

2. Адсорбция

Адсорбция – процесс концентрирования вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними.

Основные понятия	Пример
Сорбент – поглощающее вещество	Активированный уголь
Сорбтив (сорбат) – поглощаемое вещество	Изоамиловый спирт
Сорбция – поглощение твёрдым телом или жидкостью вещества из окружающей среды	
Адсорбция (частный случай сорбции) – поглощение поверхностным слоем твёрдого или жидкого сорбента	Процесс поглощения изоамилового спирта поверхностью активированного угля
Абсорбция (частный случай сорбции) – поглощение вещества всей массой жидкого или твердого сорбента	разделение газовых смесей, улавливание вредных веществ (H_2S , CO , влага)

Сорбенты для очистки воды

Углеродные сорбенты

высокое содержание углерода

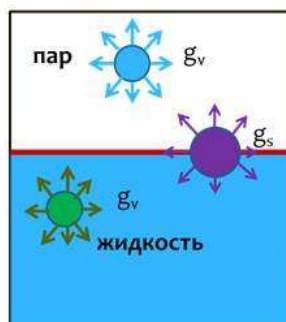


Неуглеродные сорбенты

Не содержат углерод



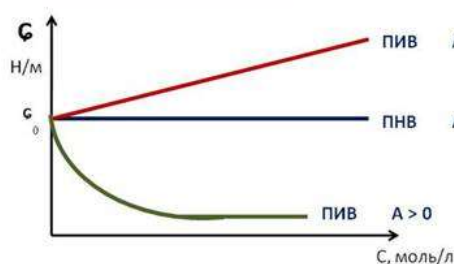
Адсорбция на границе раствор-газ



Способность вещества концентрироваться на границе раздела фаз называется **адсорбцией**.

Молекулы ПАВ концентрируются в поверхностном слое растворителя, вызывая диффузию 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.

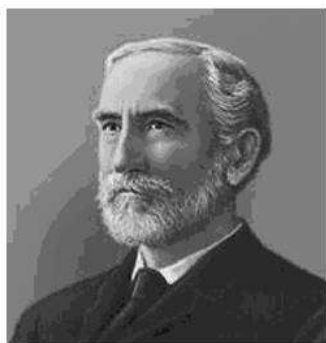


ПВ концентрируется в объеме растворителя. Концентрация растворенного вещества в поверхностном слое будет уменьшаться. Возникает явление **отрицательной адсорбции**.

Пределом отрицательной адсорбции является полное вытеснение адсорбтива из поверхностного слоя внутрь адсорбента. В результате разности концентраций здесь возникает диффузия, направленная в поверхностный слой.

Изотерма поверхностного натяжения

Молекулы вещества в этом случае равномерно распределяются по всему объему растворителя, включая поверхностный слой. Явление **адсорбции в этом случае отсутствует**.



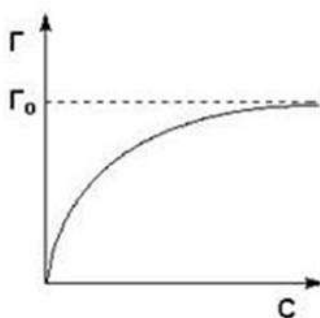
Джозайя-Уиллард
Гиббс (1839-1903)

Гиббсом предложено уравнение, определяющее величину адсорбции Γ в 1 см² 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.



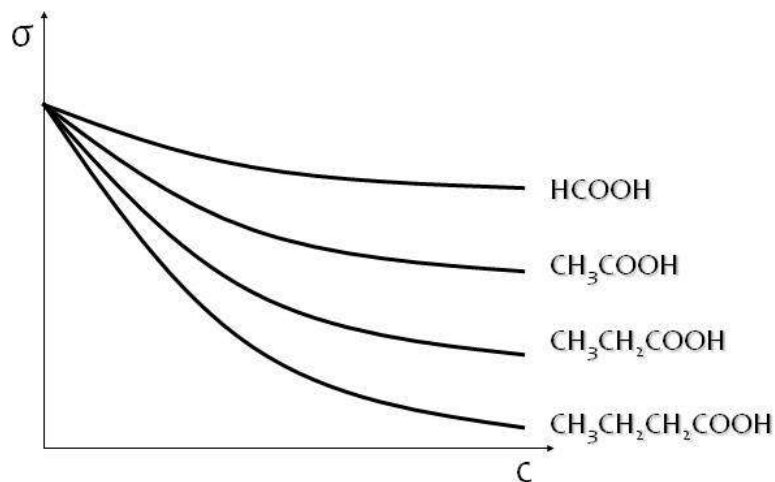
распределение растворимого вещества в жидкости происходит так, чтобы достигалось максимальное уменьшение поверхностного натяжения

Адсорбируются вещества неодинаково

Изотерма адсорбции

Правило Дюкло-Траубе:

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



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

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

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.

