

АДСОРБЦИЯ

Адсорбция – это изменение концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз (термин происходит от лат. ad-на и sorbeo-поглощаю).

Адсорбция представляет собой самопроизвольный процесс перераспределения компонентов между поверхностным слоем и объемными фазами.

Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объемную фазу называют **десорбцией**. В соответствии с основным постулатом термодинамики в изолированной системе устанавливается динамическое равновесие (**адсорбционное равновесие**) между адсорбцией и десорбцией

Основные понятия и определения

Общая характеристика

Адсорбция – самопроизвольное концентрирование газообразного или растворенного вещества на поверхности раздела фаз.

адсорбент – адсорбирующее вещество;

адсорбтив – адсорбирующееся вещество (до адсорбции);

адсорбат – адсорбирующееся вещество (после адсорбции).

Процесс, обратный адсорбции, называют **десорбцией**.

В зависимости от агрегатного состояния адсорбента и адсорбтива различают адсорбцию на границе твердого тела и газа (Т – Г), жидкости и газа (Ж – Г) и твердого тела и жидкости (Т – Ж).

Более плотная фаза (определяющая форму поверхности) называется **адсорбентым** (обычно адсорбент это твердая или жидкая фаза)

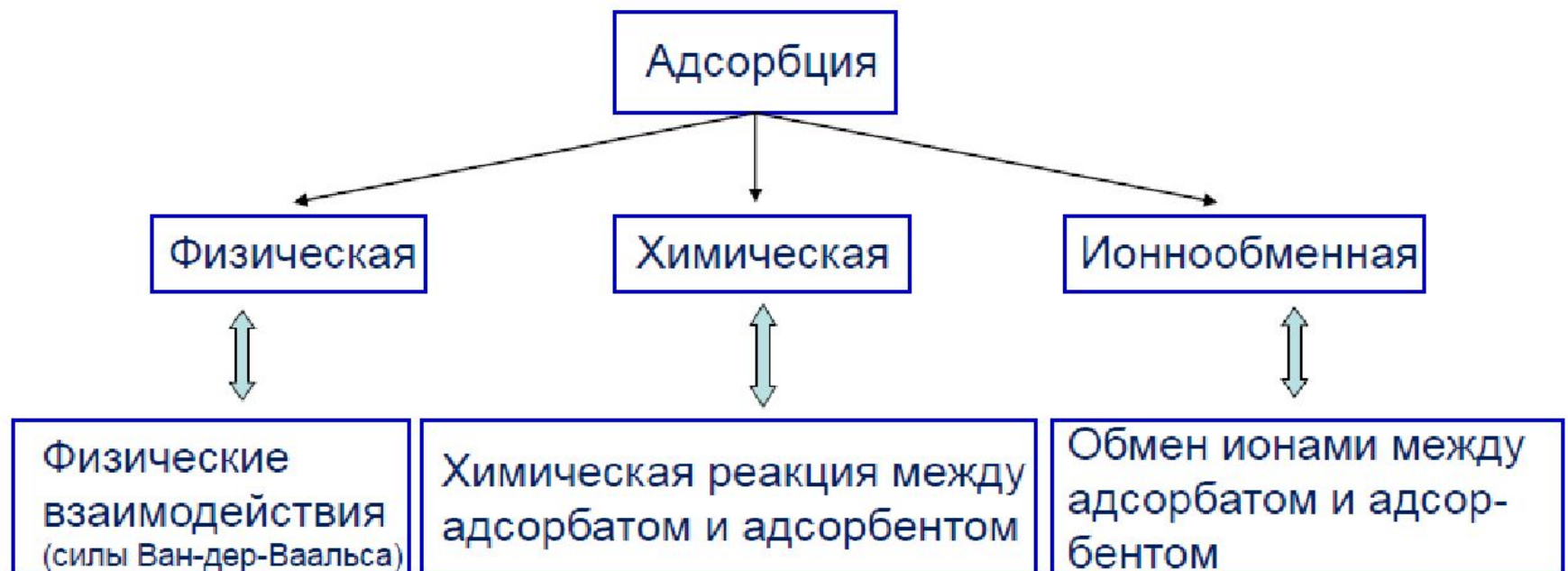
Вещество которое перераспределяется (жидкая или газообразная фаза) называется **адсорбатом**

Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела между фазами. В зависимости от агрегатного состояния смежных фаз различают адсорбцию газов на твердых адсорбентах, адсорбцию растворенных веществ на границах твердое тело – жидкость и жидкость – жидкость, а также адсорбцию на границе жидкий раствор – газ.

Адсорбция является одним из механизмов снижения свободной поверхностной энергии. В результате притяжения поверхностью раздела фаз находящихся вблизи нее молекул адсорбата свободная поверхностная энергия уменьшается, т. е. процессы адсорбции энергетически выгодны.

Межмолекулярные взаимодействия при адсорбции

Классификация механизмов адсорбции



Сравнительная характеристика физической и химической адсорбции

Характеристика адсорбции	Вид адсорбции	
	физическая	химическая
Агрегатное состояние: адсорбента адсорбата	Ж; Т Г; Ж	Ж; Т Г; Ж
Природа связи	непрочные связи типа сил Ван-дер-Ваальса и кулоновского взаимодействия	связи химические; образуются химические соединения
Индивидуальность молекул, атомов адсорбента, адсорбата	сохраняется	не сохраняется
Время*, с	$10^{-7} \dots 10^{-12}$	100.... 10^{17}

**имеется в виду среднее время пребывания молекул адсорбата на поверхности твердого адсорбента при температуре 25 °С.*

продолжение таблицы

	физическая	химическая
Специфичность	отсутствует	всегда имеется
Обратимость	всегда имеется	обычно отсутствует
Теплота, кДж/моль	8.....30	десятки, сотни
Энергия активации, кДж/моль	меньше 25	больше 25
Повышение температуры	кол-во адсорбата умен; физич. адсорб. может переходить в хемосорбцию	определяется природой химической реакции
Скорость	всегда очень быстрая	определяется природой химической реакции
Характер слоев	полислойная	монослойная

Основные различия между физической и химической адсорбцией.

Физическая адсорбция	Химическая адсорбция
1) Теплота адсорбции $\sim 10 \div 30$ кДж/моль	1) $\sim 100 \div 300$ кДж/моль
2) Скорость адсорбции $W \sim a$ – число ударов о стенку	2) $W = a \cdot \exp(-E/RT)$, где $E > 80 \div 120$ кДж/моль
3) Температурная зависимость скорости $W \sim a \sim \sqrt{T}$	3) $W \sim \exp(-E/RT)$ – скорость резко увеличивается с температурой
4) Адсорбция неспецифична и ряд по адсорбируемости сохраняется на любом адсорбенте.	4) Адсорбция специфична. Данный газ может с одним адсорбентом реагировать, с другим – нет.

Основные понятия и определения

Общая характеристика

Количественно адсорбцию выражают в абсолютных и избыточных величинах.

Абсолютная адсорбция (A) – это количество молей компонента (адсорбата) на единице площади поверхности адсорбента. Она равна концентрации адсорбата в поверхностном слое, умноженной на толщину этого слоя:

$$A = V_s C_s / S = ch,$$

где A – величина адсорбции (моль/м²);

V_s – объем поверхностного слоя;

h – толщина поверхностного слоя;

S – площадь поверхности адсорбента;

C_s – равновесная концентрация компонента (адсорбата) в объеме поверхностного слоя;

c – равновесная концентрация адсорбата в объемной фазе, за пределами поверхностного слоя.

Основные понятия и определения

Избыточная (гиббсовская) адсорбция (Γ) – это избыток числа молей компонента в объеме поверхностного слоя по сравнению с числом молей компонента в равном объеме объемной фазы, отнесенной к единице площади поверхности.

Она показывает, насколько увеличилась концентрация адсорбата в результате адсорбции:

$$\Gamma = V_s(C_s - c)/S = A - ch$$

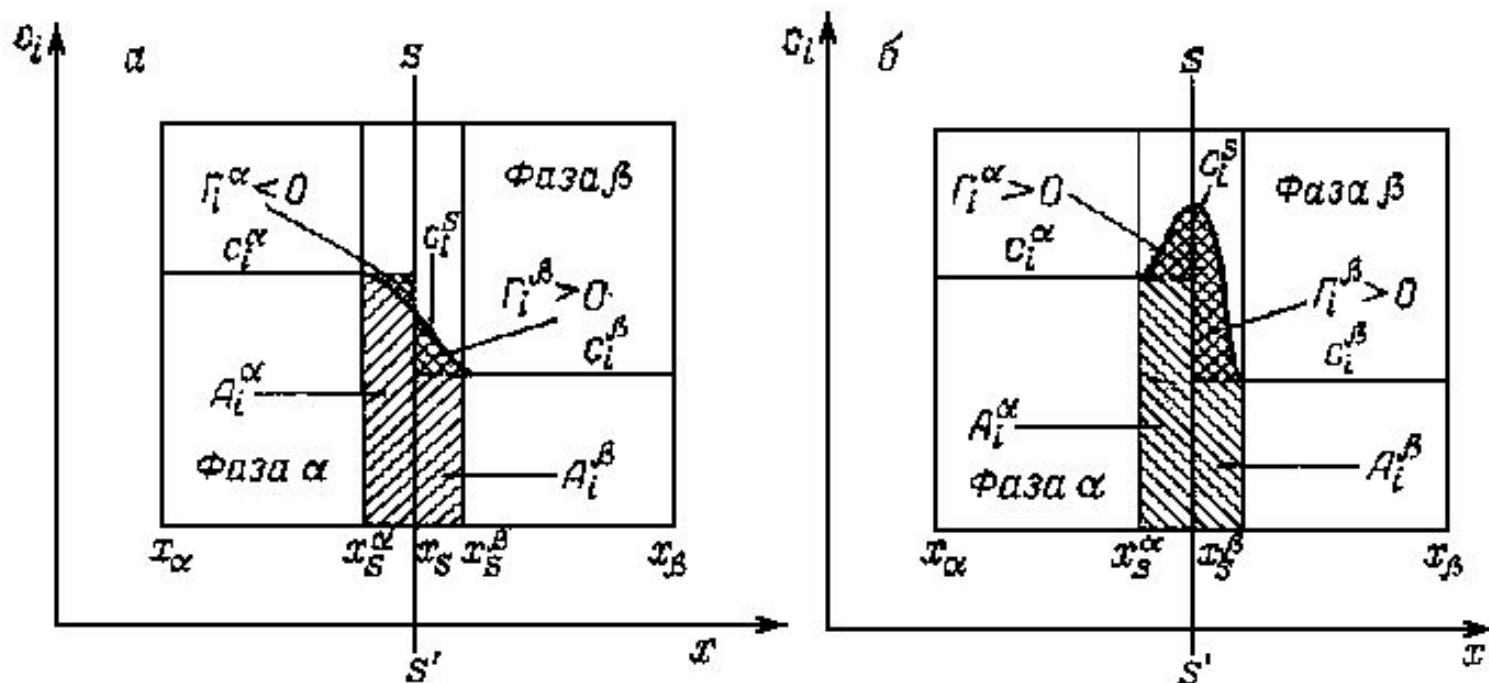
Величину избыточной адсорбции можно рассчитать не зная характеристик поверхностного слоя:

$$\Gamma = V(C_0 - c)/S,$$

где V – объем фазы (например, раствора), включающий поверхностный слой;
 C_0 – начальная концентрация адсорбата в объеме фазы (до адсорбции).

Размерность Γ и A : моль/м²; моль/кг.

Величины адсорбции



- На рисунке приведены графики зависимости , где концентрация го компонента; координата вдоль соприкасающихся фаз. На графиках представлена системы состоящие из двух фаз. Линия – сечение межфазной поверхности. Координаты и соответствуют границам поверхностного слоя.
 - График а - система со слабосорбирующимся компонентом; график б - с сильносорбирующимся компонентом.

Рассмотрим объединенное уравнение I и II законов термодинамики в открытой системе с учетом энергии поверхностного натяжения и изменения химических потенциалов для изохорного процесса

$$dU = TdS + \sigma dS_{нов} + \sum_i \mu_i dv_i$$

После интегрирования получим:

$$U = TS + \sigma S_{нов} + \sum_i \mu_i v_i$$

Запишем выражение для полного дифференциала U :

$$dU = TdS + SdT + \sigma dS_{нов} + S_{нов} d\sigma + \sum_i \mu_i dv_i + \sum_i v_i d\mu_i$$

Приравнявая выражение для dU получим

$$SdT + S_{нов} d\sigma + \sum_i v_i d\mu_i = 0$$

В случае $T = const$ получим выражение

$$S_{нов} d\sigma_i + \sum_i v_i d\mu_i = 0$$

Учитывая, что $\frac{v_i}{S_{нов}} = \Gamma_i$

Получим фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Зависимость поверхностного натяжения от адсорбции одного компонента, при постоянстве химических потенциалов других компонентов.

