбция на границе "раствор-пар". Правило Дюкло - Траубе. Адсорбция на границе "твердое тело - газ". Теории адсорбции. Адсорбция на границе "твердое тело - раствор". Адсорбция из растворов электролитов.

На границе конденсированной фазы с газом поверхностное натяжение всегда положительно, т.к. частицы конденсированной фазы взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами газа. Согласно принципу минимума свободной энергии, конденсированная фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию. Это может быть результатом либо уменьшения площади поверхности фазы (именно поэтому капля жидкости в невесомости принимает форму сферы), либо уменьшения поверхностного натяжения при появлении на поверхности раздела фаз новых частиц – молекул газа либо растворенного вещества.

Характеристика сорбционных явлений.

Процесс самопроизвольного концентрирования вещества на поверхности твердого тела или жидкости называется **сорбцией**.

Поглощающее вещество – **сорбент**.

Поглощаемое вещество – **сорбтив** или **сорбат**.

Процесс, обратный сорбции называется **десорбцией**.

Сорбция подразделяется на:

- адсорбцию – вещество поглощается на поверхности тел
- абсорбцию – вещество поглощается всем объемом тела

Сорбция подразделяется на физическую и химическую (хемосорбция). Она может быть и абсорбционной и адсорбционной.

Между физической сорбцией (силы межмолекулярного взаимодействия) и хемосорбцией (химическое взаимодействие) нет четкой границы.

Абсорбция – это сорбция за счет проникновения в-ва в массу сорбента. По существу это можно представить как процесс растворения одного вещества (абсорбтива) в другом (абсорбенте).

Хемосорбция – глубокое взаимодействие поглощаемого вещества и поглотителя с образованием хим. соединения.

Капиллярная конденсация – это процесс конденсации парообразных сорбтивов в порах твердого сорбента. Зависит от температуры, упругости пара, диаметра капилляров, смачиваемости поверхности твердого сорбента сорбтивом в жидком состоянии.

Наибольшее значение из всех перечисленных выше процессов имеет процесс адсорбции.

Адсорбция – процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества из поверхности раздела двух фаз. Вещество на поверхности которого изменяется концентрация в-ва – адсорбент. Вещество поглощаемое – адсорбтив или адсорбат. Количество молей поглощенного вещества 1 см² поверхности адсорбента наз. **удельной адсорбцией**. Поверхность адсорбента вследствие трудности измерения заменяют и выражают адсорбцию в молях на 1 г адсорбента.

$$A = \frac{x}{m} \quad x - \text{кол-во молей адсорбента}$$

m – вес адсорбента

Связь между этими величинами $A = \Gamma * S_0$



10

Адсорбция на границе раствор – пар

В жидких растворах поверхностное натяжение σ является функцией от концентрации растворенного вещества.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества, называется изотермой поверхностного натяжения.

Существует три возможных варианта изотермы поверхностного натяжения (рис.1).

- Вещества, добавление которых к растворителю уменьшает поверхностное натяжение, называют **поверхностно-активными (ПАВ)**. Молекулы этого вещества будут накапливаться в поверхностном слое растворителя, концентрация его в этом слое станет значительно выше, чем в остальном объеме растворителя. Возникшая разность концентраций вызовет диффузию, направленную из поверхностного слоя внутрь жидкости. Установится подвижное

адсорбционное равновесие между растворенным веществом в поверхностном слое и в остальном объеме жидкости. В результате возникнет явление положительной адсорбции. Чем сильнее вещество понижает поверхностное натяжение, тем больше оно будет накапливаться в поверхностном слое.

- Пределом положительной адсорбции служит полное насыщение поверхностного слоя адсорбируемым веществом. Положительно адсорбирующиеся вещества, т.е. вещества понижающие поверхностное натяжение жидкостей наз. поверхностно – активными веществами.
- Вещества, добавление которых увеличивает поверхностное натяжение – поверхностно-инактивными (ПИВ). В этом случае вещество будет вытесняться из поверхностного слоя внутрь растворителя. Концентрация растворенного вещества в поверхностном слое будет уменьшаться. Возникает явление отрицательной адсорбции. Пределом отрицательной адсорбции является полное вытеснение адсорбтива из поверхностного слоя внутрь адсорбента. В результате разности концентраций здесь возникает диффузия, направленная в поверхностный слой. Поверхностно-инактивные вещества называют отрицательно адсорбирующимися. К ним относятся неорганические соли, углеводы и другие вещества, обычно имеющие хорошую растворимость в данном растворителе.
- Вещества, добавление которых не меняет поверхностное натяжение – **поверхностно-неактивными (ПНВ)**. Молекулы вещества в этом случае равномерно распределяются по всему объему растворителя, включая поверхностный слой. Явление адсорбции в этом случае отсутствует. Например, сахар. График имеет вид прямой линии.

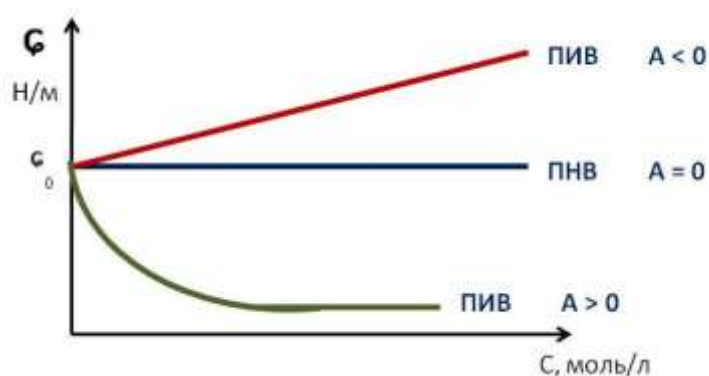


Рис.1. Изотерма поверхностного натяжения

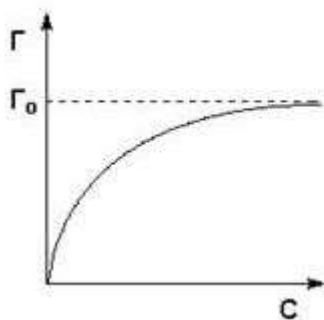


рис.2. Изотерма адсорбции

Во всех случаях изменения концентрации частиц в поверхностном слое жидкости распределение растворяемого вещества в жидкости происходит так, чтобы достигалось максимальное уменьшение поверхностного натяжения. Это было установлено Гиббсом. Он же предложил уравнение, определяющее величину адсорбции Γ в 1 см^2 поверхностного слоя, имеющего толщину примерно в одну молекулу, по сравнению с содержанием этого вещества в таком же объеме внутри жидкости.