Адсорбция на границе твердое тело – газ

Физическая адсорбция

молекулы поглощаемого вещества (адсорбата) удерживаются поверхностью поглотителя (адсорбента) слабыми молекулярными силами (силами Ван-дер-Ваальса).

адсорбция



десорбция



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).

хемосорбция

молекулы поглощаемого вещества образуют поверхностное химическое соединение.

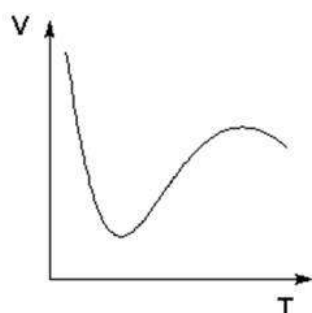
Хемосорбция – обычно необратимый процесс.

Пример:
очистка газовоздушной смеси от сероводорода путем применения мышьяковщелочного, этаноламинового и других растворов

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 при низких температурах адсорбируется по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция.



Зависимость объема адсорбированного никелем водорода от температуры

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

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

ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ



Теория Ленгмюра



Американский химик Ирвинг Ленгмюр



Теория Поляни



венгерско-английский физикохимик Майкл Поляни

Теория Ленгмюра

Основные положения:

- 1) Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.
- 2) Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах (выступах, впадинах) на поверхности адсорбента. Активные центры считаются независимыми (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других).
- 3) Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата. Поэтому на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул (мономолекулярный).
- 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.

Изотерма Ленгмюра (мономолекулярной адсорбции)

$$V_A = k_A C(1-x) \quad \text{Скорость адсорбции}$$

скорость адсорбции прямо пропорциональна произведению концентрации адсорбата на долю свободных активных центров $(1-x)$

$$V_D = k_D x \quad \text{Скорость десорбции}$$

Скорость десорбции прямо пропорциональна доле занятых активных центров (x)

В состоянии равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции.

$$V_A = V_D \Rightarrow k_A C(1-x) = k_D x \quad \text{Отсюда находим } x = \frac{k_A C}{k_D + k_A C}$$

Разделив числитель и знаменатель правой части уравнения на k_A , получим:

$$x = \frac{C}{\frac{k_D}{k_A} + C} = \frac{C}{b + C} \quad (1)$$

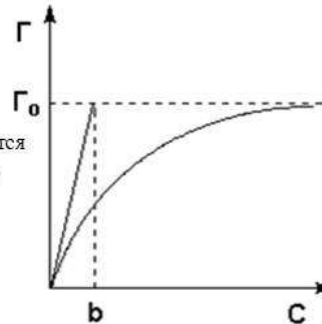
Максимально возможная величина адсорбции Γ_0 достигается при условии, что все активные центры заняты молекулами адсорбата, т.е. $x = 1$. Отсюда следует, что $x = \Gamma / \Gamma_0$.

Подставив это в уравнение (1), получаем:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{C}{C+b}$$

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{C}{C+b}$$

Уравнение есть изотерма мономолекулярной адсорбции, связывающая величину адсорбции Γ с концентрацией адсорбата C .



b — некоторая постоянная для данной пары адсорбент-адсорбат величина (отношение констант скоростей десорбции и адсорбции), численно равная концентрации адсорбата, при которой занята половина активных центров. Константу b можно определить графически, проведя касательную к изотерме адсорбции в точке $C = 0$.

Экспериментальное определение Γ_0 позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента $S_{уд}$.

Для расчета необходимо располагать величиной площади s_0 , приходящейся на единичную молекулу адсорбата в мономолекулярном слое.

$$S_{уд} = \Gamma_0 \cdot N_a \cdot s_0$$

Для газов:

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{P}{P+b}$$

При описании процесса адсорбции газов в уравнении концентрация может быть заменена пропорциональной величиной парциального давления газа.

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра применима для описания некоторых процессов адсорбции газов и растворенных веществ при небольших концентрациях адсорбата.

Расчет констант уравнения Ленгмюра

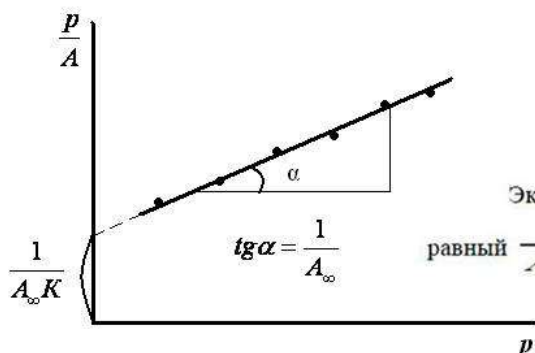
$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (4.1)$$

где: p – парциальные давления газа, K – константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра, A_{∞} – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

Константы (K и A_{∞}) уравнения Ленгмюра рассчитывают графическим способом. Для этого уравнение (4.1) 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 Ленгмюра



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

Задача:

При изучении адсорбции брома углем из воды были получены данные :

C, моль/л	0,00259	0,00669	0,01708	0,02975
Г, моль/л	3,10	4,27	5,44	6,8

Определить емкость монослоя и константу адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра графическим методом.

Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра :

$$\Gamma = \Gamma_0 \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

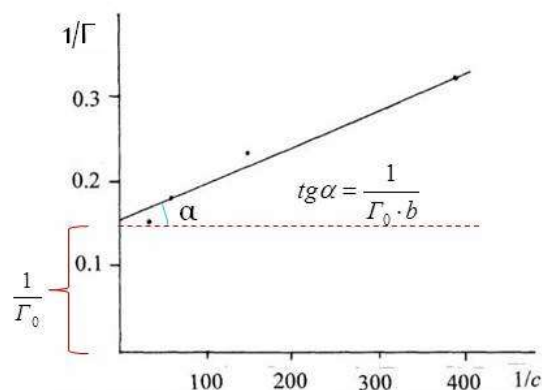
В линейной форме оно имеет вид:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_0} + \frac{1}{\Gamma_0 \cdot b} \cdot \frac{1}{c}$$

Вначале рассчитывают значения $1/c$ и $1/\Gamma$

$1/C$	386	149	59	33,6
$1/\Gamma$	0,32	0,23	0,18	0,15

Из графика находят Γ_0 и b : $\Gamma_0 = 1 / 0,16 = 6,25$ моль/л;
 $\operatorname{tg} \alpha = 1 / \Gamma_0 \cdot b = 0,33$; $b = 0,48$.



Линеаризованная изотерма Ленгмюра

По этим данным строят график в координатах уравнения Ленгмюра в линейной форме.

Задача:

При адсорбции углекислого газа на активированном угле были получены следующие данные:

$p \cdot 10^{-2}, \text{ Н/м}^2$	9,9	49,7	99,8	200
$A \cdot 10^3, \text{ кг/кг}$	32,0	70,0	91,0	102,0

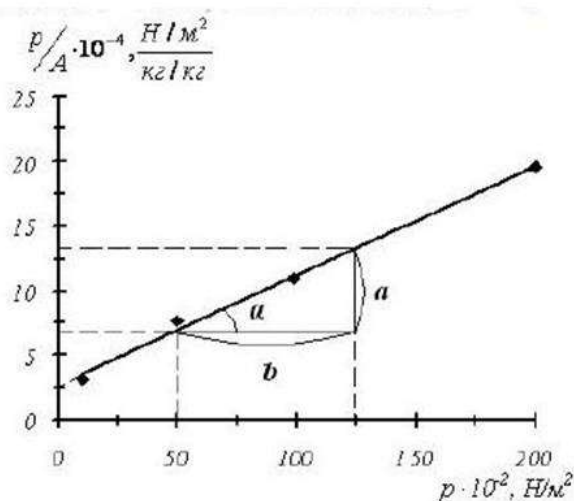
Графически определите константы в уравнении Ленгмюра, пользуясь которыми, постройте изотерму Ленгмюра.

Решение в 3 этапа

1. Для построения изотермы Лэнгмюра в линейных координатах рассчитаем значения p/A для каждого значения p :

$p \cdot 10^{-2}, \text{Н/м}^2$	$A \cdot 10^3, \text{кг/кг}$	$\frac{p}{A}, \frac{\text{Н/м}^2}{\text{кг/кг}}$
9,9	32,0	$\frac{p}{A} = \frac{9,9 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}} = 3,1 \cdot 10^4$
49,7	70,0	$\frac{p}{A} = \frac{49,7 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{70 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}} = 7,1 \cdot 10^4$
99,8	91,0	$\frac{p}{A} = \frac{99,8 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{91 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}} = 10,9 \cdot 10^4$
200	102,0	$\frac{p}{A} = \frac{200 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{102 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг}} = 19,6 \cdot 10^4$

2. По полученным значениям строим изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра:



3. Графически рассчитываем константы уравнения Лэнгмюра:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{A_{\infty}}, \quad A_{\infty} = \operatorname{ctg} \alpha = \frac{b}{a} = \frac{(125 - 51) \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{(13 - 7) \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2 / \text{кг/кг}} = 0,146 \text{ кг/кг},$$

$$\frac{1}{A_{\infty} K} = 2,5 \cdot 10^4 \frac{\text{Н/м}^2}{\text{кг/кг}}, \quad K = \frac{1}{2,5 \cdot 10^4 \cdot 0,152} = 2,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{Н}.$$