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_j = -\Gamma_i$$

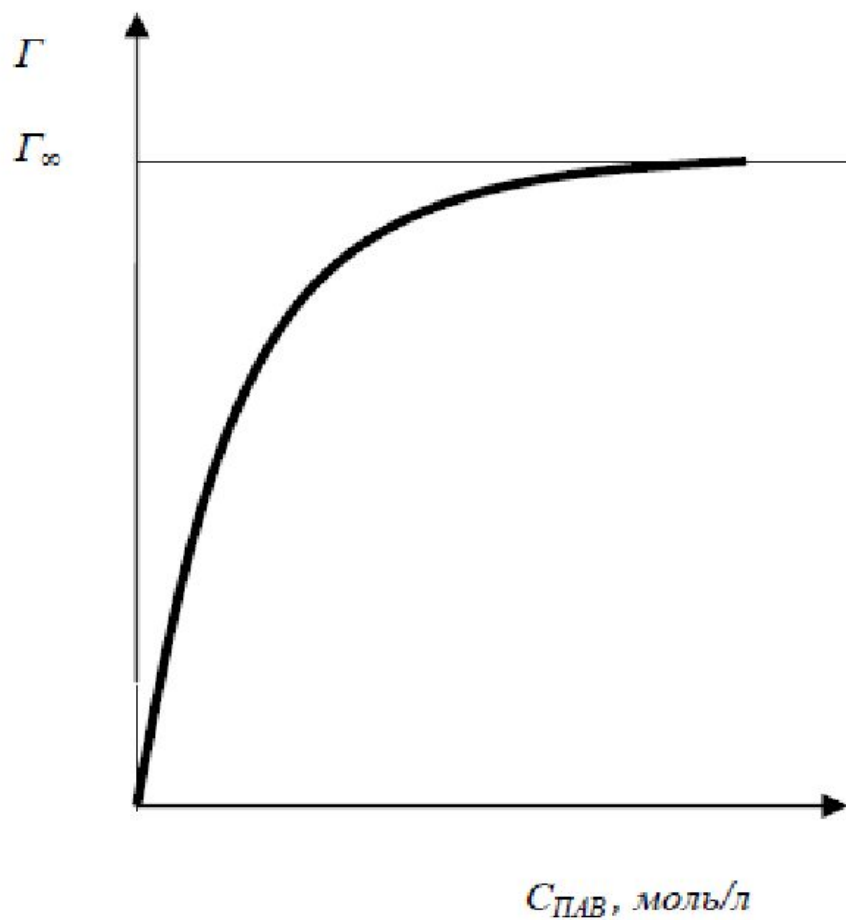
Количественно связь между величиной адсорбции и изменением поверхностного натяжения с концентрацией раствора $\frac{d\sigma}{dC}$ дается *адсорбционным уравнением Гиббса* (1878 г.):

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \text{ моль/см}^2,$$

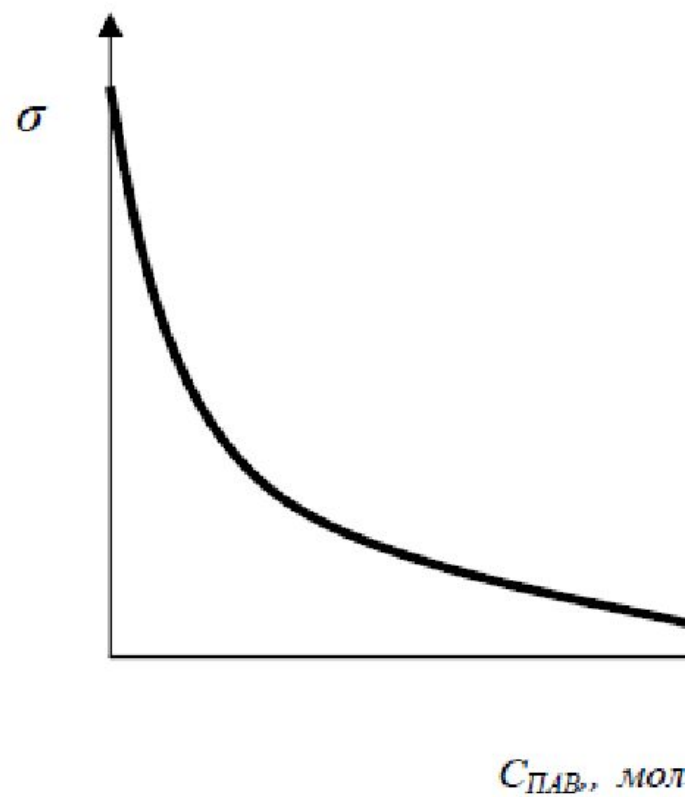
где C – концентрация ПАВ в растворе, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль К);

T – абсолютная температура, К.



а



б

Рис. 5. Изотермы: а - адсорбции Гиббса; б – поверхностного натяжения.

При адсорбции ПАВ на границе
раствор – газовая фаза:

$$g > 0, \quad \frac{d\sigma}{dc} < 0, \quad \Gamma > 0, \quad c_s > c$$

$$\Gamma = \frac{V_s(c^s - c)}{s} \approx \frac{V_s c^s}{s} = A$$

где V_s – объем поверхностного слоя;
 c_s и c – равновесные концентрации в
поверхностном слое и в объеме раство-
ра;

g - поверхностная активность

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}$$

Обозначение молекулы ПАВ:



Правило Дюкло-Траубе:

В гомологическом ряду ПАВ уве-
личение длины углеводородного
радикала на одну метиленовую
группу (-CH₂-) приводит к возрас-
танию поверхностной активности
~ в 3,2 раза (для водных раство-
ров).

$$g_{n+1} / g_n \approx 3,2$$

Для полярных растворителей:

$$g_{n+1} / g_n > 1$$

Для неполярных растворителей:

$$g_{n+1} / g_n < 1$$

В уравнении Гиббса отношение $-\frac{d\sigma}{dC}$ названо, по предложению П.А.

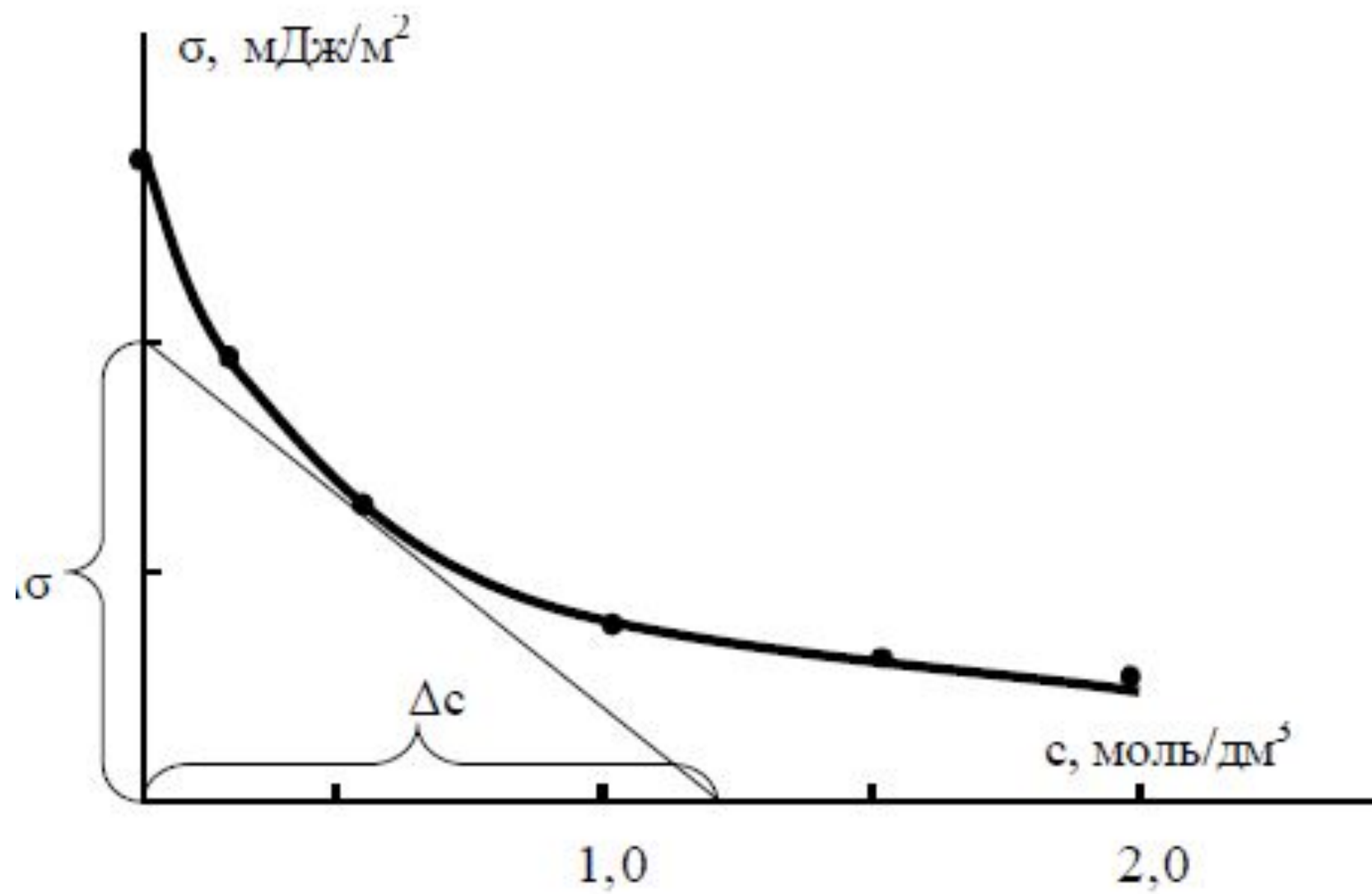
Ребиндера, *поверхностной активностью*.

В честь Гиббса величину $-\frac{d\sigma}{dC}$ обозначают **G** и называют *Гиббсом*

$$G = -\frac{d\sigma}{dC}.$$

Для растворов ПАВ производная $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, а величина **G** и адсорбция **Г** положительны.

Для растворов поверхностно-инактивных веществ $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, следовательно, поверхностная активность и адсорбция отрицательны.



Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора ПАВ

1. Область низких концентраций:

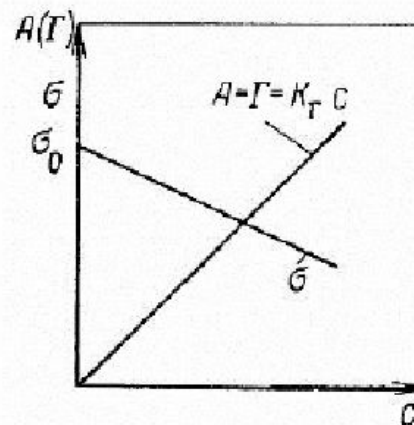
$$A = K_{\Gamma}c, \quad \Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad A \approx \Gamma$$

$$-\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = K_{\Gamma}c, \quad -d\sigma = RTK_{\Gamma}dc$$

$$-\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = RTK_{\Gamma} \int_0^c dc, \quad -(\sigma - \sigma_0) = RTK_{\Gamma}c$$

$$\sigma = \sigma_0 - RTK_{\Gamma}c$$

Поверхностная активность определяется адсорбционной способностью (K_{Γ}).



Изотермы адсорбции и поверхностного натяжения.

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = -\operatorname{tg} \alpha = RTK_{\Gamma}$$

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \frac{(K_{\Gamma})_{n+1}}{(K_{\Gamma})_n}$$

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора ПАВ

2. Область более высоких концентраций:

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}, \quad \Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad A \approx \Gamma$$

$$-\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = A_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}$$

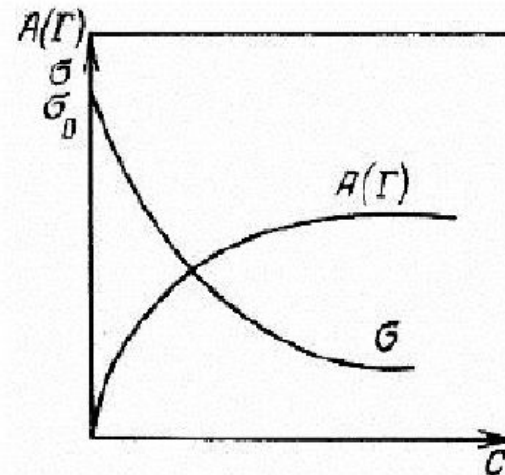
$$-d\sigma = A_{\infty} RT \frac{Kdc}{1+Kc}$$

$$-\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = A_{\infty} RT \int_0^c \frac{Kdc}{1+Kc}$$

$$-(\sigma - \sigma_0) = A_{\infty} RT \ln(1+Kc)$$

$$\boxed{\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1+Kc)}$$

(уравнение Шишковского)



Изотермы поверхностного натяжения и адсорбции

$$\boxed{\sigma = \sigma_0 - a \ln(1+bc)}$$

$$a = A_{\infty} RT; \quad b = K$$

Для практических целей изучают изменение поверхностного натяжения при изменении концентрации ПАВ (при $T = const$) и строят изотерму $\sigma = f(C_{ПАВ})$. А затем по этой изотерме графическим методом вычисляют величину адсорбции и, зная уравнение Гиббса, строят изотерму адсорбции.