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(C_2 - C_1)}, \text{ где}$$

$\Delta\sigma$ – изменение поверхностного натяжения,
соответствующее изменению
концентрации ΔC

$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ наз. поверхностной активностью.

Способность растворенного вещества изменять поверхностное натяжение называется **поверхностной активностью (g)**

Мера поверхностной активности:

$\Delta\sigma$ - изменение поверхностного натяжения,

$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

ΔC – изменение концентрации,

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{р-ля}}, \text{ Дж/м}^2$$

$$\Delta C = C_{\text{р-ра}} - C_{\text{р-ля}}, \text{ моль/дм}^3.$$

1. Для ПАВ

$\sigma_{\text{раствора}} < \sigma_{\text{растворителя}}; g > 0.$

ПАВ: *спирты, органические кислоты, сложные эфиры, белки, липиды, мыла.*

2. Для ПИВ:

$\sigma_{\text{раствора}} > \sigma_{\text{растворителя}}; g < 0.$

3. Для ПНВ:

$\sigma_{\text{раствора}} = \sigma_{\text{растворителя}}; g = 0.$

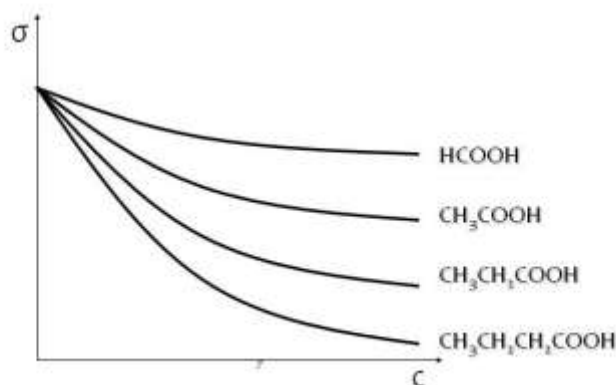
ПНВ: *сахароза.*

Правило Дюкло – Траубе

С ростом концентрации поверхностная активность ПАВ уменьшается. Поэтому поверхностную активность вещества обычно определяют при бесконечно малой концентрации раствора; в этом случае её величина, обозначаемая g_0 , зависит только от природы ПАВ и растворителя. Для гомологических рядов ПАВ справедливо следующее эмпирическое правило:

Правило Дюкло-Траубе:

При удлинении цепи на группу $-\text{CH}_2-$ в гомологическом ряду способность к адсорбции возрастает в 3,2 раза.



13

Для водных растворов жирных кислот зависимость поверхностного натяжения от концентрации описывается эмпирическим уравнением Шишковского:

$$\Delta\sigma = b \ln\left(\frac{C}{K} + 1\right)$$

Здесь b и K – эмпирические постоянные, причём значение b одинаково для всего гомологического ряда, а величина K увеличивается для каждого последующего члена ряда в 3 – 3,5 раза.

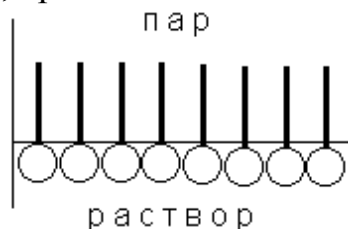


Рис.3. Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

Молекулы большинства ПАВ обладают дифильным строением. Это значит, что они содержат одновременно полярную группу и неполярный углеводородный радикал. Расположение таких молекул в поверхностном слое энергетически наиболее выгодно при условии ориентации молекул полярной группой к

полярной фазе (полярной жидкости), а неполярной – к неполярной фазе (газу или неполярной жидкости). При малой концентрации раствора тепловое движение нарушает ориентацию молекул ПАВ; при повышении концентрации происходит насыщение адсорбционного слоя и на поверхности раздела фаз образуется слой "вертикально" ориентированных молекул ПАВ (рис. 3). Образование такого мономолекулярного слоя соответствует минимальной величине поверхностного натяжения раствора ПАВ и максимальному значению адсорбции Γ (рис. 1-2); при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение и адсорбция не изменяются.

Адсорбция на границе твердое тело – газ

Здесь возможны физическая и химическая адсорбции.

Физическая адсорбция возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10 – 80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; и, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Повышение температуры способствует её протеканию. Примером химической адсорбции является адсорбция кислорода на вольфраме или серебре при высоких температурах.

Четкой границы между явлениями физической и химической адсорбции нет. Существуют промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается слабо и лишь небольшая часть – прочно. Например, кислород на металлах или водород на никеле при низких температурах адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция. При повышении температуры увеличение химической адсорбции с некоторой температуры начинает перекрывать падение физической адсорбции, поэтому температурная зависимость адсорбции в этом случае имеет четко выраженный минимум (рис. 4).

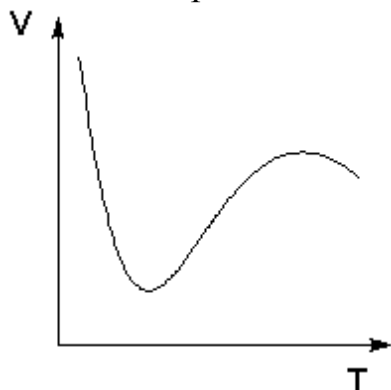


Рис. 4 Зависимость объема адсорбированного никелем водорода от температуры

При постоянной температуре количество адсорбированного вещества зависит только от равновесных давления либо концентрации адсорбата.

Теории адсорбции

Предпринимались неоднократные попытки математического описания изотермы адсорбции, однако единой теории и уравнения адсорбции до сих пор не разработано.

Мономолекулярная теория Ленгмюра



Американский химик
Ирвинг Ленгмюр

1914год

адсорбция газов на твердых адсорбентах

Основные положения:

1) Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.

2) Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента, характеризующиеся наличием т.н. свободных валентностей. Активные центры считаются независимыми (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других), и тождественными.

3) Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.

4) Процесс адсорбции является обратимым и равновесным – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, а

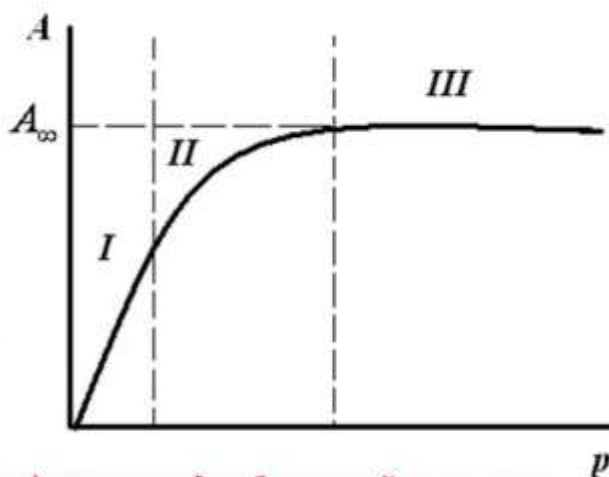
затем десорбируется; т.е. через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра

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

p – парциальные давления газа,
 K – константа адсорбционного равновесия

A_{∞} – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).