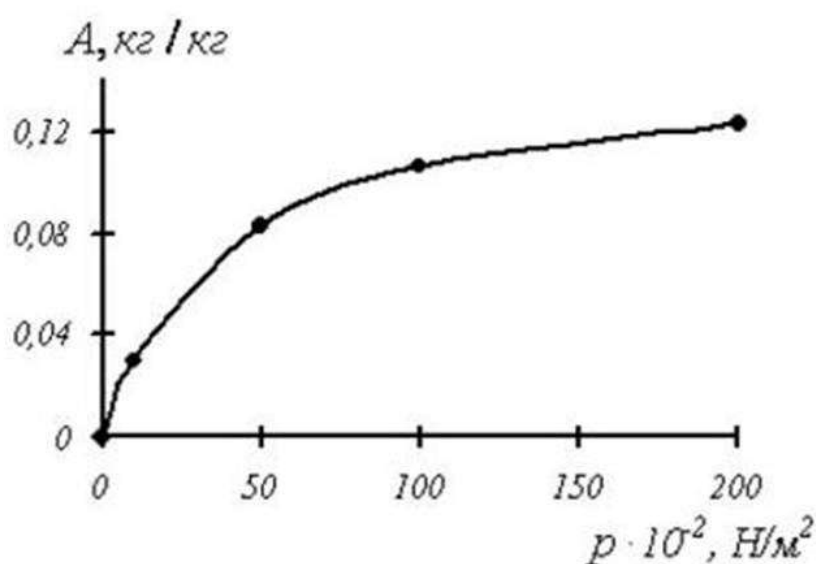
4. Рассчитываем величину адсорбции по уравнению

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

где: p – парциальные давления газа, K – константа адсорбционного равновесия в уравнении Лэнгмюра, A_{∞} – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

$p \cdot 10^{-2}, \text{Н/м}^2$	$A, \text{кг/кг}$
9,9	$A = 0,146 \frac{\text{кг}}{\text{кг}} \cdot \frac{2,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{г} \cdot 9,9 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{1 + 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot 9,9 \cdot 10^2} = 0,03$
49,7	$A = 0,146 \frac{\text{кг}}{\text{кг}} \cdot \frac{2,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{г} \cdot 49,7 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{1 + 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot 49,7 \cdot 10^2} = 0,083$
99,8	$A = 0,146 \frac{\text{кг}}{\text{кг}} \cdot \frac{2,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{г} \cdot 99,8 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{1 + 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot 99,8 \cdot 10^2} = 0,106$
200	$A = 0,146 \frac{\text{кг}}{\text{кг}} \cdot \frac{2,63 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{г} \cdot 200 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2}{1 + 2,63 \cdot 10^{-4} \cdot 200 \cdot 10^2} = 0,123$

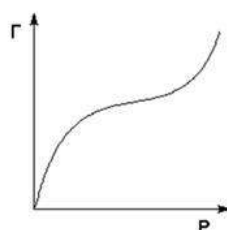
4. Строим изотерму адсорбции Лэнгмюра:



Теория 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. Т.е. у поверхности адсорбента существует 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.



Изотерма полимолекулярной адсорбции

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

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:

$$\frac{x}{m} = aC^n$$

Показатель степени n и коэффициент пропорциональности a в уравнении Фрейндлиха определяются экспериментально.

$$\frac{x}{m} = aP^n$$

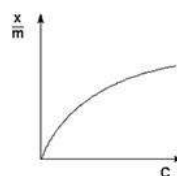
Логарифмируя уравнения, получаем:

$$\lg \frac{x}{m} = n \lg C + \lg a$$

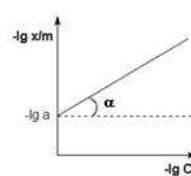
$$\lg \frac{x}{m} = n \lg P + \lg a$$

$$\lg a = n$$

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



Изотерма адсорбции Фрейндлиха в обычных координатах



Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах

Задача:

По опытным данным, полученным при изучении адсорбции углем бензойной кислоты из раствора ее в бензоле при 25 °С, определить графически константы К и 1/п в уравнении Фрейндлиха:

C, ммоль/г	0,006	0,025	0,053	0,118
X/m, ммоль/г	0,44	0,78	1,04	1,44

1. Находим логарифм C и X/m

Lg C

Lg 0,006 = - 2,2218

Lg 0,025 = - 1,6021

Lg 0,053 = - 1,2757

lg 0,118 = - 0,9281

Lg X/m

Lg 0,44 = - 0,3565

Lg 0,78 = - 0,1079

lg 1,04 = 0,017

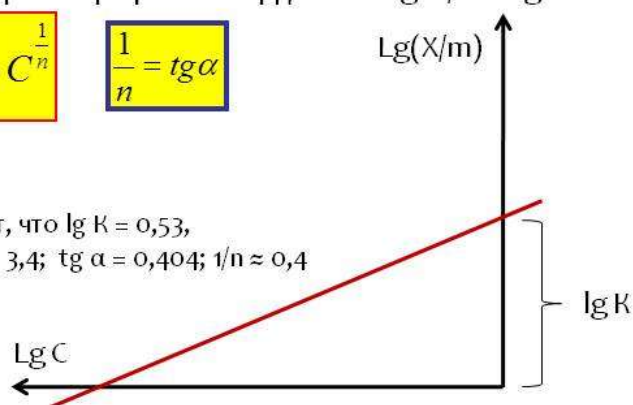
lg 1,44 = 0,1584

2. Строим график в координатах lg X / m - Lg C

$$\frac{X}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

$$\frac{1}{n} = \operatorname{tg} \alpha$$

Из графика следует, что lg K = 0,53, следовательно, K = 3,4; tg α = 0,404; 1/n ≈ 0,4



$$\frac{X}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}} = 3,4 \cdot C^{0,4}$$