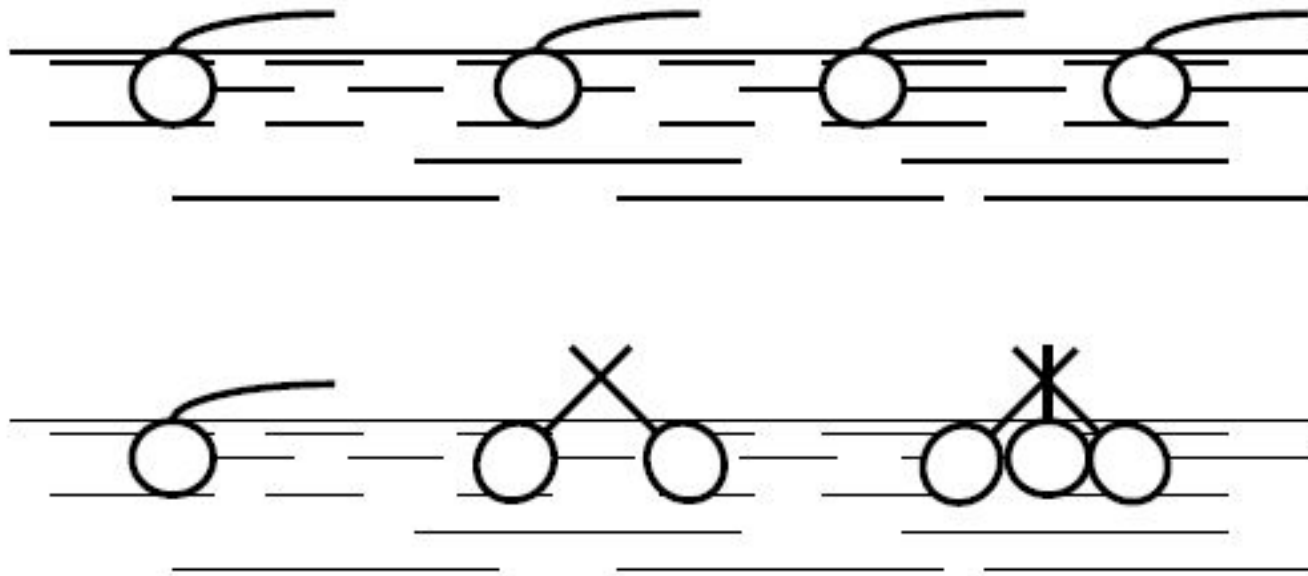


Рис. 2. Расположение молекул в ненасыщенном слое (кружком условно обозначена полярная - гидрофильная часть молекулы, хвостиком - гидрофобная углеводородная часть).

Исследуя поверхностное натяжение водных растворов, Траубе (1884-1888 гг.) установил, что для низших членов гомологического ряда жирных кислот с увеличением углеводородной цепи на метиленовую группу $-CH_2-$ поверхностная активность кислот возрастает в 3 – 3,5 раза при той же молярной концентрации (правило Траубе).

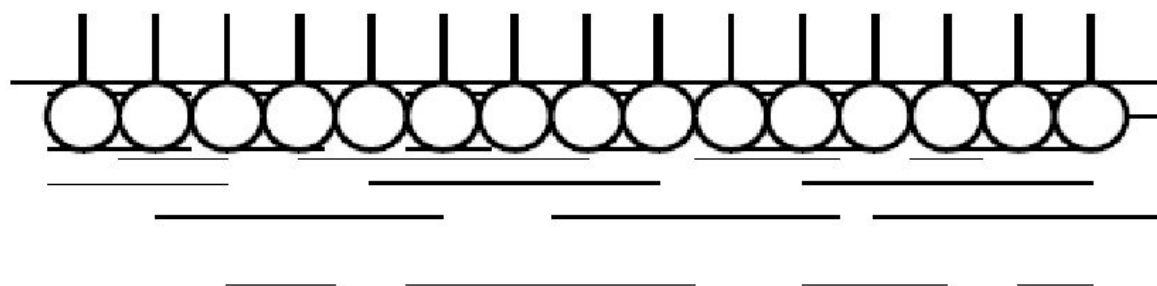
При увеличении концентрации ПАВ происходит сжатие адсорбционного слоя, углеводородные радикалы отрываются от воды и принимают наклонное положение к поверхности раздела, а при максимально возможной адсорбции молекулы располагаются перпендикулярно поверхности раздела, образуя так называемый «часток» Ленгмюра (рис. 6: а, б, в).

Общей для всех жирных кислот является полярная группа $-COOH$. Поэтому естественно предположить, что максимальная адсорбция Γ_{∞} (рис. 8 а), значение которой находится графически из экспериментальных данных, определяется именно размерами полярной группы и адсорбированный слой при этом *мономолекулярен*. Отсюда можно вычислить и площадь S_o , приходящуюся на одну полярную группу в адсорбированном слое:

$$S_o = \frac{S}{\Gamma_{\infty} N_A},$$

где N_A – число Авогадро.

По мере того как молекулы поверхностно-активного вещества все более и более тесно располагаются на поверхности, поверхностное натяжение на этой поверхности уменьшается. При достижении определенной концентрации вся поверхность будет покрыта молекулами растворенного вещества (рис. 3). Образуется насыщенный адсорбционный слой, в котором молекулы полностью ориентированы, а



поверхностное натяжение достигает минимального и постоянного значения.

Рис. 3. Расположение молекул в насыщенном слое.

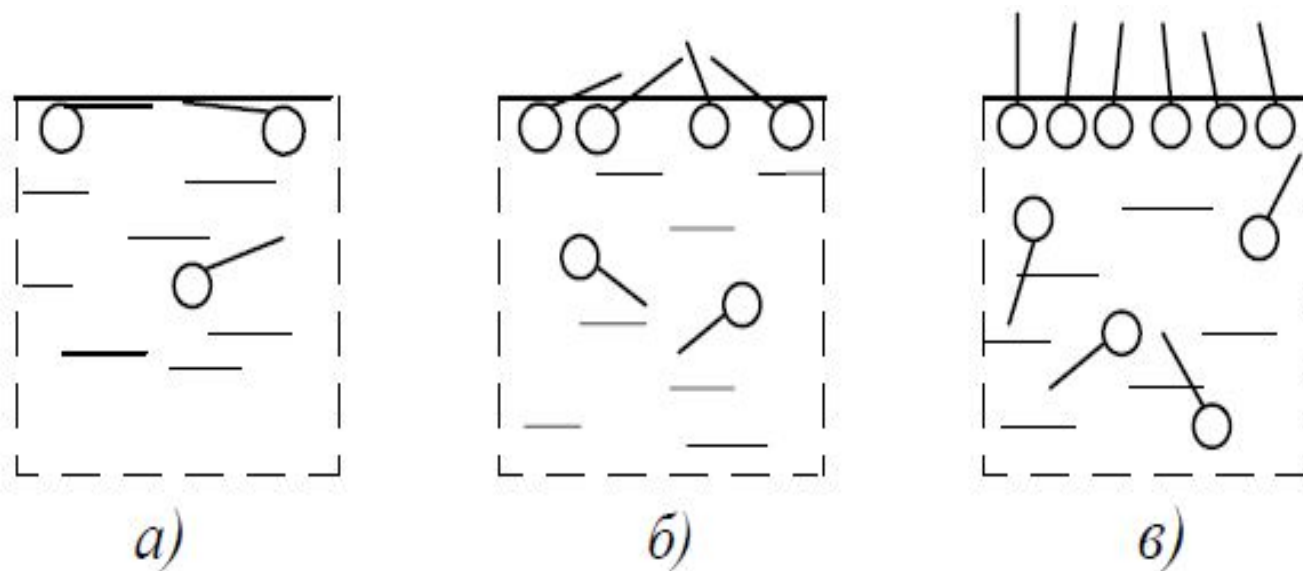
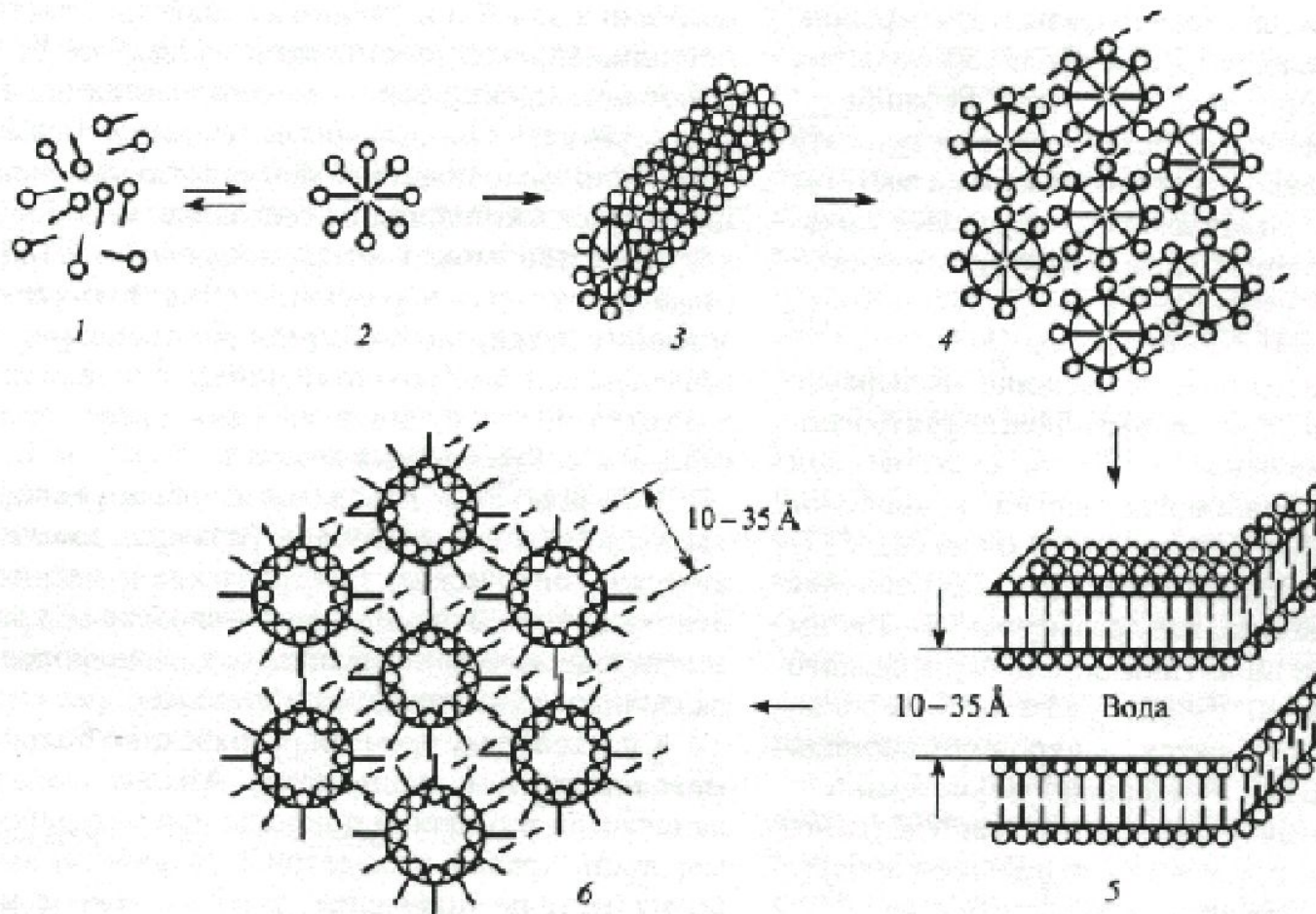


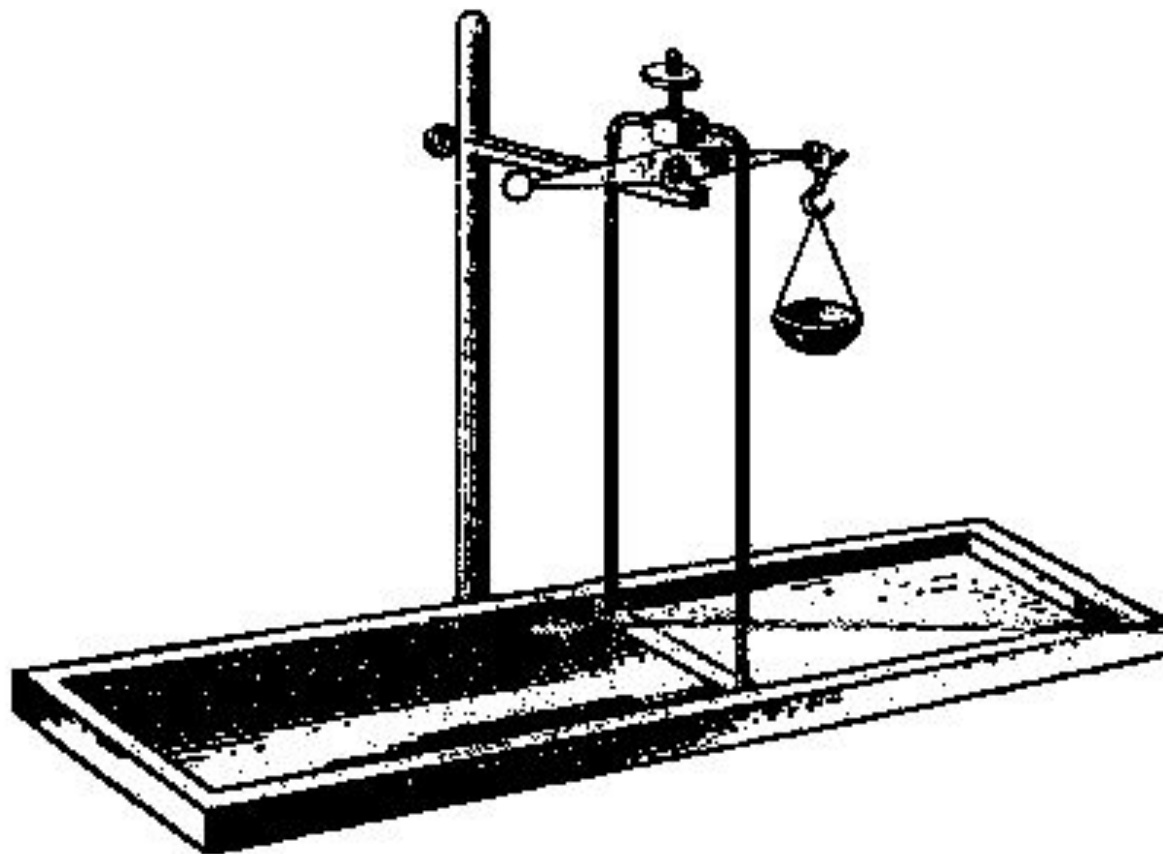
Рис. 7.1 Схема адсорбции поверхностно-активного вещества на границе водный раствор – воздух: а) низкое значение адсорбции; б) среднее значение адсорбции; в) максимальное значение адсорбции (Γ_{∞}).