I – в области малых давлений ($p \rightarrow 0, Kp \ll 1$), величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации $A = A_{\infty} \cdot Kp$ уравнение Генри

II – в области средних давлений:

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

III – в области больших давлений ($Kp \gg 1$), вся поверхность занята молекулами адсорбата

$$A = A_{\infty}$$

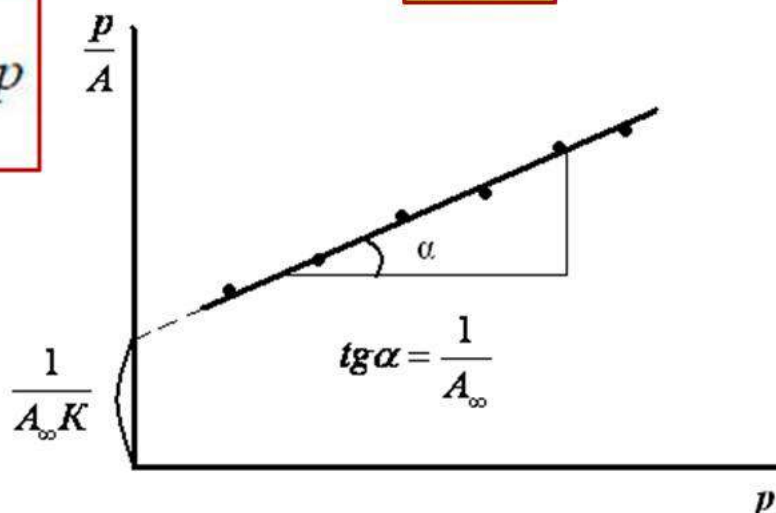
Расчет констант уравнения Лэнгмюра

Константы (K и A_{∞}) уравнения Лэнгмюра рассчитывают графическим способом. Для этого уравнение Лэнгмюра приводят к линейному виду:

$$y = a + bx.$$

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

Строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра



Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный $\frac{1}{A_{\infty}K}$, тангенс угла наклона прямой равен $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{A_{\infty}}$.

Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра для ж/тв:

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

В линейной форме :

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

22

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при отсутствии адсорбции вещества сверх мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической, а часто и при адсорбции из растворов. Указанные ограничения для применения уравнения Ленгмюра связаны не столько с формальным описанием адсорбции, сколько с невозможностью получить правильные значения адсорбционного коэффициента и емкости монослоя, соответствующие их физическому смыслу.

В большинстве случаев реальная поверхность твердого тела не вполне однородна энергетически; адсорбция, как правило, не является строго локализованной; адсорбированные молекулы практически всегда взаимодействуют между собой; наконец, стехиометрия может нарушаться, вследствие чего адсорбция не будет ограничена образованием одного слоя. Поэтому реальные изотермы адсорбции всегда отклоняются от изотермы Ленгмюра.

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ



Стивен Брунауэр



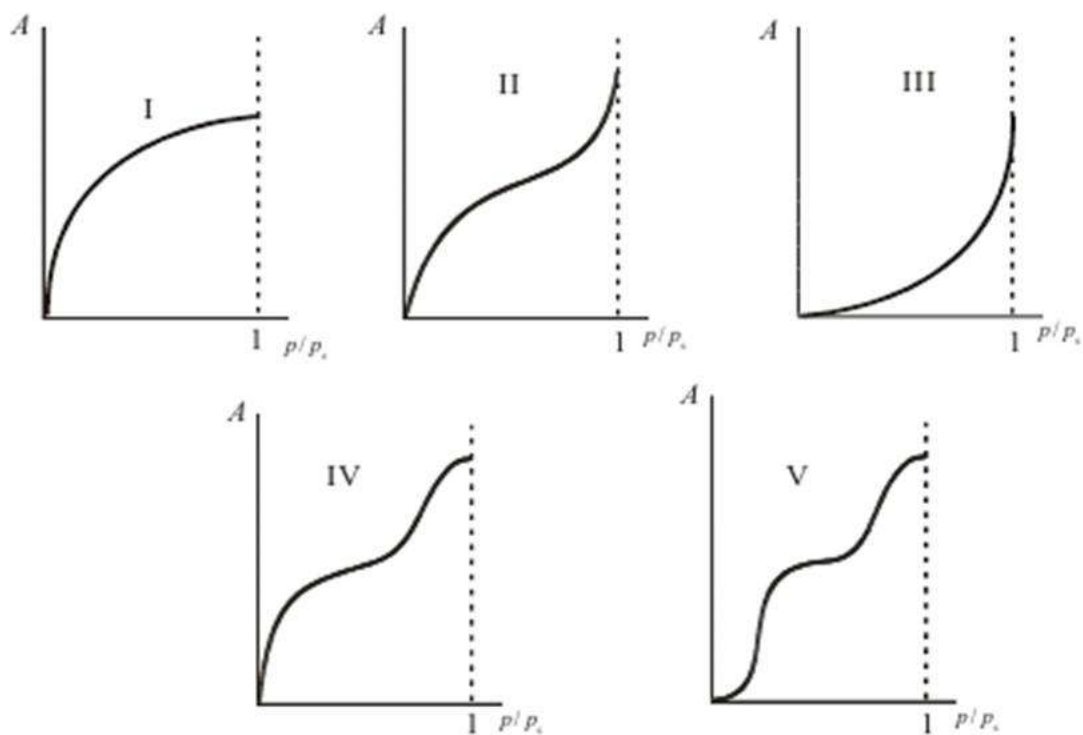
Пол Хью Эмметт



Эдвард Теллер

С. Брунауэр, П. Эмметт и Э. Теллер отказались от допущения Ленгмюра, приводящего к мономолекулярной адсорбции. Эти авторы разработали теорию полимолекулярной адсорбции (теорию БЭТ), по начальным буквам фамилий ее авторов).

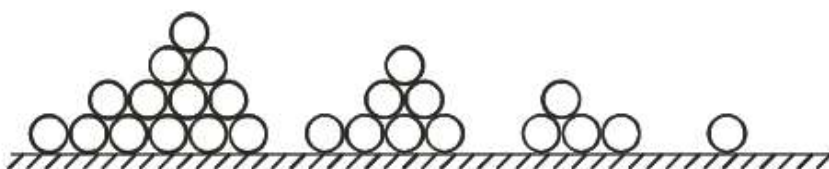
Теория БЭТ описывает все пять видов изотерм адсорбции.