Изотерма адсорбции бензойной кислоты углем (уравнение Фрейндлиха в линейной форме)

Задача:

Определить поверхностный избыток (кмоль/м²) при 10°С для раствора, содержащего 50 мг/л пеларгоновой кислоты C₈H₁₇COOH, поверхностное натяжение исследуемого раствора 57,0 · 10⁻³ н/м.

По справочнику находим σ воды при 10 °С:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 74,22 \cdot 10^{-3} \text{ н/м.}$$

Определяем концентрацию кислоты в растворе

$$C_2 = 0,05 / 158 = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_1 = 0.$$

По уравнению изотермы адсорбции Гиббса находим поверхностный избыток

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{3,2 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 283} \cdot \frac{57 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{3,2 \cdot 10^{-4}} = 7,318 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2$$

так как Γ > 0, то адсорбция положительна

Задача:

Используя уравнение Ленгмюра, вычислите адсорбцию валериановой кислоты и площадь S_0 , приходящуюся на молекулу на поверхности раздела водный раствор – воздух при $T = 350$ К и концентрации $C = 0,0001$ кмоль/м³, если известны константы уравнения Шишковского: $a=17,7 \cdot 10^{-3}$; $b = 19,72$.

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + bC) \xrightarrow{\text{дифференцируем}} \frac{d\sigma}{dC} = \frac{ab}{1 + bC}$$

Уравнение Шишковского

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad \text{Уравнение Гиббса}$$

Подставляем в уравнение Гиббса дифференцированное уравнение Шишковского:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{ab}{1 + bC}$$

Сопоставим это уравнение с уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_0 \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \rightarrow \begin{matrix} b = 19,72 \\ a = 17,7 \cdot 10^{-3} \end{matrix}$$

По условию

$$\Gamma_0 = a/RT = 17,7 \cdot 10^{-3} / 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 350 = 6,08 \cdot 10^{-9}$$

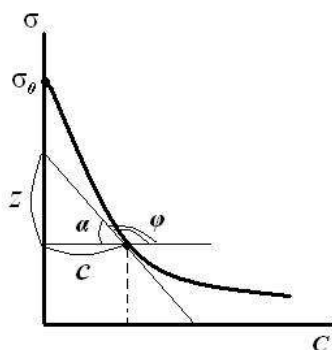
$$S_0 = 1/\Gamma_0 \cdot N_A = 1/6,08 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 27 \cdot 10^{-20} = 0,27 \text{ нм}^2$$

Расчет гиббсовской адсорбции с использованием изотермы поверхностного натяжения. Определение молекулярных констант ПАВ

Связь между гиббсовской (Γ) адсорбцией растворенного вещества, то есть избытка растворенного вещества в поверхностном слое, и изменением поверхностного натяжения раствора устанавливает **фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса**:

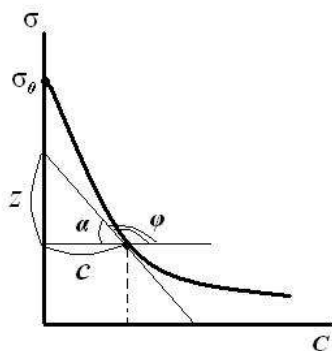
$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \left[\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right]$$

Зная зависимость $\sigma=f(C)$ можно рассчитать изотерму адсорбции ПАВ методом графического дифференцирования экспериментальной кривой.



Для этого в нескольких точках кривой $\sigma=f(C)$ проводят касательные и определяют тангенсы угла их наклона, которые соответствуют значениям производных $d\sigma/dC$ в этих точках.

Зная значения этих производных, рассчитывают величины Γ по уравнению Гиббса, строят изотерму адсорбции $\Gamma=f(C)$.



$$\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg} \varphi = -\operatorname{tg} \alpha = -\frac{Z}{C}$$

Тогда:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right) = -\frac{C}{RT} \cdot \operatorname{tg} \varphi = -\frac{C}{RT} \cdot \left(-\frac{Z}{C} \right) = \frac{Z}{RT}$$

Таким способом рассчитывают величины адсорбции Γ для ряда точек на кривой и по рассчитанным данным строят изотерму адсорбции в Ленгмюра координатах $\Gamma=f(C)$.