Структуры, возникающие в растворах ПАВ.

- 1 – мономеры, 2 – мицелла, 3 – цилиндрическая мицелла,
 4 – гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы,
 5 – ламинарная мицелла, 6 – гексагонально упакованные
 капли воды в обратной мицеллярной системе

Весы Ленгмюра



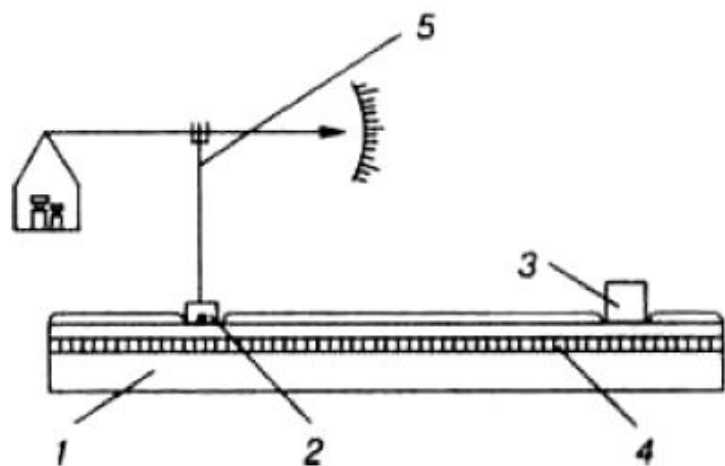
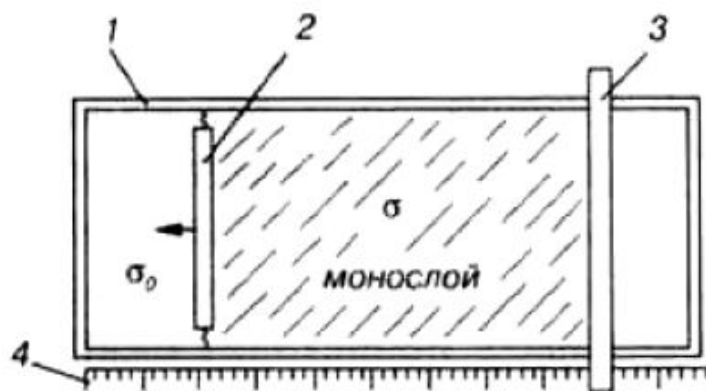


Рис. 1.14. Схема поверхностных весов Ленгмюра: 1 – кювета; 2 – поплавок; 3 – барьер; 4 – линейка для измерения площади монослоя; 5 – динамометрическое устройство

Уравнения состояния поверхностных адсорбционных пленок

1. Область низких концентраций:

$$\sigma = \sigma_0 - RTK_{\Gamma}c, \quad \sigma_0 - \sigma = RTK_{\Gamma}c$$

$$\sigma_0 - \sigma = \pi, \quad K_{\Gamma}c = A, \quad \pi = RTA$$

$$A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \right], \quad \frac{1}{A} = s_M \left[\frac{\text{m}^2}{\text{mol}} \right]$$

$$\pi s_M = RT, \quad pV = RT$$

где:

π – поверхностное давление;

s_M – площадь поверхности, занимаемая одним молекул.

Адсорбционная пленка ведет себя как идеальный двумерный газ.

α и β учитывают межмолекулярные взаимодействия и собственный размер молекул (как a и b).

2. Область более высоких концентраций:

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty}RT \ln(1 + Kc)$$

$$Kc \gg 1, \quad \ln(1 + Kc) \approx Kc, \quad \frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A_{\infty}Kc}$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}Kc}; \quad \frac{1}{A_{\infty}Kc} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A_{\infty}}$$

$$\frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A_{\infty}} = s_M - \beta$$

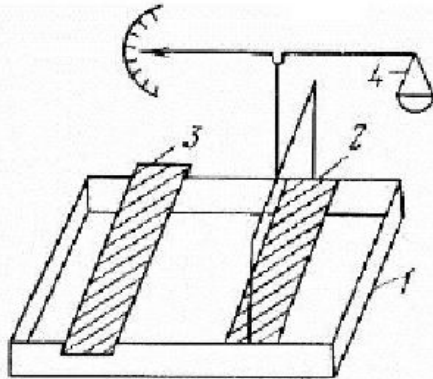
$$\pi(s_M - \beta) = RT, \quad p(V - b) = RT$$

3. Область высоких концентраций:

$$(\pi + \alpha / s_M^2)(s_M - \beta) = RT$$

$$(p + a / V^2)(V - b) = RT$$

Типы поверхностных пленок и определение их характеристик

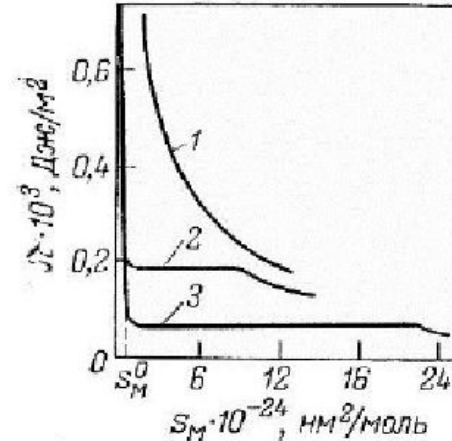


Принципиальная схема весов Ленгмюра:

1 – кювета; 2, 3 – неподвижная и подвижная планки; 4 – чашечка для разновесов.

Весы Ленгмюра позволяют измерять поверхностное давление π как функцию s_M .

1. $C_{11}H_{23}COOH$; 2. $C_{13}H_{27}COOH$;
3. $C_{15}H_{31}COOH$



Изотермы поверхностного давления карбоновых кислот:

- 1 - лауриновая; 2 – миристиновая;
- 3 – пальмитиновая.

$$\omega = \beta / N_A = s_M^0 / N_A = 1 / (A_\infty N_A); \quad \omega = 0,205 \text{ nm}^2$$

$$\delta = \frac{V_M}{s_M} = A_\infty \cdot V_M = A_\infty M / \rho$$

$$\delta_{-CH_2-} = 0,143(0,154) \text{ nm}$$

При адсорбции или растекании вещества на поверхности образуется поверхностная (адсорбционная) пленка этого вещества. Уравнение изотермы поверхностного натяжения для ПАВ позволяют перейти к состоянию поверхностных пленок.

При очень малых концентрациях ПАВ распределение вещества между раствором и поверхностным слоем описывается законом Генри

$$A = \Gamma = k_{\Gamma} c$$

Подставив это выражение в уравнение Гиббса получим:

$$k_{\Gamma} c = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

После разделения переменных и интегрирования:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = - \int_0^c k_{\Gamma} RT dc \quad \sigma_0 - \sigma = ART$$

Введем обозначения: $\pi = \sigma_0 - \sigma$ $s_m = \frac{1}{A}$

$$\pi s_m = RT$$

или если разделить на число Авогадро

$$\pi \omega = kT$$

ω — площадь приходящаяся в поверхностном слое на одну молекулу адсорбата

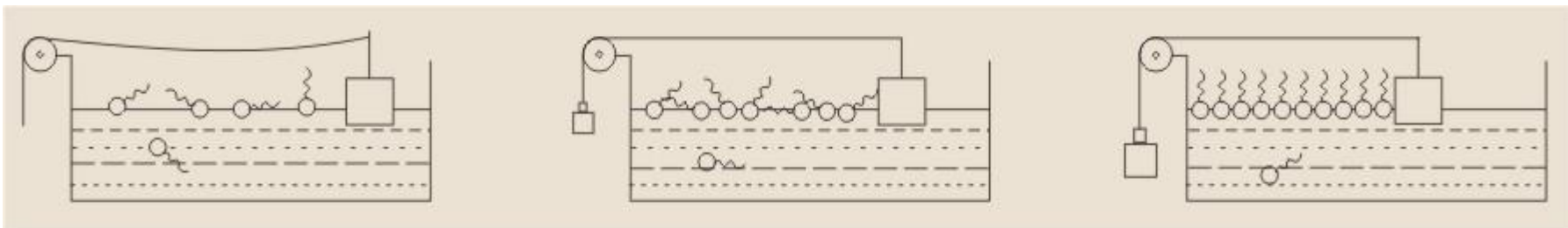
Полученные выражение аналогичны уравнению состояния идеального газа

$$PV_m = RT$$

В ряде случаев можно применять уравнение аналогичное уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\left(\pi + \frac{a}{\omega^2} \right) (\omega - b) = kT$$

В котором константа **a** характеризует силы взаимного притяжения адсорбат – адсорбат, а константа **b** площадь приходящуюся на молекулу адсорбата в плотном монослое



При небольшой концентрации амфифильного соединения мономолекулярный слой на поверхности не является сплошным. Молекулы практически не взаимодействуют друг с другом, их хвосты над поверхностью воды ориентированы произвольно, и такую фазу по аналогии с обычной газообразной фазой можно считать двумерным газом.

При уменьшении площади с помощью плавучего барьера молекулы сблизятся, но будут все еще хаотически ориентированы. Такую фазу можно назвать двумерной жидкостью.

При дальнейшем уменьшении площади дифильные молекулы приобретут ориентационную упорядоченность, сохраняя возможность перемещения в плоскости слоя. При этом дальнего позиционного порядка не существует, и новая фаза является двумерным жидким кристаллом.

Зависимость поверхностного давления π от площади s , занимаемой одним молем вещества, исследовал Ленгмюр (рис. 3.4). Резкое увеличение поверхностного давления при сжатии пленки отвечает образованию сплошного мономолекулярного слоя, в котором молекулы плотно прижаты друг к другу. Если площадь s , на которой размещен 1 моль вещества, разделить на число Авогадро, то получим площадь, непосредственно занимаемую одной молекулой.