Основные типы изотерм адсорбции

Изотермы типа I отражают мономолекулярную адсорбцию. Изотермы типа II и III обычно связывают с образованием при адсорбции многих слоев, то есть, с полимолекулярной адсорбцией. Причем, в случае II взаимодействие адсорбент - адсорбат сильнее взаимодействия адсорбат - адсорбат, а в случае III - наоборот. Изотермы типа IV и V отличаются тем, что для них характерна конечная адсорбция при приближении давления пара к давлению насыщения p_s . Изотермы типа II и III характерны для адсорбции на не пористом адсорбенте, а типа IV и V - на пористом твердом теле. Все пять типов изотерм адсорбции описываются теорией полимолекулярной адсорбции “БЭТ”, названной так по начальным буквам фамилий ее авторов.

Теория БЭТ сохраняет ленгмюровские представления о динамическом характере адсорбции. Адсорбция считается полислойной. Молекулы первого слоя адсорбируются на поверхности адсорбента в результате межмолекулярного взаимодействия адсорбент - адсорбат. Каждая адсорбированная молекула первого адсорбционного слоя может, в свою очередь, являться центром адсорбции молекул второго слоя и т.д. Так формируются второй и последующие сорбционные слои. Теплота адсорбции в первом слое q_1 определяется взаимодействием адсорбат - адсорбент, во всех последующих слоях - взаимодействием адсорбат - адсорбат. Поэтому теплота адсорбции во всех слоях, начиная со второго, равна теплоте конденсации λ . Второй и последующие адсорбционные слои могут начинать образовываться и при незавершенном первом слое, как это показано на рисунке:



Формирование адсорбционных слоев согласно теории БЭТ

Если обозначить через $S_0, S_1, S_2 \dots$ площади поверхности адсорбента, покрытые 0, 1, 2 ... слоями адсорбированных молекул, то вся площадь адсорбента будет равна сумме площадей с разным числом слоев:

$$S_{\text{общ}} = \sum S_i .$$

Составив уравнение адсорбционного равновесия для каждого слоя и просуммировав их, авторы теории БЭТ получили уравнение для полислойной адсорбции:

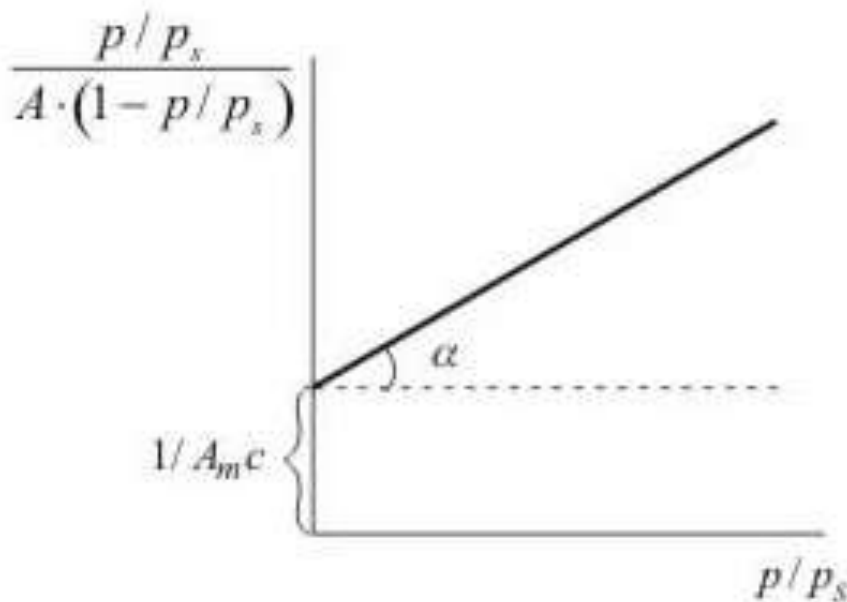
$$\frac{p/p_s}{A \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{1}{A_M \cdot C} + \frac{C - 1}{A_M \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s}.$$

В приведенном уравнении A_M - емкость монослоя, C - константа, равная $e^{(q_1 - \lambda)/RT}$. При малых относительных давлениях, когда $p \ll p_s$, уравнение преобразуется в уравнение Ленгмюра.

Таким образом, изотерма Ленгмюра (изотерма I) может рассматриваться как частный случай уравнения БЭТ. В случаях, когда $q_1 > \lambda$, т.е. энергия взаимодействия адсорбент - адсорбат больше энергии взаимодействия адсорбат - адсорбат, изотерма адсорбции выпукла и относится к типу II или IV. Если же энергия взаимодействия адсорбат - адсорбат больше теплоты адсорбции ($\lambda > q_1$), то изотерма адсорбции вогнута и относится к типу III или V.

Уравнение изотермы адсорбции БЭТ широко используется для определения величины удельной поверхности адсорбентов. Изотерма адсорбции выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный $1 / A_M C$, а тангенс угла ее наклона к оси абсцисс равен $(C - 1) / A_M C$.

20



Изотерма адсорбции БЭТ

Из этих значений можно найти величину A_M , а зная ее, рассчитать по уравнению удельную поверхность адсорбента. Стандартной методикой для

определения удельной поверхности адсорбентов принято считать измерение изотермы адсорбции азота при 77 К. В этом случае $w_0 = 0.162 \text{ нм}^2$.

Теория БЭТ широко используется в практике для нахождения адсорбированного количества вещества, а также для нахождения удельной поверхности адсорбента

$$S_{уд} = A_{\infty} \cdot N_a \cdot s_0$$

где:

S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата,
 N_A – число Авогадро,
 A_{∞} – емкость первого адсорбционного монослоя.



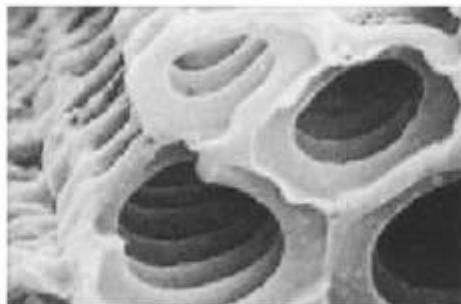
Другая теория полимолекулярной адсорбции была предложена М. Поляни – потенциальная теория адсорбции, наиболее широко ее используют для описания адсорбции на пористых адсорбентах.

21

Полимолекулярная теория Поляни



венгерско-английский физикохимик Майкл Поляни



Основные положения:

1. Адсорбция вызвана чисто физическими силами.
2. Поверхность адсорбента однородна, т.е. на ней нет активных центров; адсорбционные силы образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента.
3. Адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбата. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объём, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбата.
4. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.
5. Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объём не меняется.