**Применение уравнения изотермы Ленгмюра к адсорбции на границе жидкость-газ.
Расчет молекулярных констант ПАВ**

Уравнение Ленгмюра позволяет определить размеры ПАВ в поверхностном слое. Для этого:

1. Уравнение Ленгмюра приводят к линейному виду:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} C.$$

2. Строят изотерму адсорбции в линейных координатах:

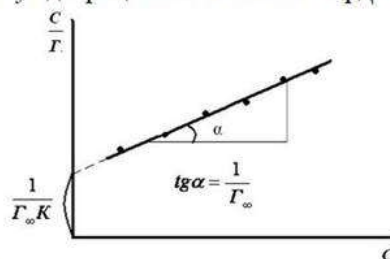


Рис.6.2. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

3. Определяют параметры K и Γ_{∞} .
4. Зная значение Γ_{∞} , определяют:

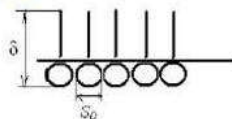
- площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз (S_0):

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A};$$

- длину молекулы (δ) ПАВ или толщину адсорбционного слоя:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho},$$

где: N_A – число Авогадро $6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, M – молярная масса адсорбата, ρ – плотность адсорбата.



Согласно исследованиям Лэнгмюра площадь, занимаемая одной молекулой большинства одноосновных кислот, составляет $0,20 \text{ нм}^2$, спиртов - $0,25 \text{ нм}^2$.

Толщина адсорбционного монослоя (δ) пропорциональна числу атомов углерода в молекуле.

задача

При исследовании поверхностной активности растворов уксусной кислоты при 20°C были получены следующие данные:

C , моль/л	0,0	0,01	0,1	0,5	1,0
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	70,02	66,88	61,66	57,28

Найдите площадь, занимаемую одной молекулой кислоты и толщину адсорбционного слоя (длину молекулы).

Найдем величину адсорбции Γ аналитическим способом

Аналитический способ расчета величины адсорбции

1. Чтобы найти величину адсорбции аналитическим способом воспользуемся уравнением: $\Gamma = -\frac{C_{\text{ср}}}{RT} \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \right)$. Рассчитаем среднее значение концентрации $C_{\text{ср}}$, а также значения ΔC , $\Delta\sigma$ и $\Delta\sigma/\Delta C$.

2. Полученные данные занесем в таблицу, заполнение которой продолжим после дальнейших расчетов:

$C_{\text{ср}}, \text{моль/л}$	$\Delta C, \text{моль/л}$	$\Delta\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	$\Gamma \cdot 10^6, \text{моль/м}^2$	$C_{\text{ср}}/\Gamma, \text{м}^2/\text{л}$
$\frac{0,00 + 0,01}{2} = 0,005$	$0,01 - 0,00 = 0,01$	$70,02 - 72,75 = -2,73$	0,55	$\frac{0,005}{0,55 \cdot 10^{-6}} = 0,91 \cdot 10^4$
$\frac{0,10 + 0,01}{2} = 0,055$	$0,1 - 0,01 = 0,09$	$66,88 - 70,02 = -3,14$	0,77	$\frac{0,055}{0,77 \cdot 10^{-6}} = 7,14 \cdot 10^4$
$\frac{0,50 + 0,10}{2} = 0,30$	$0,50 - 0,10 = 0,40$	$61,66 - 66,88 = -5,22$	1,58	$\frac{0,3}{1,58 \cdot 10^{-6}} = 18,98 \cdot 10^4$
$\frac{1,00 + 0,50}{2} = 0,75$	$1,00 - 0,50 = 0,50$	$57,28 - 61,66 = -4,38$	2,65	$\frac{0,75}{2,65 \cdot 10^{-6}} = 28,3 \cdot 10^4$

3. Рассчитаем величину адсорбции Γ по уравнению $\Gamma = -\frac{C_{\text{ср}}}{RT} \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \right)$:

$$\Gamma_1 = -\frac{0,005 \text{ моль/л}}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}} \left(\frac{-2,73 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{0,01 \text{ моль/л}} \right) = 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

$$\Gamma_2 = -\frac{0,055 \text{ моль/л}}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}} \left(\frac{-3,14 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{0,09 \text{ моль/л}} \right) = 0,77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

$$\Gamma_3 = -\frac{0,3 \text{ моль/л}}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}} \left(\frac{-5,22 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{0,4 \text{ моль/л}} \right) = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

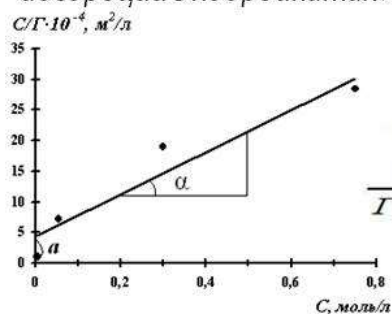
$$\Gamma_4 = -\frac{0,75 \text{ моль/л}}{8,314 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} \cdot 298 \text{ К}} \left(\frac{-4,38 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2}{0,5 \text{ моль/л}} \right) = 2,65 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

Полученные значения занесем в таблицу.