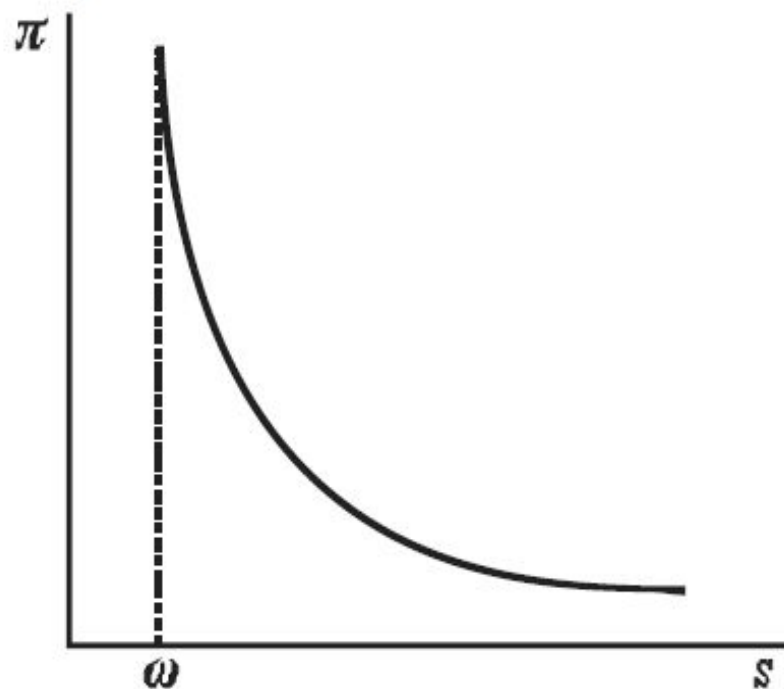
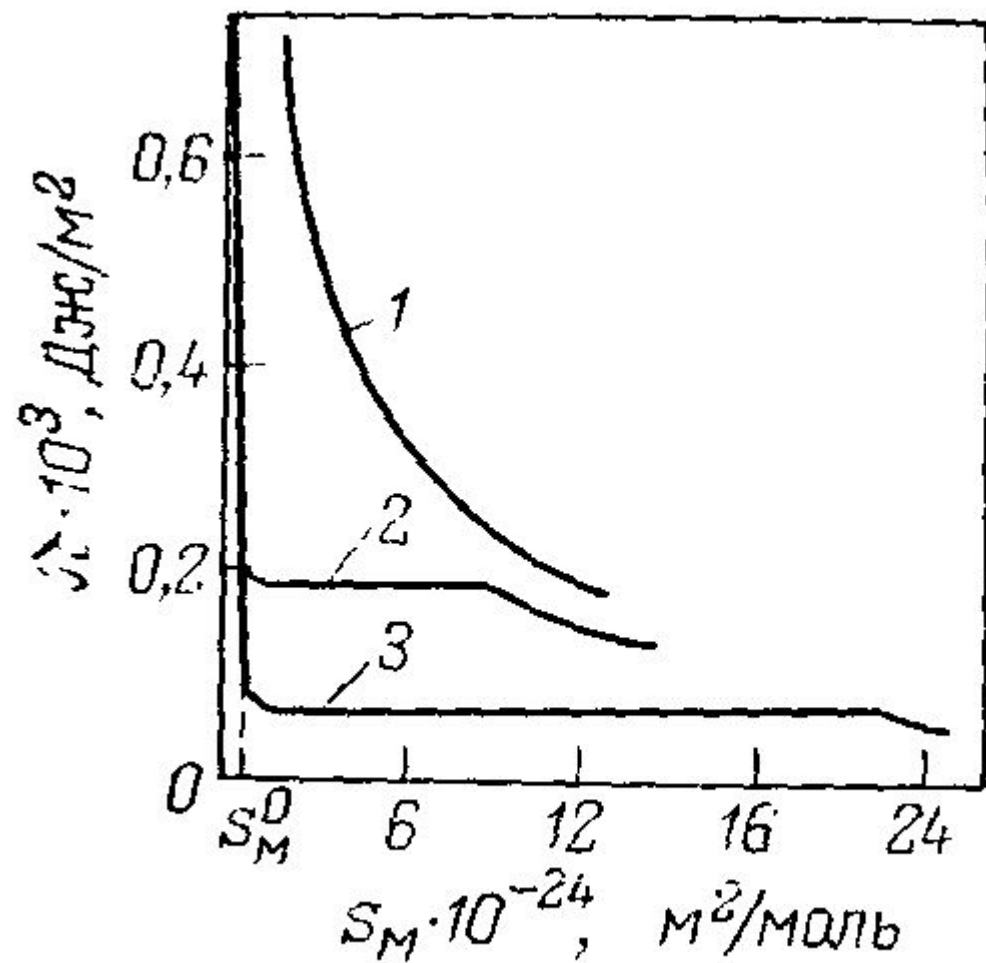


Рис 3.4. Зависимость поверхностного давления π от площади s , занимаемой 1 молем вещества



Физические взаимодействия

Силы Ван-дер-Ваальса

Диполь-дипольное взаимодействие
(силы Кеезома)

$$U_{att} = -\frac{2}{3} k_B T \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^6}$$

70%

Дисперсионное взаимодействие
(силы Лондона)

$$U_{att} = -\frac{C}{r^6}$$

100%

Индукционное взаимодействие
(силы Дебая)

$$U_{att} = -\frac{2}{3} k_A T \frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2^2}{r^6}$$

2-9%



Энергия притяжения

$$U_{att} = -\frac{\tilde{N}}{r^6}$$

$$U(r) = -\frac{C}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$$

Уравнение
Леннард-Джонса

Энергия отталкивания

$$U_{rep} = \frac{b}{r^m}$$

Адсорбция газов и паров на однородной поверхности

Закон Генри

Если адсорбат на поверхности адсорбента рассматривать как самостоятельную фазу, то условиям равновесия соответствует равенство химических потенциалов адсорбата в адсорбционном слое и в объемной фазе:

$$\bar{\mu} = \mu$$

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}^0 + RT \ln \bar{a}; \quad \mu = \mu^0 + RT \ln a$$

$$\bar{\mu}^0 + RT \ln \bar{a} = \mu^0 + RT \ln a$$

$$\frac{\bar{a}}{a} = \exp\left(-\frac{\bar{\mu}^0 - \mu^0}{RT}\right) = K_{\Gamma}; \quad T = \text{const}$$

$$\bar{a} = K_{\Gamma} a; \quad \bar{c} \bar{\gamma} = K_{\Gamma} c \gamma; \quad \bar{\gamma} \approx \gamma \approx 1, \quad \bar{c} = K_{\Gamma} c$$

$$\bar{c} = A;$$

$$A = K_{\Gamma} c$$

$$pV = nRT; \quad p = cRT; \quad c = \frac{p}{RT};$$

$$A = K_{\Gamma} p$$



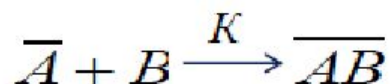
Адсорбция газов и паров на однородной поверхности

Теория Ленгмюра

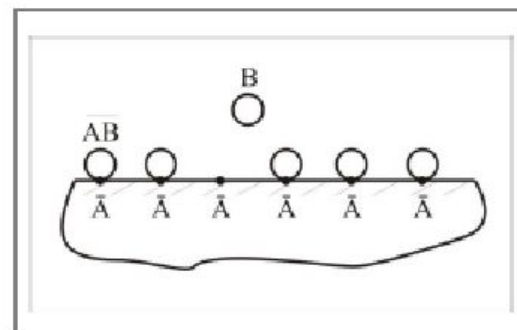
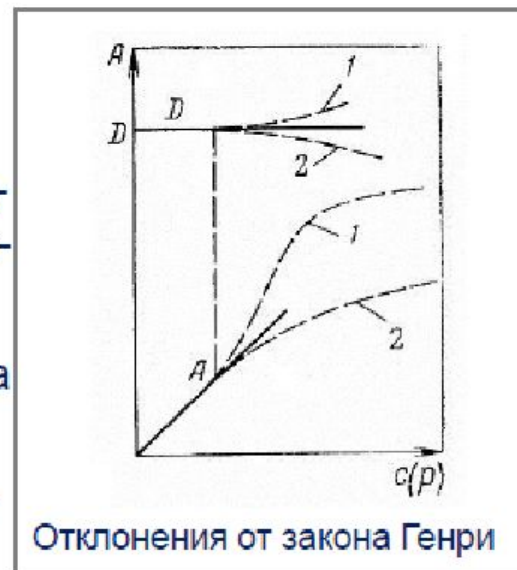
ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ:

1. Адсорбция протекает на адсорбционных центрах. Адсорбционные центры энергетически эквиваленты, (поверхность адсорбента энергетически однородная).
2. На адсорбционном центре адсорбируется только одна молекула (мономолекулярная адсорбция).
3. Адсорбированные молекулы не перемещаются по поверхности адсорбента (локализованная адсорбция).
4. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

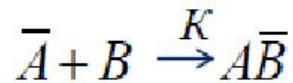
Если адсорбцию рассматривать как некую обратимую квазихимическую реакцию, то для элементарного акта:



где K – константа адсорбционного равновесия.



Адсорбция на однородной поверхности



$$K = \frac{[A\bar{B}]}{[\bar{A}] \cdot [B]}; \quad K = \frac{[A\bar{B}]}{[\bar{A}] \cdot p}$$

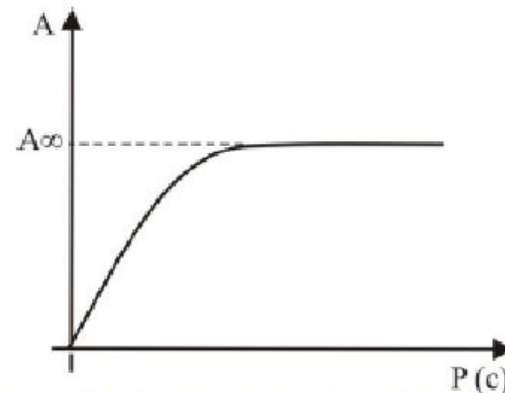
$$[A\bar{B}] = A; \quad [\bar{A}] = A_{\infty} - A$$

$$K = \frac{A}{(A_{\infty} - A) \cdot p}$$

$$A = Kp(A_{\infty} - A) = KpA_{\infty} - KpA$$

$$A(1 + Kp) = A_{\infty}Kp$$

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



Изотерма адсорбции Ленгмюра

Анализ уравнения Ленгмюра

Начальный участок

$$K \cdot p \ll 1; \quad A = A_{\infty} \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \approx A_{\infty} K \cdot p = K_{\Gamma} p$$

$$K_{\Gamma} = A_{\infty} K$$

Конечный участок

$$K \cdot p \gg 1; \quad A = A_{\infty} \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \approx A_{\infty}$$

$$\theta = \frac{A}{A_{\infty}} = 1$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен обратной величине адсорбции в плотном монослое. Величина a_m представляет интерес не сама по себе, а как средство вычисления важнейшей характеристики адсорбентов – удельной поверхности. Если известна площадка ω , которую занимает одна молекула в плотном монослое, то можно рассчитать удельную поверхность S адсорбента по уравнению

$$S = a_m N_A \omega,$$

где N_A – постоянная Авогадро. Однако в настоящее время для обработки экспериментальных изотерм с целью определения величины S предпочитают использовать более надежное уравнение БЭТ.

Ограничения теории Ленгмюра:

можно использовать только при отсутствии адсорбции вещества сверх мономолекулярного слоя.

Причины:

- поверхность твердого тела не вполне однородна энергетически;
- адсорбция не является строго локализованной;
- адсорбированные молекулы всегда взаимодействуют между собой;
- стехиометрия может нарушаться, вследствие чего адсорбция не будет ограничена образованием одного слоя.

Следствия:

- реальные изотермы адсорбции всегда отклоняются от изотермы Ленгмюра.
- невозможно получить правильные значения адсорбционного коэффициента и емкости монослоя, соответствующие их физическому смыслу.

$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \text{или} \quad A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

где A_{∞} – предельная мономолекулярная адсорбция.

где K – константа адсорбционного равновесия. В области малых давлений уравнение Ленгмюра переходит в уже знакомое нам уравнение изотермы Генри:

$$a = K_{\Gamma}p, \quad \text{где} \quad K_{\Gamma} = Ka_m.$$

И действительно, нередко экспериментальные изотермы имеют более или менее протяженный линейный участок при малых количествах адсорбированного вещества (см. рис. 3).

Адсорбция на однородной поверхности

Уравнение Ленгмюра в линейной форме

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

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

$$S_{y\partial} = N_A \cdot A_{\infty} \cdot s_0$$

где N_A – число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹);

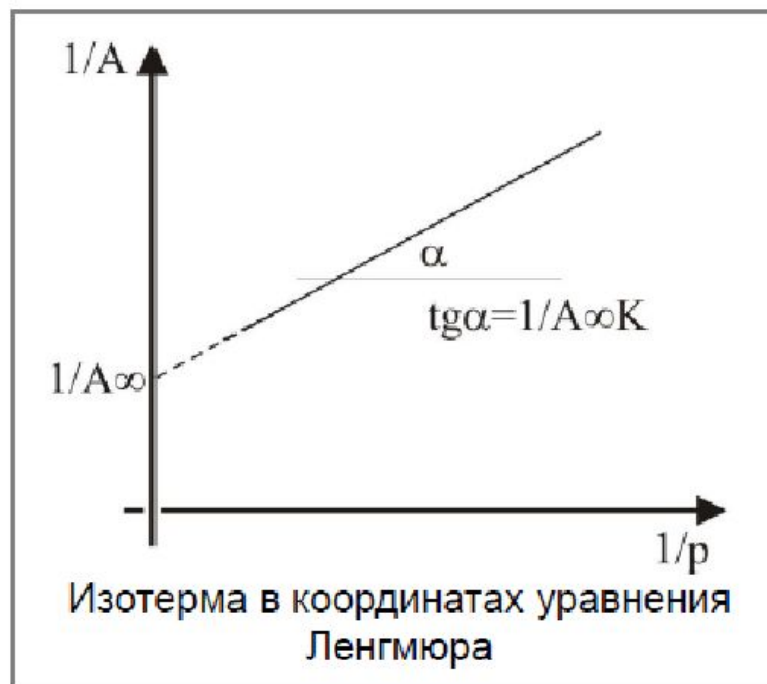
s_0 – площадь, занимаемая одной молекулой;

$S_{y\partial}$ – удельная поверхность.

h – толщина предельного адсорбционного слоя;

M – молекулярная масса растворенного вещества;

ρ – плотность растворенного вещества.