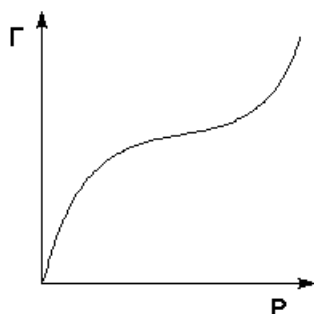


Рис. 6 Изотерма полимолекулярной адсорбции

Форма кривой свидетельствует о возможном, начиная с некоторой величины давления, взаимодействии адсорбированных молекул с адсорбатом.

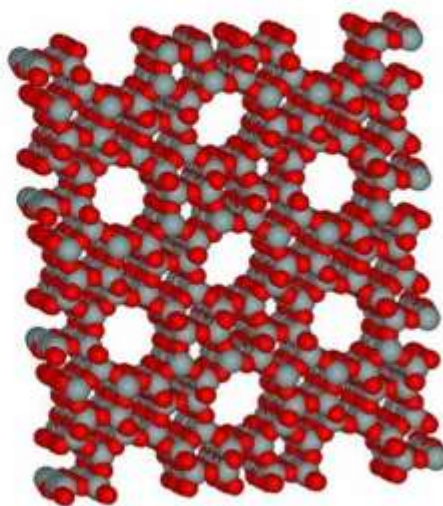
В середине 30-х годов XX века М.М. Дубининым была создана теория адсорбции на микропористых адсорбентах с размерами пор до 2 нм (теория объемного заполнения микропор).

Теория М.М. Дубинина



Дубинин Михаил Михайлович

теория адсорбции на микропористых адсорбентах
теория объемного заполнения микропор



38

Классификация пористых тел М.М. Дубинина

Макропористые тела

Радиус пор от 100 - 200 нм,
 $S_{уд} = 0.5 - 2 \text{ м}^2/\text{г}$

Переходно-пористые тела

Радиус пор более 2 - 100 нм,
 $S_{уд} = 100 - 500 \text{ м}^2/\text{г}$

Микропористые тела

Радиус пор 0.5 - 2 нм,
 $S_{уд} = 500 - 1000 \text{ м}^2/\text{г}$

39

Реальные и промышленные адсорбенты имеют набор всех пор, но соотношение пор с разными радиусами различно. Каких пор больше, к такому классу их и относят.

Влияние структуры пористого тела на адсорбцию заметно проявляется уже на переходно-пористых телах. Это обусловлено проявлением капиллярных сил. Появление этого связано со сродством адсорбата к адсорбенту. Основываясь на закономерностях капиллярных явлений, можно утверждать, что сродство должно быть достаточно для смачивания поверхности твердого тела жидкостью, появляющейся в результате конденсации в порах. Только в случае смачивания адсорбент будет втягивать в поры адсорбат, увеличивая тем самым адсорбцию. Чем меньше размер пор, тем сильнее капиллярное удерживание адсорбата. Если поверхность не смачивается, то наблюдается явление капиллярного выталкивания, адсорбция в этом случае минимальна и возможна только в крупных порах. Адсорбция в переходно-пористых телах происходит по механизму капиллярной конденсации. Капиллярная конденсация начинает проявляться при определенной степени заполнения адсорбента или при определенном давлении пара, характерном для данной системы. К этому моменту поверхностная энергия адсорбции практически полностью скомпенсирована в результате полимолекулярной адсорбции, а макропоры заполнены адсорбатом. В результате повышения давления пара заполняются конденсатом все крупные поры. Размеры радиусов менисков подчиняются уравнению капиллярной конденсации Томсона (Кельвина).

$$\ln \frac{p}{p_s} = \pm \frac{\sigma V_m}{rRT},$$

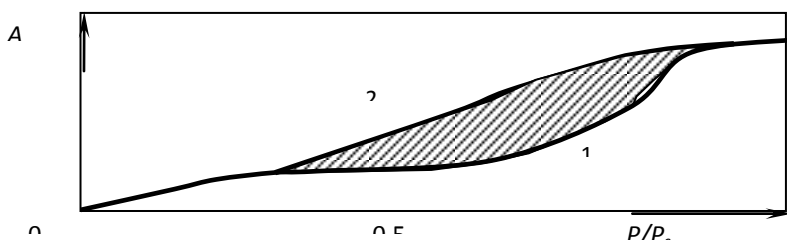
где p - давление пара над искривленным мениском;

p_s - давление насыщенного пара над плоской поверхностью;

σ - поверхностное натяжение конденсированной жидкости;

r - радиус кривизны мениска.

Из уравнения видно, что при смачивании обеспечивается отрицательная



Р и с. 2.3.2.1. Изотерма адсорбции при капиллярной конденсации: 1 – адсорбционная кривая; 2 – десорбционная кривая

кривизна мениска конденсата (вогнутый мениск), конденсация в порах наступает при давлении, которое меньше давления насыщенного пара, т.е. $p/p_s < 1$. Капиллярная конденсация не является следствием адсорбционных сил адсорбента и адсорбата в капилляре, но адсорбция является первым этапом капиллярной конденсации, если адсорбционные силы очень велики, а капилляры очень узкие, то конденсация идет до тех пор, пока не будет достигнуто давление насыщения над поверхностью.

Для адсорбентов переходной пористости характерна изотерма адсорбции с петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса (рис. 2.3.2.1). При малых давлениях, когда конденсация не происходит, гистерезис не наблюдается. Начало

его появления зависит от природы адсорбента и адсорбата.

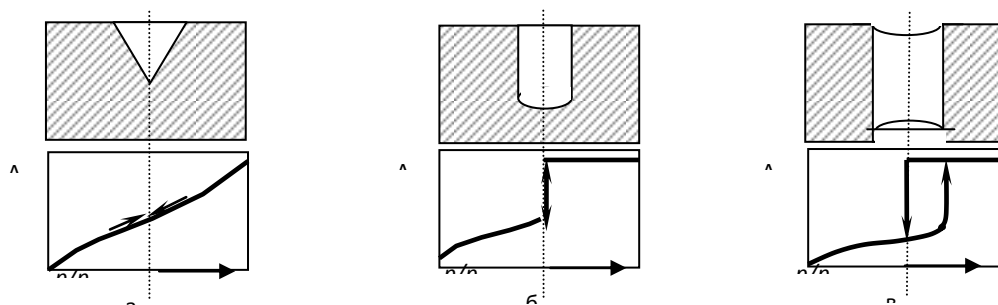
Пористые структуры разнообразны, однако считается, что их можно смоделировать тремя видами:

конусообразные;

цилиндрические с одним открытым концом;

цилиндрические с двумя открытыми концами.