4. По полученным результатам расчетов, приведенных в таблице, строим изотерму адсорбции Ленгмюра в координатах $\Gamma = f(C)$.

5. Рассчитываем значения Γ/C для каждой $C_{\text{ср}}$ и полученные значения занесем в таблицу.

6. Для нахождения величины предельной адсорбции Γ_{∞} строим изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.



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

8. Рассчитываем константы уравнения Лэнгмюра:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} = \operatorname{ctg} \alpha = \frac{0,5 - 0,2}{(21,5 - 11) \cdot 10^4} = 2,86 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

$$K = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot a} = \frac{1}{2,86 \cdot 10^{-6} \cdot 4,5 \cdot 10^4} = 7,77 \text{ л/моль}$$

9. Зная величину Γ_{∞} , определим S_0 и δ :

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} = \frac{1}{2,86 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 5,8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$$

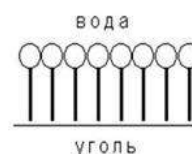
$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho} = \frac{2,86 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 \cdot 60 \text{ г/моль}}{1,05 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3} = 1,63 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Адсорбция на границе твердое тело-раствор

Здесь одновременно с адсорбцией растворенного вещества часто происходит и адсорбция растворителя.

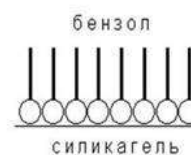
Молекулы ПАВ при адсорбции на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности так, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной.

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



Ориентация молекул ПАВ на поверхности активированного угля

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



Ориентация молекул ПАВ на поверхности силикагеля

Чем больше площадь поверхности, тем сильнее адсорбция. Адсорбция зависит от температуры ($\uparrow t$, \downarrow адсорбция, т.к. уменьшается энергия активации).

Адсорбция из растворов электролитов

Обменная

процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой, при котором 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.

Пример: метод ионного обмена (ионообменная хроматография) предназначена для разделения веществ

Специфическая

На поверхности твердой фазы ионов какого-либо вида **не сопровождается** выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Поэтому группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется **двойной электрический слой**.

Правило Пескова-Фаянса:

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

Сущность ионообменной хроматографии



Фазы системы

Неподвижная (НФ)

Неподвижной фазой обычно служит твердое вещество (его часто называют **сорбентом**) или пленка жидкости, помещенная на твердое вещество

Подвижная (ПФ)

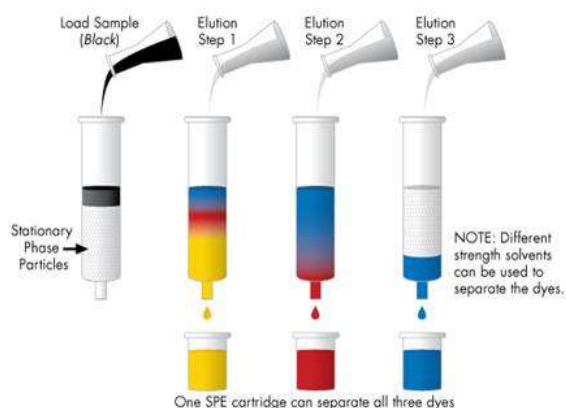
Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через НФ

Разделение веществ основано на распределении компонентов между двумя **фазами** – **неподвижной (НФ)** и **подвижной (ПФ)**.

Ионообменная хроматография основана на явлении **обменной сорбции**

Сорбция - процесс, связанный с накоплением того или иного компонента в неподвижной фазе или на границе раздела фаз

В ионообменной хроматографии НФ (сорбент) называют **ионообменником**



При пропускании раствора, содержащего электролиты, через ионообменник происходит обратимый обмен ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Разделение ионов связано с различной способностью к обмену ионов раствора, проходящего через ионообменник.

Ионообменные материалы

Неорганические

- оксид алюминия
- слабокислые алюмосиликаты;
- слабоосновные (оксиды, гидроксиды) алюмосиликаты,
- гидроксид циркония, оксид алюминия

Горные породы



Органические

ионообменные смолы на основе полистирола

Матрица состоит из трехмерных ВМС (полистирол, фенолформальдегидная смола).

Гранулы состоят из длинноцепных макромолекул полистирола, связанных редкими «мостиками» того же состава.

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.

Классификация ионообменных материалов по активному иону



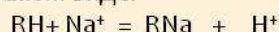
катионообменники

являются специально синтезированными полимерными материалами, нерастворимыми в воде веществами, содержащими в своей структуре ионогенные группы кислотного характера:

$-\text{SO}_3\text{H}$ – сульфогруппа; $-\text{COOH}$ – карбоксильная группа и др.
 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$; $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$ или $\text{R}-\text{H}$ и $\text{R}-\text{Na}$

(катионообменники могут находиться в двух формах: в водородной форме и в солевой форме)

Катионообменную реакцию можно записать в таком виде:



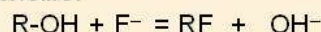
анионообменники

Анионообменники содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера:

OH^- , $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ и др.
 Их химические формулы схематически представляют:
 $\text{R}-\text{NH}_3\text{OH}$ или $\text{R}-\text{OH}$; $\text{R}-\text{NH}_3\text{F}$ или $\text{R}-\text{F}$

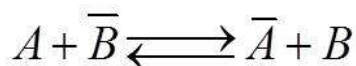
(анионообменники могут находиться в двух формах: в основной форме и в солевой форме).