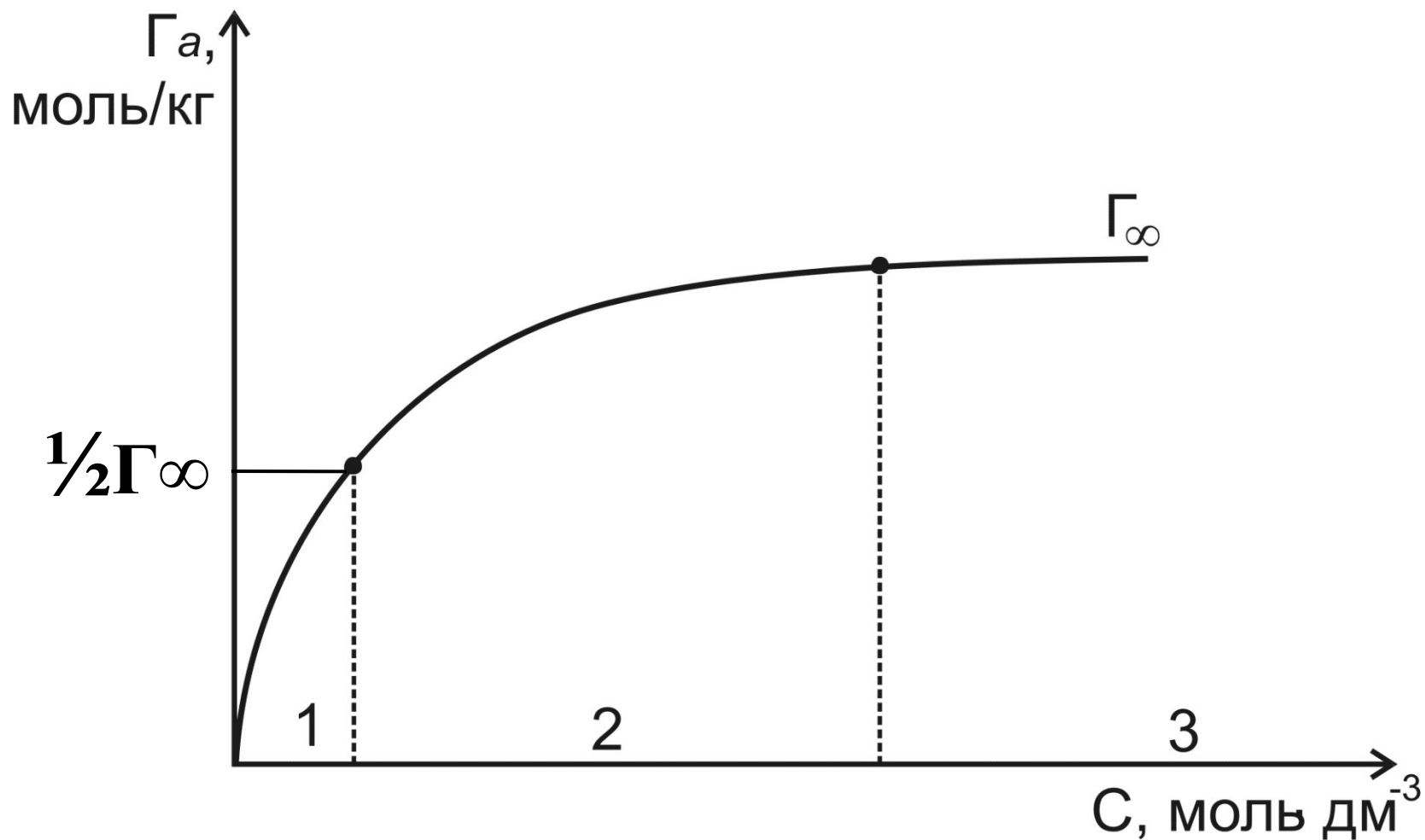
$$h = A_{\infty} M / \rho$$

при этом $1/A_{\infty}$ отвечает отрезку, отсекаемому на оси ординат, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/(A_{\infty}K)$. Зная величину A_{∞} , можно вычислить площадь, приходящуюся на одну молекулу вещества в насыщенном мономолекулярном слое

$$s_0 = \frac{1}{A_{\infty}N_a}, \quad (7.19)$$

где N_a – число Авогадро.

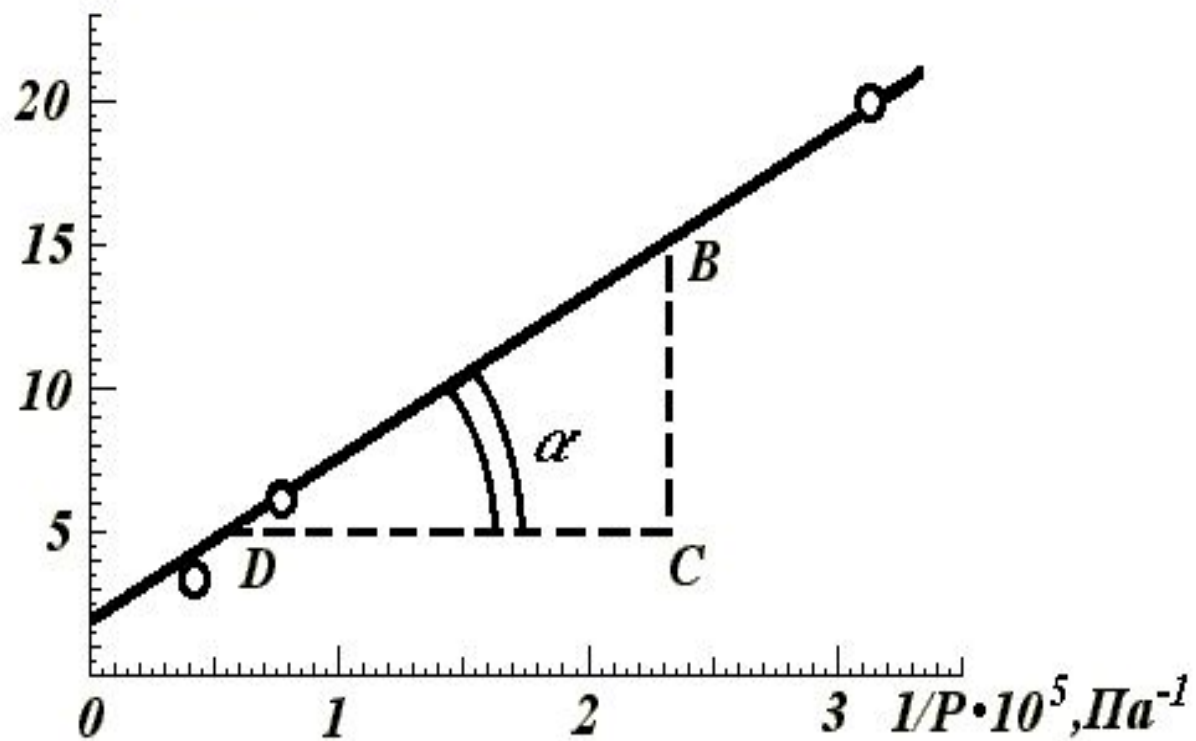
Изотерма адсорбции Лэнгмюра



Уравнение Ленгмюра в линейной форме

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

$1/A, \cdot 10^2 \text{ z/mz}$



при этом $1/A_{\infty}$ отвечает отрезку, отсекаемому на оси ординат, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/(A_{\infty}K)$. Зная величину A_{∞} , можно вычислить площадь, приходящуюся на одну молекулу вещества в насыщенном мономолекулярном слое

$$s_0 = \frac{1}{A_{\infty}N_a}, \quad (7.19)$$

где N_a – число Авогадро.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен обратной величине адсорбции в плотном монослое. Величина a_m представляет интерес не сама по себе, а как средство вычисления важнейшей характеристики адсорбентов – удельной поверхности. Если известна площадка ω , которую занимает одна молекула в плотном монослое, то можно рассчитать удельную поверхность S адсорбента по уравнению

$$S = a_m N_A \omega,$$

где N_A – постоянная Авогадро. Однако в настоящее время для обработки экспериментальных изотерм с целью определения величины S предпочитают использовать более надежное уравнение БЭТ.

Уравнение Лангмюра можно использовать только при условии, что адсорбция вещества сопровождается образованием мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической (в отсутствие конденсации на поверхности адсорбента), а также при адсорбции из растворов.

Уравнение Фрейндлиха.

$$\Gamma = K \cdot C^{1/n}$$

K , $1/n$ – эмпирические постоянные,

т.е. на основе экспериментальных данных;

C – равновесная концентрация вещества, моль/дм³;

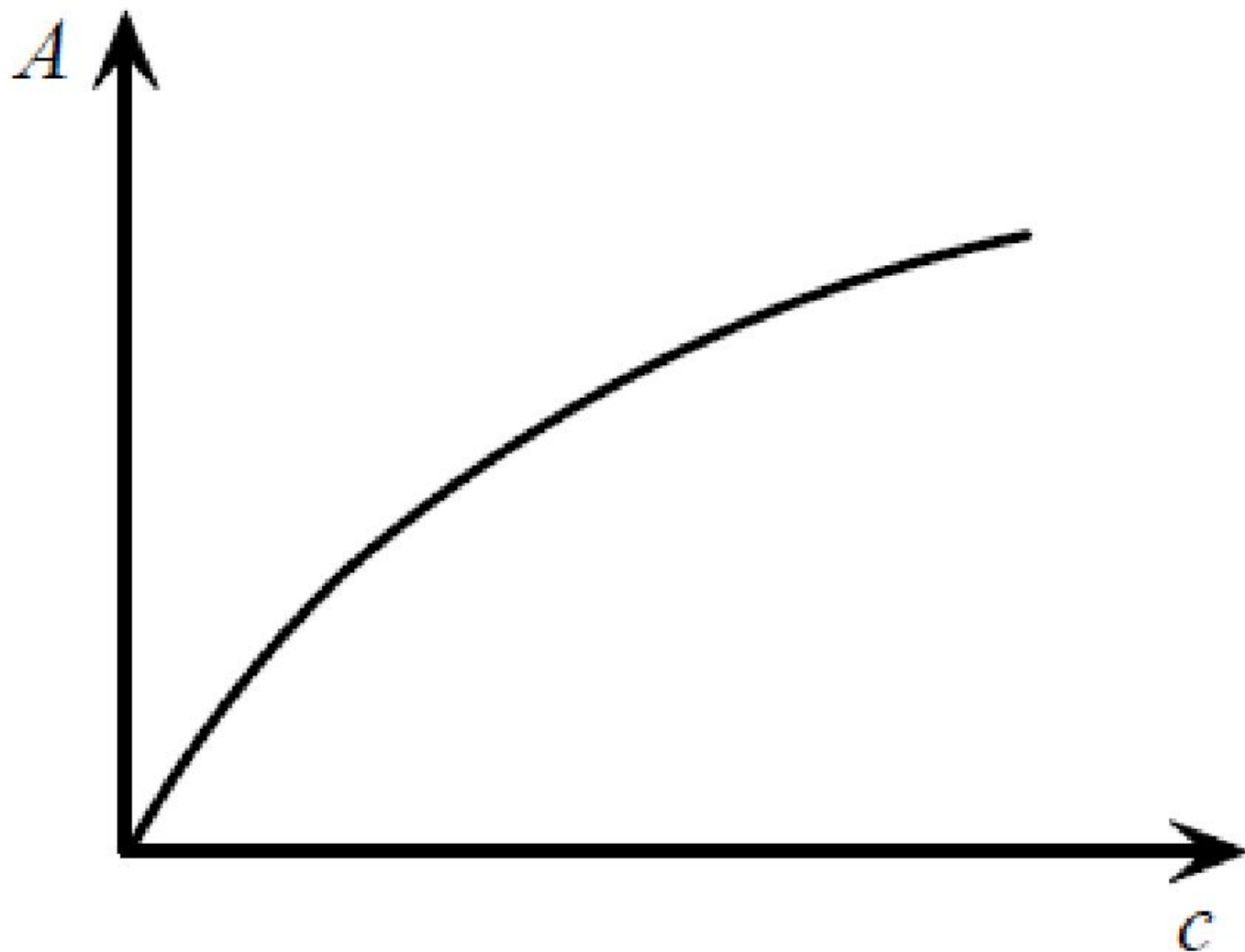
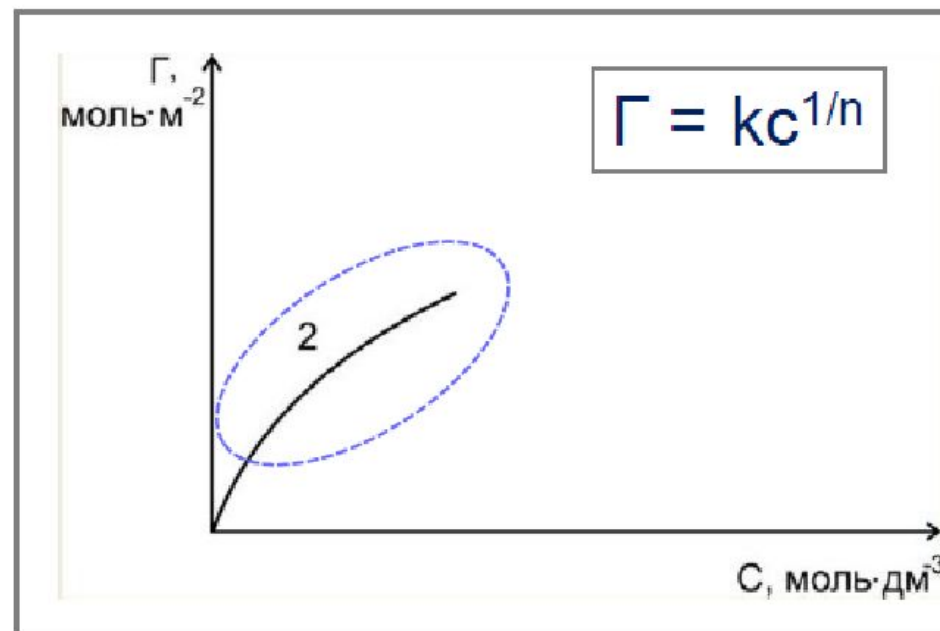


Рис. 7.2. Изотерма адсорбции Фрейндлиха.