В реальных адсорбентах имеются все виды пор, которые заполняются при разных давлениях, поэтому реальные изотермы имеют вид, представленный на рис. 2.3.2.2:



Р и с. 2.3.2.2. Виды пор и соответствующие им изотермы адсорбции: а – конусообразная пора;

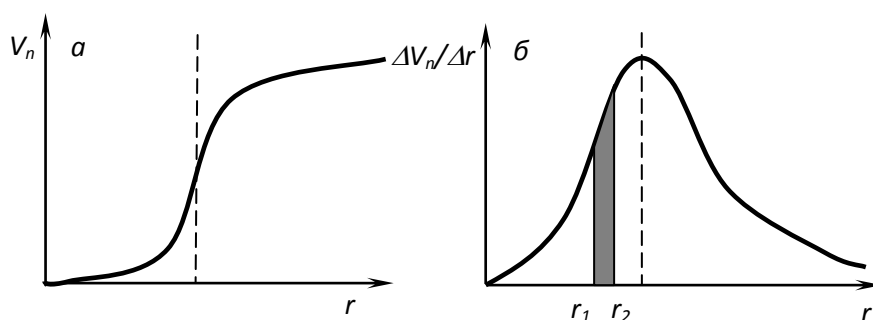
В первой группе в конусообразных порах конденсация начинается со дна пор, где кривизна наибольшая. По мере заполнения поры радиус мениска увеличивается (уменьшается кривизна), поэтому для дальнейшего заполнения поры необходимо увеличить давление (рис. 2.3.2.2, а). Процесс десорбции идет в обратном направлении и описывается той же кривой.

Во второй группе конденсация также начинается со дна, где кривизна сферическая и поэтому наибольшая (см. рис. 2.3.2.2, б). Так как пора цилиндрическая, то она заполняется целиком при определенном радиусе мениска, что отвечает и определенному давлению пара. Капиллярная конденсация в этих порах также происходит обратимо. В третьей группе (в): конденсация начинается на стенках пор, имеющих кривизну, в 2 раза меньшую сферы того же радиуса. Поэтому заполнение происходит при больших давлениях пара. Конденсация на стенках приводит к уменьшению радиуса пор и ее мгновенному заполнению при давлении, отвечающем началу конденсации. На концах образуются сферические мениски жидкости. Десорбция может начаться при давлении, соответствующем радиусу кривизны этих менисков. Таким образом, опорожнение происходит при меньшем давлении, чем ее заполнение. Это и объясняет наличие гистерезиса на изотерме адсорбции. В некоторых случаях гистерезис вызывается кинетическими факторами (смачивание).

Капиллярная конденсация описывается уравнением Кельвина, в которое входит радиус кривизны мениска. Это позволяет рассчитывать функции распределения пор по размерам. В принципе количественная характеристика дисперсных систем по дисперсности может быть представлена распределением массы, объема, размером частиц по радиусу поверхности. Метод расчета функции распределения частиц (пор) по размерам заключается в построении интегральных и дифференциальных кривых распределения. Для простых тел наиболее

типичными является распределение пор по радиусу. Поэтому интегральная кривая распределения выражает зависимость общего объема пор от их радиуса: $V_n=f(r)$.

Из кривой (рис. 2.3.2.3, а) видно, что общий объем малых пор относительно небольшой. Однако доля поверхности, приходящаяся на эти поры, существенно велика. С увеличением размера пор объем увеличивается быстрее, чем поверхность. Построение разных кривых распределения позволяет более правильно представить структуру пористого тела.



Р и с. 2.3.2.3. Кривые распределения объема пор по их радиусам: а – интегральная кривая; б – дифференциальная кривая

Размеры микропор соизмеримы с размерами адсорбированных молекул. В отличие от Ленгмюровского микрослоя в микропорах молекулы расположены в основном вдоль поры и взаимодействуют друг с другом подобно взаимодействию с полимолекулярными слоями преобразования. Но в отличие от последнего большинство молекул находится в непосредственном контакте со стенками пор. Поэтому ни теория БЭТ, ни теория Ленгмюра для процесса адсорбции микропористыми телами неприемлемы. Закономерности заполнения микропор также нельзя описать теорией капиллярной конденсации. Это объясняется перекрыванием полей поверхностных сил в противоположных стенках, что значительно увеличивает энергию адсорбции. Гистерезис в микропорах обычно не наблюдается. Особенность адсорбции на микропористых телах проявляется в их избирательном действии. Это происходит благодаря тому, что большинство адсорбированных молекул взаимодействует непосредственно с поверхностью. Кроме этого у микропор наблюдается так называемый ситовый эффект. Суть его в том, что адсорбируются только те молекулы, размер которых меньше или равен радиусу пор. Поэтому микропористые адсорбенты часто называют молекулярными ситами.

Дубинин продолжал развивать теорию Поляни и обнаружил важное свойство, характерное для потенциальных кривых адсорбции: **характеристические кривые для одного и того же адсорбента и разных адсорбатов при всех значениях объемов адсорбата в поверхностном слое находятся в постоянном соотношении β , т.е.**

$(\varepsilon/\varepsilon_0)_V = \beta$ - коэффициент аффинности, где ε_0 – адсорбционный потенциал для адсорбата, выбранного за стандарт.

Используя теорию Поляни и обобщив экспериментальный материал,

Дубинин пришел к выводу о возможности применения *функции распределения Вейбулла* $\Theta = f(V)$ в качестве функции распределения адсорбционного объема по значению потенциала для описания адсорбции на микропористых адсорбентах. Применительно к распределению степени заполнения по адсорбционному потенциалу функцию распределения Вейбулла представляют соотношением

$$\theta = f(C).$$

Это выражается следующим образом:

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^n \right],$$

где E , n - параметры, не зависящие от температуры;

ε - адсорбционный потенциал;

E - характеристическая энергия адсорбции.