Анионообменная реакция протекает по схеме:



Обмен ионов происходит в строго эквивалентных количествах! Именно поэтому, возможно количественное определение веществ в данном методе.

Реакцию обмена между ионами одинакового заряда схематично можно записать так:



A и B – ионы в подвижной фазе;
 \bar{A} и \bar{B} в фазе ионообменника

Соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе и в фазе сорбента определяется константой ионообменного равновесия $K_{\text{обм}}$

Применим к данному равновесию закон действия масс:

$$K_{\text{обм}} = \frac{A_{\bar{A}} \cdot A_B}{A_A \cdot A_{\bar{B}}},$$

где

$K_{\text{обм}}$ – константа ионного обмена

A_A и A_B – активность ионов в подвижной фазе

$A_{\bar{A}}$ и $A_{\bar{B}}$ – активность ионов в фазе ионообменника

ионообменник поглощает ионы из раствора, выделяя в него эквивалентное число других ионов с зарядом того же знака.

Между катионообменником и раствором происходит обмен катионами, между анионообменником – обмен анионами

Теоретическая емкость ионообменника

теоретическая емкость ионообменника 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.

Например, емкость катионита КУ-2 равна 4,8 мг-экв./г
Ионообменники нерастворимы в воде, но обладают способностью к набуханию, за счет наличия в их структуре гидрофильных ионогенных групп.

Характерной особенностью ионного обмена является его **обратимость**. Поэтому, поглощенные катионы могут извлекаться сильной кислотой из ионообменника, который при этом вновь переходит в водородную форму. Это процесс называется **регенерацией ионообменника**

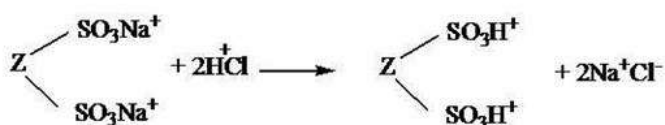
Важная характеристика ионообменника

Регенерация ионообменника

Процесс восстановления обменной емкости ионита называется **регенерацией**

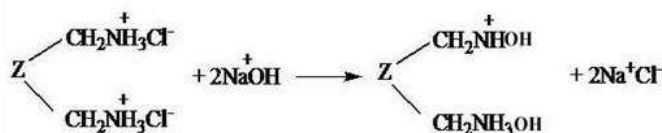
Регенерация катионитов

если после завершения ионного обмена на катионит подействовать кислотой, то он регенерируется и вновь переходит в активную водородную форму:



Регенерация анионитов

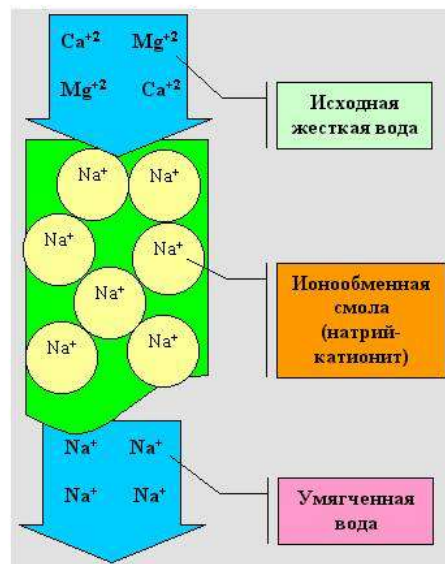
Аниониты регенерируют щелочью



Применение ионообменных смол



Умягчающие
картриджи для
воды



Умягчающие воды методом
ионного обмена



Катионитовые фильтры





Анионитовые фильтры



Бытовые фильтры

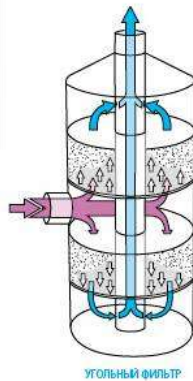
Адсорбция активированным углем



Физическая адсорбция

Принцип адсорбции на основе высокопористой структуры гранулированного угля. Каждый грамм активированного угля может иметь общую площадь поверхности, включая все его внутренние структуры пор, более 1000 м^2 .

Эффективность удаления загрязнений зависит от природы загрязняющего вещества, типа угля, начальных уровней загрязнения.



Высокая эффективность

Для малых расходов воды

Регенерации не подлежит



Блок адсорбции