Адсорбция газов и паров на однородной поверхности

Изотерма Фрейндлиха

Уравнение описывает адсорбцию при средних значениях концентрации (или давлении) компонента; успешно используется для представления опытных данных, но не имеет теоретической основы.



Уравнение Фрейндлиха.

$$\Gamma = K \cdot C^{1/n}$$

K , $1/n$ – эмпирические постоянные,

т.е. на основе экспериментальных данных;

C – равновесная концентрация вещества, моль/дм³;

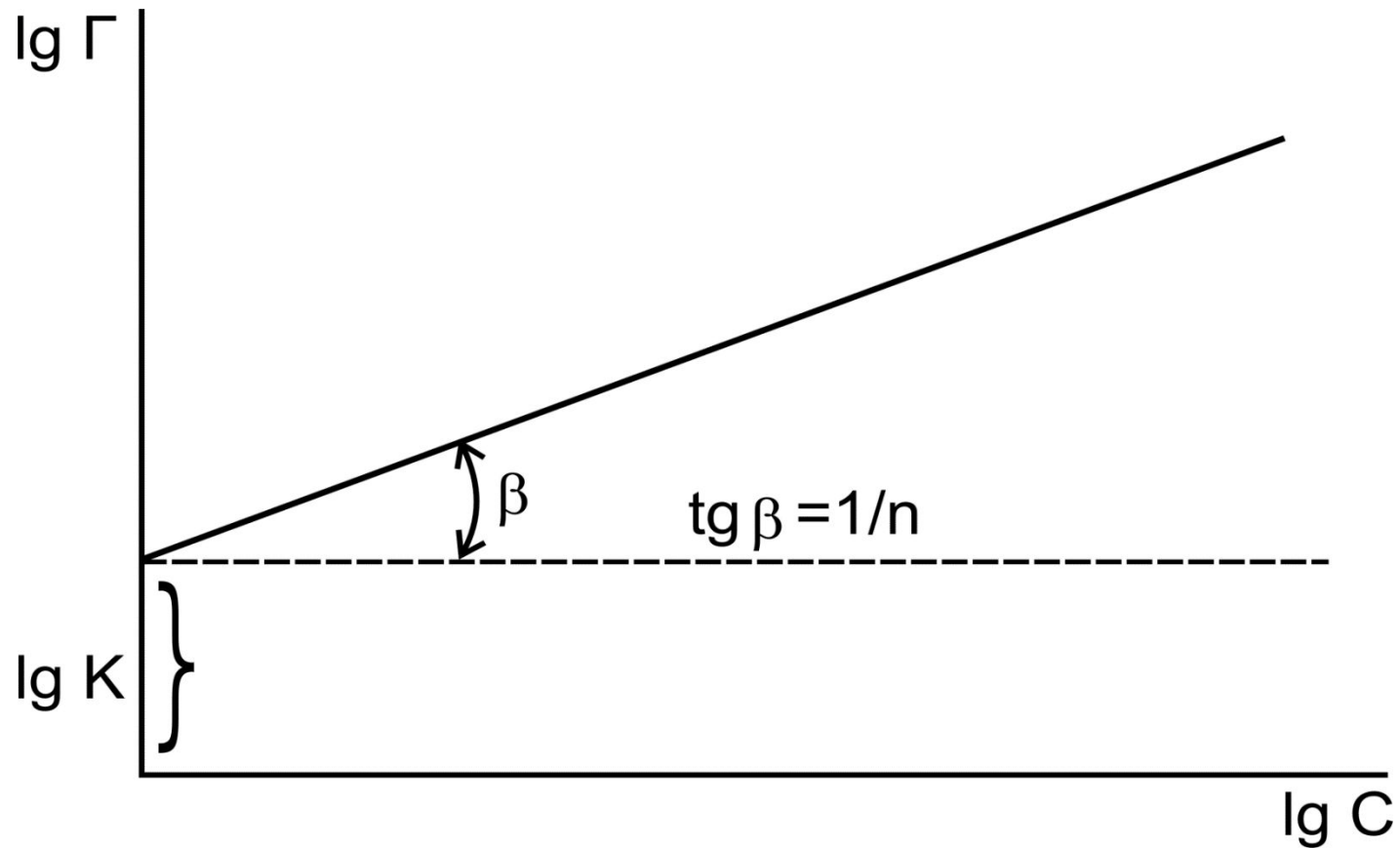
Обычно уравнение Фрейндлиха (7.10) используется в логарифмической форме

$$\ln A = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln c, \quad (7.11)$$

позволяющей построить прямолинейный график зависимости

$\ln A = f(\ln c)$ и определить параметры β и $\frac{1}{n}$.

Графическое нахождение констант в уравнении Фрейндлиха



Адсорбция газов и паров на однородной поверхности

Графическое определение коэффициентов в уравнении Фрейндлиха.

$$\Gamma = k c^{1/n}$$

Коэффициенты определяют экспериментально из графика логарифмической зависимости, получаемой на основе уравнения вида

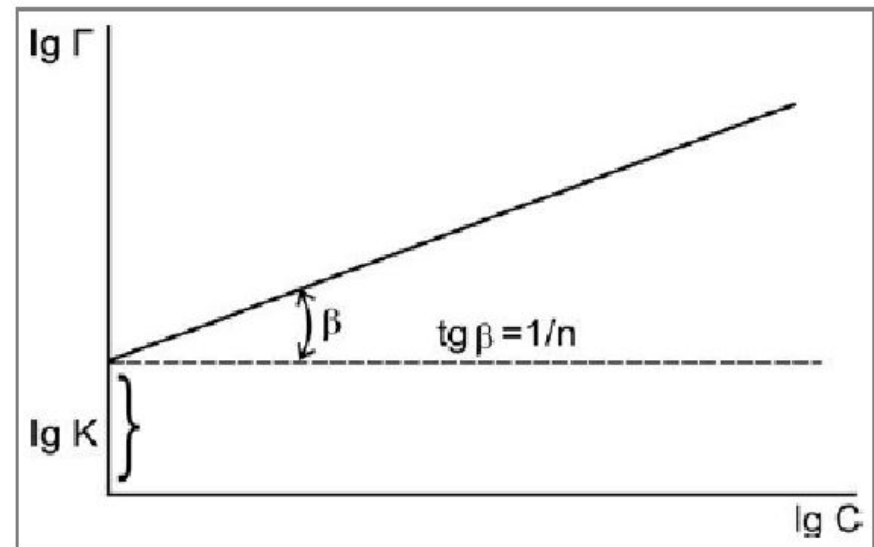
Физический смысл коэффициента k :

численно соответствует адсорбции при равновесной концентрации, равной 1 моль/л.

$1/n$ – величина, характеризующая степень приближения изотермы к прямой.

При адсорбции газов эта величина изменяется от 0,2 до 1; жидкостей – от 0,2 до 0,5.

$$\lg \Gamma = \lg k + 1/n \lg c$$



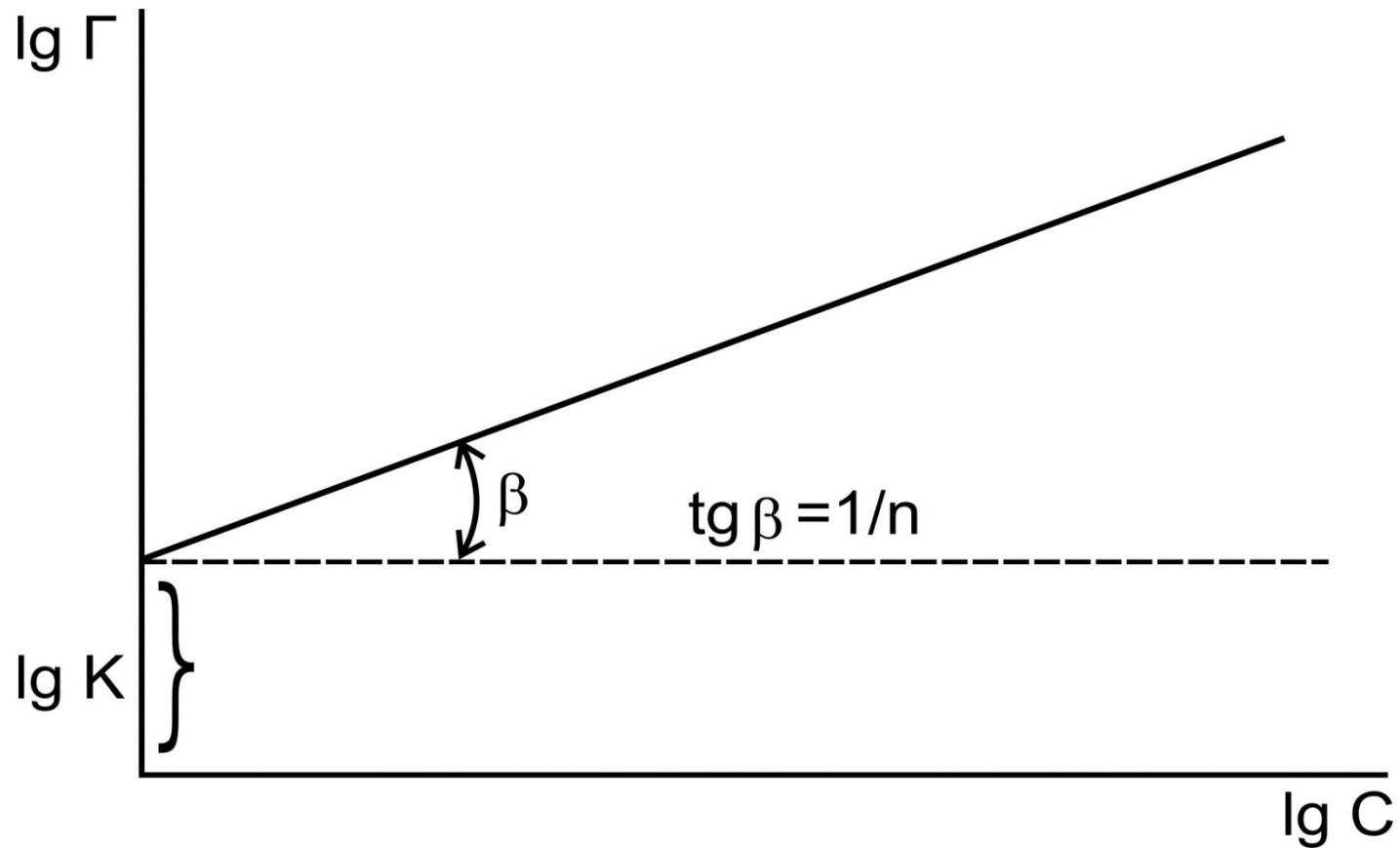
Обычно уравнение Фрейндлиха (7.10) используется в логарифмической форме

$$\ln A = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln c, \quad (7.11)$$

позволяющей построить прямолинейный график зависимости

$\ln A = f(\ln c)$ и определить параметры β и $\frac{1}{n}$.

Графическое нахождение констант в уравнении Фрейндлиха



Современная обобщенная теория полимолекулярной адсорбции была развита в 1935-1940 гг. Брунауэром, Эмметом и Теллером. Эта теория получила название *теории БЭТ* по первым буквам имен авторов.

Основные положения

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров (поверхность однородна, все активные центры одинаковой силы).

2. Взаимодействие соседних адсорбированных молекул в первом и последующих слоях отсутствуют.

3. Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой возможный активный центр для адсорбции молекулы следующего адсорбционного слоя (адсорбция многослойна).

4. Первый слой адсорбата образуется в результате действия сил Ван-дер Вальса между адсорбентом и адсорбатом, последующие в результате конденсации.

5. Все молекулы во втором и более далеких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.

6. Возможно построение последующих слоев при незаполненном первом.

Брунауэр, Эммет и Теллер отказались от второго допущения Ленгмюра, приводящего к мономолекулярной адсорбции. Для случая, когда температура адсорбтива ниже критической (то есть, это еще пар) они разработали *теорию полимолекулярной адсорбции*. После анализа многочисленных реальных изотерм адсорбции ими была предложена их классификация на основе выделения пяти основных типов изотерм (см. рис. 9.1).