Отношение характеристических энергий для двух адсорбатов также равно β . Показатель степени n выражается целыми числами от 1 до 6 в зависимости от структуры адсорбента. Степень заполнения адсорбента можно представить как отношение A/A_0 (величины адсорбции к максимальной адсорбции) или как отношение заполненного объема V к предельному объему адсорбционного пространства V_0 , тогда

$$V = V_0 \exp[-(\varepsilon/E)^n] \quad - \text{общие уравнения теории объемного заполнения микропор.}$$

$$A = A_0 \exp[-(\varepsilon/E)^n]$$

В логарифмическом виде они имеют линейную форму:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{1}{E^n} \varepsilon^n.$$

Уравнение Фрейндлиха

Теории Ленгмюра и Поляни упрощают картину адсорбции. На самом деле все гораздо сложнее: поверхность адсорбента неоднородна, адсорбированные частицы взаимодействуют между собой, активные центры не являются полностью независимыми друг от друга и т.д. Все это усложняет вид уравнения изотермы. Г. Фрейндлих предположил, что число молей адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящееся на единицу массы адсорбента (т.н. удельная адсорбция x/m) должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенной в некоторую степень, которая всегда меньше единицы:

$$\frac{x}{m} = aC^n \quad (15)$$

$$\frac{x}{m} = aP^n \quad (16)$$

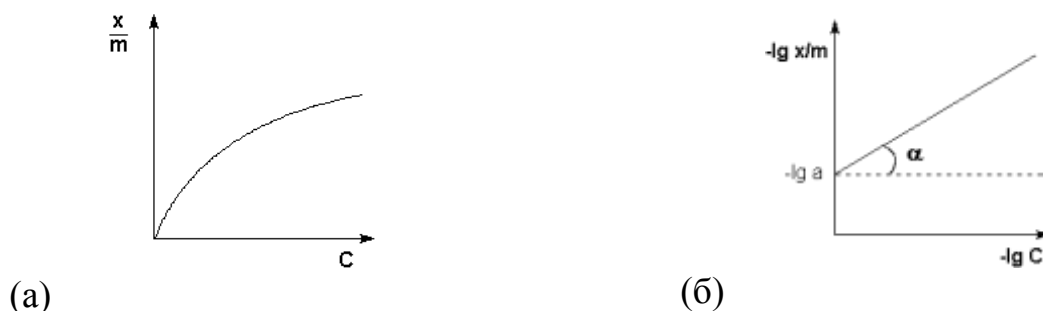


Рис. 7 Изотерма адсорбции Фрейндлиха в обычных (а) и логарифмических (б) координатах

Показатель степени n и коэффициент пропорциональности a в уравнении Фрейндлиха определяются экспериментально. Логарифмируя уравнения (15 - 16), получаем:

$$\lg \frac{x}{m} = n \lg C + \lg a \quad (17)$$

$$\lg \frac{x}{m} = n \lg P + \lg a \quad (18)$$

Т.о., зависимость логарифма удельной адсорбции от логарифма концентрации (давления) графически выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный $\lg a$, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен по величине показателю степени при давлении или концентрации (рис. 7):

$$\lg \alpha = n \quad (19)$$

28

Адсорбция на границе твердое тело – раствор

Молекулярная адсорбция из растворов

Адсорбция из растворов является более сложным явлением, чем газовая, т.к. одновременно с адсорбцией растворенного вещества часто происходит и адсорбция растворителя.

Молекулы поверхностно-активных веществ при адсорбции на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности так, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной.

Например, при адсорбции алифатических карбоновых кислот из водных растворов на неполярном адсорбенте (активированном угле) молекулы ориентируются углеводородными радикалами к адсорбенту.

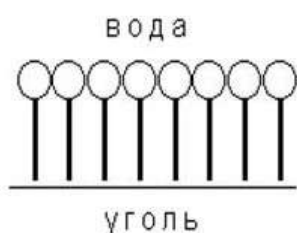


рис. 8. Ориентация молекул ПАВ на поверхности активированного угля



Активированный уголь

Активированный уголь применяют для очистки, разделения и извлечения различных веществ. Например, для очистки воды.

При адсорбции из бензола (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте – силикагеле – ориентация молекул кислоты будет обратной.

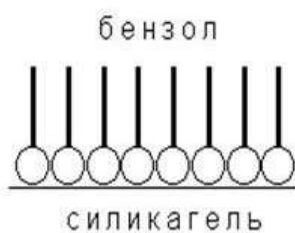


рис. 9. Ориентация молекул ПАВ на поверхности силикагеля



Технический силикагель

В строительстве силикагель широко применяют в стеклопакетах против запотевания окон.

Адсорбция из растворов электролитов

Адсорбция из водных растворов электролитов происходит избирательно, т.е. на твердом адсорбента из раствора адсорбируются ионы одного вида (катионы или анионы). Различают обменную и специфическую адсорбцию ионов.

Обменная адсорбция - обмен ионов между раствором и твердой фазой, где твердая фаза поглощает из раствора ионы какого-либо знака (катионы либо анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов того же знака. Обменная адсорбция специфична, т.е. для данного адсорбента к обмену способны только определенные ионы; обменная адсорбция обычно необратима.

К обменной адсорбции относится метод ионного обмена. Сущность метода заключается в наличии двух фаз: подвижной (ПФ) - электролит и неподвижной (НФ) - ионит. Ионный обмен происходит при погружении в раствор электролита НФ. При этом, ионообменник поглощает из него ионы, выделяя в раствор эквивалентное число других ионов с зарядом того же знака. Между катионообменником и раствором происходит обмен катионами, между анионообменником – обмен анионами.

Катионообменники являются нерастворимыми в воде полимерными материалами, содержащими в структуре ионогенные группы кислотного характера: $-\text{SO}_3\text{H}$ - сульфогруппа; $-\text{COOH}$ - карбоксильная группа; $-\text{PO}_3\text{H}_2$ – фосфогруппа, $-\text{OH}$ – фенольная группа и др.

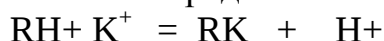
Введем условные обозначения: R - полимерная матрица

В этом случае химические формулы катионообменников схематически можно изобразить так:



Таким образом, катионообменники могут находиться в двух формах: в водородной форме и в солевой форме.

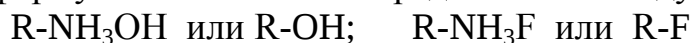
Катионообменную реакцию можно представить в виде:



В результате этого процесса ионы водорода, входящие в состав полимерной матрицы (НФ) переходят в раствор электролита (в подвижную фазу). Ионы калия, входящие в состав электролита переходят в полимерную матрицу, занимая там место ионов водорода.

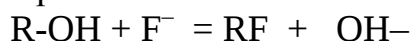
Анионообменники содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера: OH^- , $-\text{N}(\text{CH}_3)^{3+}$; $=\text{NH}^{2+}$; $\equiv\text{NH}^+$ и др.

Их химические формулы схематически представляют следующим образом:



Анионообменники так же могут находиться в двух формах: в основной форме и в солевой форме.

Анионообменная реакция протекает по схеме:



В результате этого процесса гидроксид-ионы, входящие в состав полимерной матрицы (НФ) переходят в раствор электролита (в подвижную фазу). Фторид-ионы, входящие в состав электролита переходят в полимерную матрицу, занимая там место гидроксид-ионов.

Известны амфотерные ионообменники, содержащие в своей структуре и кислотные и основные группы.

Ионообменники или иониты, представляют собой гранулы твердого вещества минерального или органического происхождения. Примеры минеральных ионитов: природные сорбенты: слабокислые алюмосиликаты – катиониты; слабоосновные (оксиды, гидроксиды) – играют роль анионитов.

Ионообменные сорбенты органического происхождения получают в основном синтетическими методами (реакциями поликонденсации или полимеризации). Твердую основу их (или матрицу) составляют высокомолекулярные соединения, которые обладают трехмерной структурой (полистирол, фенолформальдегидная смола и др.). Далее к матрице «прививают» с помощью химической реакции разнообразные ионогенные группы.

Широко распространены ионообменные смолы на основе полистирола. В основном, их применяют в виде зерен или гранул, получаемых в процессе полимеризации стирола. Гранулы состоят из длинноцепных макромолекул полистирола, связанных редкими «мостиками» того же состава. В результате этого, полистирол, из которого состоят гранулы, имеет трехмерную сшитую структуру. Гранулы пронизаны мельчайшими порами, в которые может проникать вода и другие жидкости. Сами гранулы полистирола являются инертными в отношении ионного обмена и представляют собой полимерную матрицу ионита. Для того чтобы инертную полимерную матрицу сделать активной для ионного обмена, её необходимо обработать химическими реагентами, например, концентрированной серной кислотой. При этом происходит связывание сульфогруппы с бензольными ядрами матрицы (реакция сульфирования):

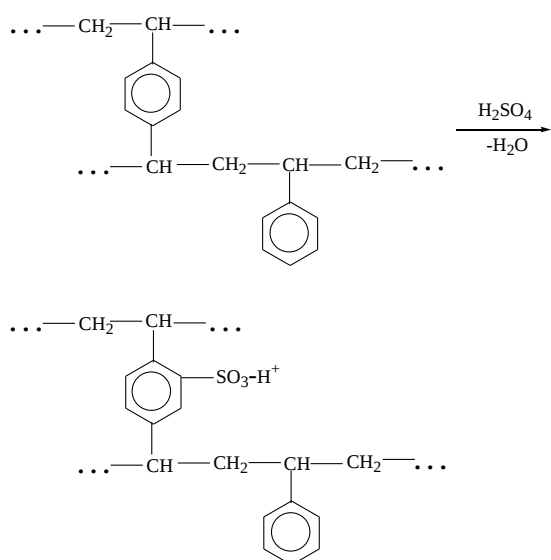
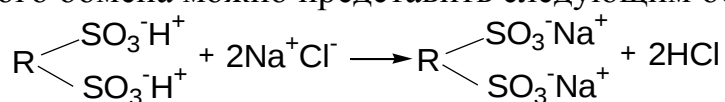


Рис. 12. Фрагмент полимерной матрицы полистирола

В результате реакции сульфирования группа $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ прочной ковалентной связью соединилась с полимерной матрицей (с бензольным ядром). Только после сульфирования гранулы полистирола приобретают способность к катионному

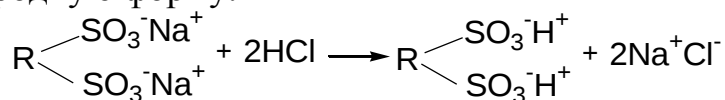
обмену. Полимерную матрицу условно обозначим через R, тогда реакцию ионного обмена можно представить следующим образом:



Важной характеристикой ионита является теоретическая емкость ионообменника, которая определяется максимальным количеством ионов, которое он может связать, и которая совпадает с содержанием в ионообменнике ионогенных групп. Емкость ионообменника выражается в миллиэквивалентах (устаревшее название миллиграмм-эквивалентах) или миллимолях на 1 г сухого или на 1 мл набухшего ионообменника. Пример: обменная емкость (катионообменник универсальный) КУ-2 = 4,8 мг-экв/г

Ионообменники нерастворимы в воде, но обладают способностью к набуханию, за счет наличия в их структуре гидрофильных ионогенных групп. Чем их больше, тем выше обменная емкость сорбента, тем более он склонен к набуханию. В случае сильного набухания ионообменника может нарушиться его упаковка. Поэтому, целесообразней использование ионообменников малой емкости с достаточно прочной структурой матрицы.

Характерной особенностью ионного обмена является его обратимость. Поэтому, поглощенные ионы могут извлекаться сильной кислотой из ионообменника, который при этом вновь переходит в водородную форму. Это процесс называется регенерацией ионообменника. Таким образом, если после завершения ионного обмена на катионит (находящийся в солевой форме) подействовать кислотой, то он регенерируется и вновь переходит в активную водородную форму:



Аниониты регенерируют щелочью.

Метод ионного обмена позволяет быстро и достаточно точно определять анионы растворимых в воде солей, очищать воду, технические продукты от примесей, а также выделять вещества из разбавленных растворов. Данный метод доступен, дешев и экспериментально несложен. Исследуемый раствор, содержащий ионы пропускают с небольшой скоростью через колонку с ионитом. При этом происходит процесс химического взаимодействия активных ионогенных групп в твердой фазе с ионами раствора - ионный обмен, протекающий в строго эквивалентных соотношениях. Процессы ионного обмена протекают в гетерогенной двухфазной системе твердый ионит – жидкий электролит, поэтому протекают с вполне измеримой скоростью (в отличие от гомогенных реакций в растворах), определяющейся скоростью диффузии, наиболее медленной стадией ионного обмена. Поэтому, скорость ионного обмена падает с увеличением размеров зерна ионита.

При определении содержания растворенных в воде солей ионный обмен протекает таким образом, что катионы соли обмениваются с ионами водорода из

неподвижной фазы (катионитом). Таким образом, пропускаемый через колонку раствор соли превращается в раствор кислоты, концентрация которой может быть определена титриметрическим методом.

Катионитовым методом определяют содержание растворимых сульфатов в цементах, гипсе и др. Подготовленный раствор, содержащий сульфат-ионы (SO_4^{2-}) пропускают через катионитовую смолу в Н-форме и далее титруют, образующуюся в результате ионного обмена серную кислоту, раствором щелочи. Серная кислота получается в результате ионного обмена между катионами растворимого сульфата (Na^+ , Mg^{2+} и др.) и ионами водорода катионита.

Специфическая адсорбция - адсорбция на поверхности твердой фазы ионов какого-либо вида, она не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Таким образом, вблизи поверхности под действием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой. Взаимодействие концентрирующихся на поверхности зарядов приводит к понижению поверхностной энергии системы. Эмпирическое правило (**правило Пескова- Фаянса**) для специфической адсорбции:

На поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита специфически адсорбируется ион, который способен достраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.