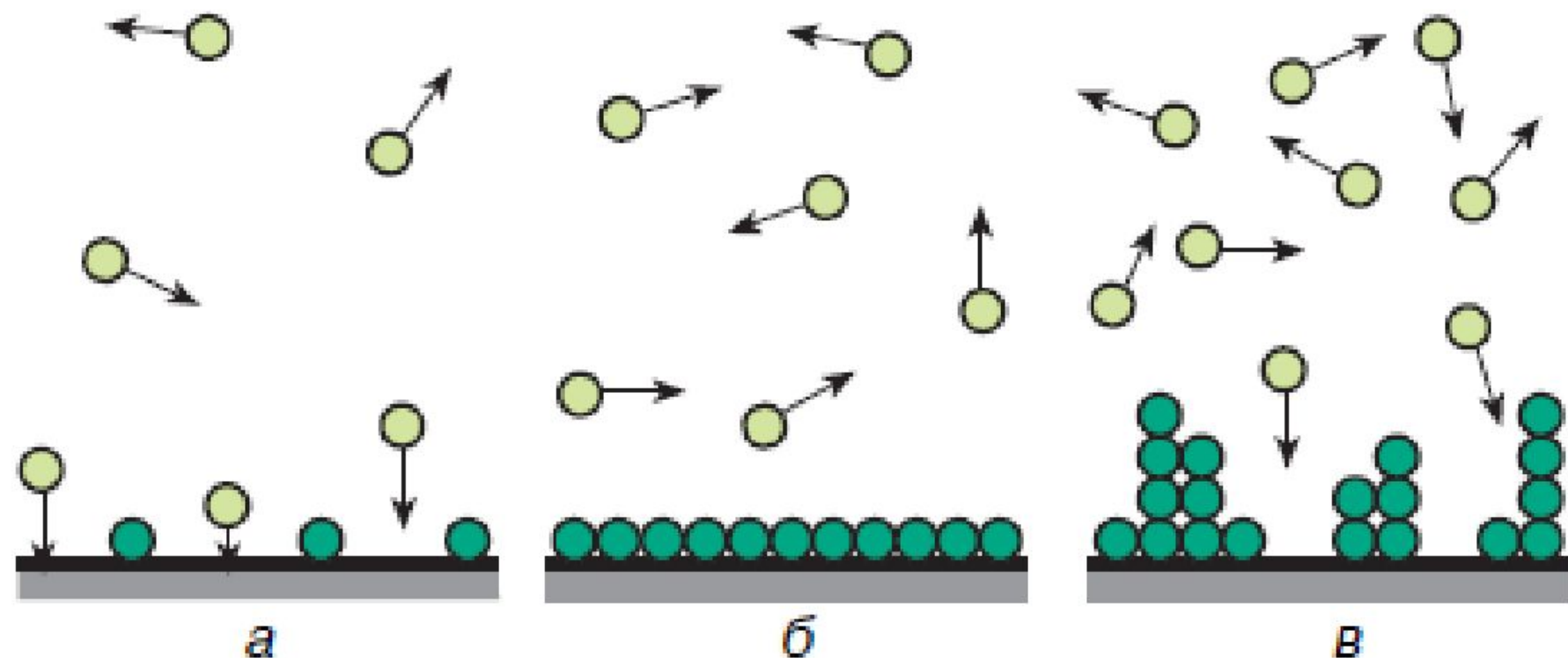
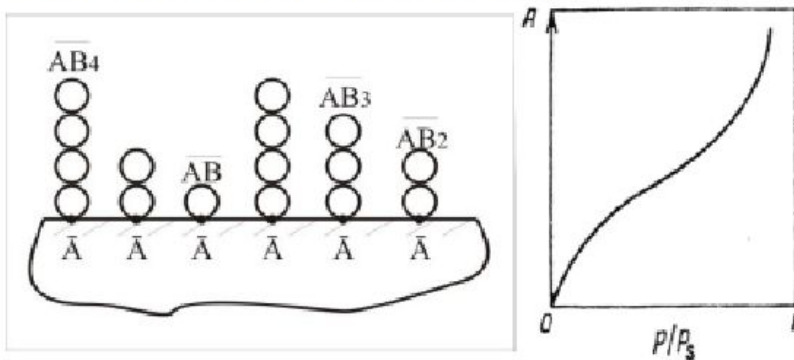


Рис. 2. Адсорбция молекул газа на поверхности твердого тела: *а* – малые количества адсорбированного вещества (область, которую можно описать уравнением изотермы Генри); *б* – образование плотного монослоя из адсорбированных молекул (модель Ленгмюра), *в* – полимолекулярная адсорбция (модель БЭТ)

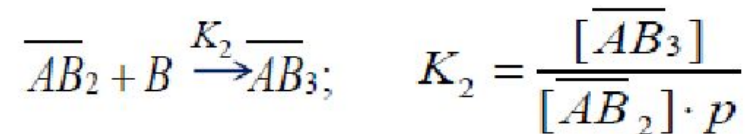
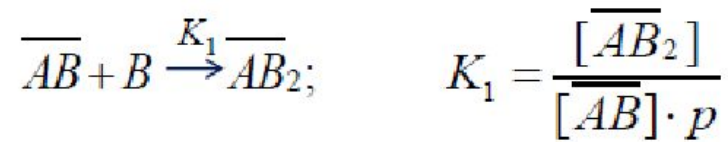
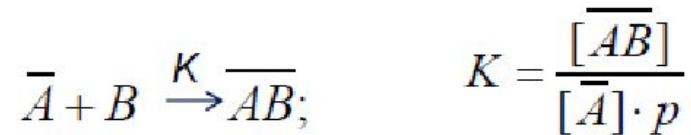
Теория БЭТ

(Брунауэр, Эммет, Теллер)

Теория БЭТ была создана для полимолекулярной адсорбции паров и базируется на тех же исходных положениях, что и теория Ленгмюра, за исключением одного положения: вместо предположения о мономолекулярной адсорбции принимается, что каждая адсорбированная молекула является новым центром адсорбции.



Вывод уравнения БЭТ:



.....

Введем новые обозначения:

$$[\overline{AB}] = A_{AB}; \quad [\overline{AB_2}] = A_{AB_2}; \quad [\overline{AB_3}] = A_{AB_3};$$

$$[\overline{A}] = A_0 \text{ - число незанятых центров адсорбции.}$$

Далее выразим адсорбцию из уравнений для констант равновесия.

Основные положения теории БЭТ:

- Адсорбция протекает на активных центрах. Взаимодействием между адсорбированными молекулами можно пренебречь.
- Каждая молекула, адсорбированная в первом слое, является активным центром для молекул, образующих второй и последующие слои.
- На одном активном центре может адсорбироваться разное количество молекул.
- Заполнение активных центров идет последовательными слоями.
- Теплота адсорбции во всех слоях, кроме первого, равна теплоте конденсации.

$$A_{AB} = KA_0p$$

$$A_{AB_2} = K_1A_{AB}p = KK_1A_0p^2$$

$$A_{AB_3} = K_2A_{AB_2}p = KK_1K_2A_0p^3$$

Вводим еще одно допущение: все константы, начиная с K_1 , одинаковы и равны константе конденсации.

$$K_1 = K_2 = K_3 = \dots = K_L; \quad K_L = \frac{a_l}{a_v}$$

$$\text{vapor} \xrightleftharpoons{K_L} \text{liquid}; \quad a_l = 1; \quad a_v \cong p_s$$

$$K_L = \frac{1}{p_s}; \quad K_1 = K_2 = K_3 = \dots = K_L \cong \frac{1}{p_s}$$

Введем новую константу:

$$C = \frac{K}{K_L} = Kp_s; \quad K = C \cdot K_L = C \frac{1}{p_s}$$

Рассчитываем общее число центров адсорбции (фактически, емкость монослоя) A_∞ :

$$A_\infty = A_0 + A_{AB} + A_{AB_2} + A_{AB_3} + \dots =$$

$$= A_0 + A_0Kp + A_0KK_1p^2 + A_0KK_1K_2p^3 + \dots =$$

$$\left(K_1 = K_2 = K_3 = \dots = \frac{1}{p_s}; \quad K = C \frac{1}{p_s}; \quad \frac{p}{p_s} = x \right)$$

$$= A_0 + CA_0x + CA_0x^2 + CA_0x^3 + \dots =$$

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

Принимая, что число адсорбционных слоев бесконечно большое и учитывая, что $p/p_s < 1$:

$$1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x}$$

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

Адсорбция на однородной поверхности

Рассчитываем суммарную величину адсорбции:

$$A_{\infty} = A_{AB} + 2A_{AB_2} + 3A_{AB_3} + \dots = A_0 K p + A_0 K K_1 p^2 + A_0 K K_1 K_2 p^3 + \dots =$$

$$\left(K_1 = K_2 = K_3 = \dots = \frac{1}{p_s}; \quad K = C \frac{1}{p_s}; \quad \frac{p}{p_s} = x \right)$$

$$= C A_0 x + 2 C A_0 x^2 + 3 C A_0 x^3 + \dots = C A_0 x (1 + 2x + 3x^2 + \dots);$$

$$1 + 2x + 3x^2 + \dots = \frac{1}{(1-x)^2}$$

$$A = \frac{C x A_0}{(1-x)^2}; \quad A_0 = A_{\infty} \frac{1-x}{1+(C-1)x}; \quad A = \frac{A_{\infty} C x (1-x)}{(1-x)^2 [1+(C-1)x]}; \quad x = \frac{p}{p_s}$$

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

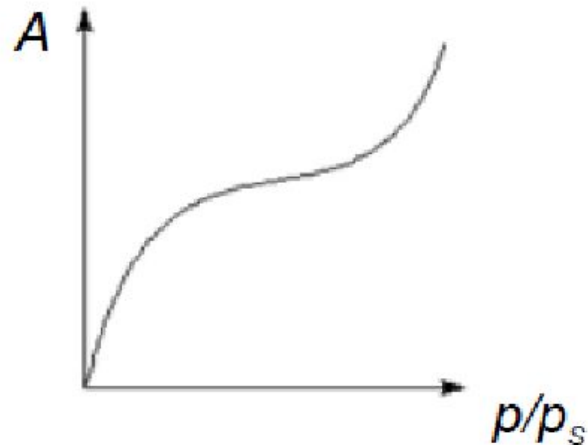
Уравнение БЭТ

$$0,05 < p / p_s < 0,3$$

$$S_{y\partial.} = A_{\infty} N_A S_0$$

Для определения удельной поверхности используется адсорбция паров азота и инертных газов при температуре кипения жидкого азота.

Изотерма и уравнение БЭТ:



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

C – константа, характеризующая энергию взаимодействия сконденсированного адсорбата с поверхностью адсорбента;

Анализ уравнения:

$$1. (p / p_s) \ll 1; \quad A = \frac{A_{\infty} C (p / p_s)}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 - \frac{p}{p_s} + C \frac{p}{p_s}\right)}$$

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

$$2. K p \ll 1; \quad A = \frac{A_{\infty} K p}{1 + K p} \cong A_{\infty} K p = K_{\Gamma} p$$

Уравнение Генри и уравнение Ленгмюра являются частными случаями уравнения БЭТ.

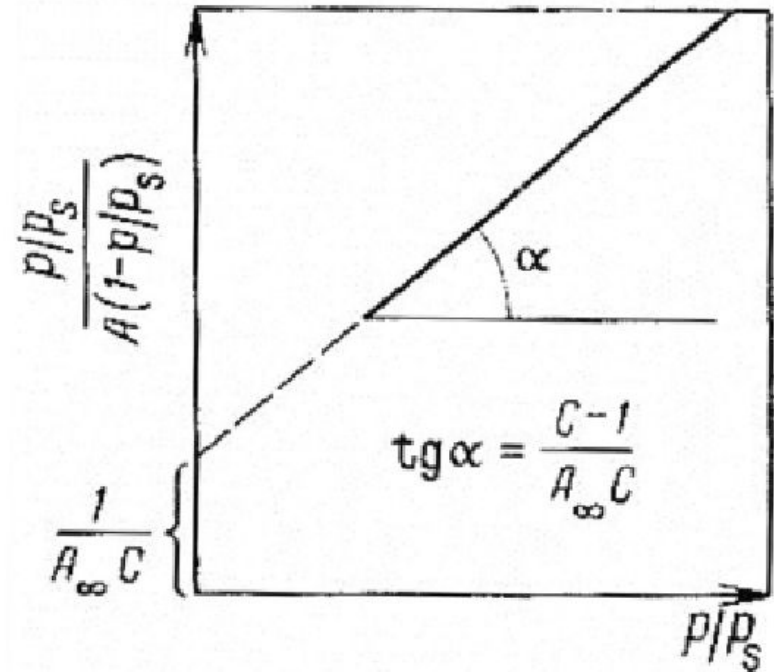
Линейная форма уравнения БЭТ:

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

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

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

Определение констант



$$\frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C-1}{A_{\infty} C} = \frac{1}{A_{\infty}}; \quad S_{\text{уд.}} = A_{\infty} N_A S_0$$

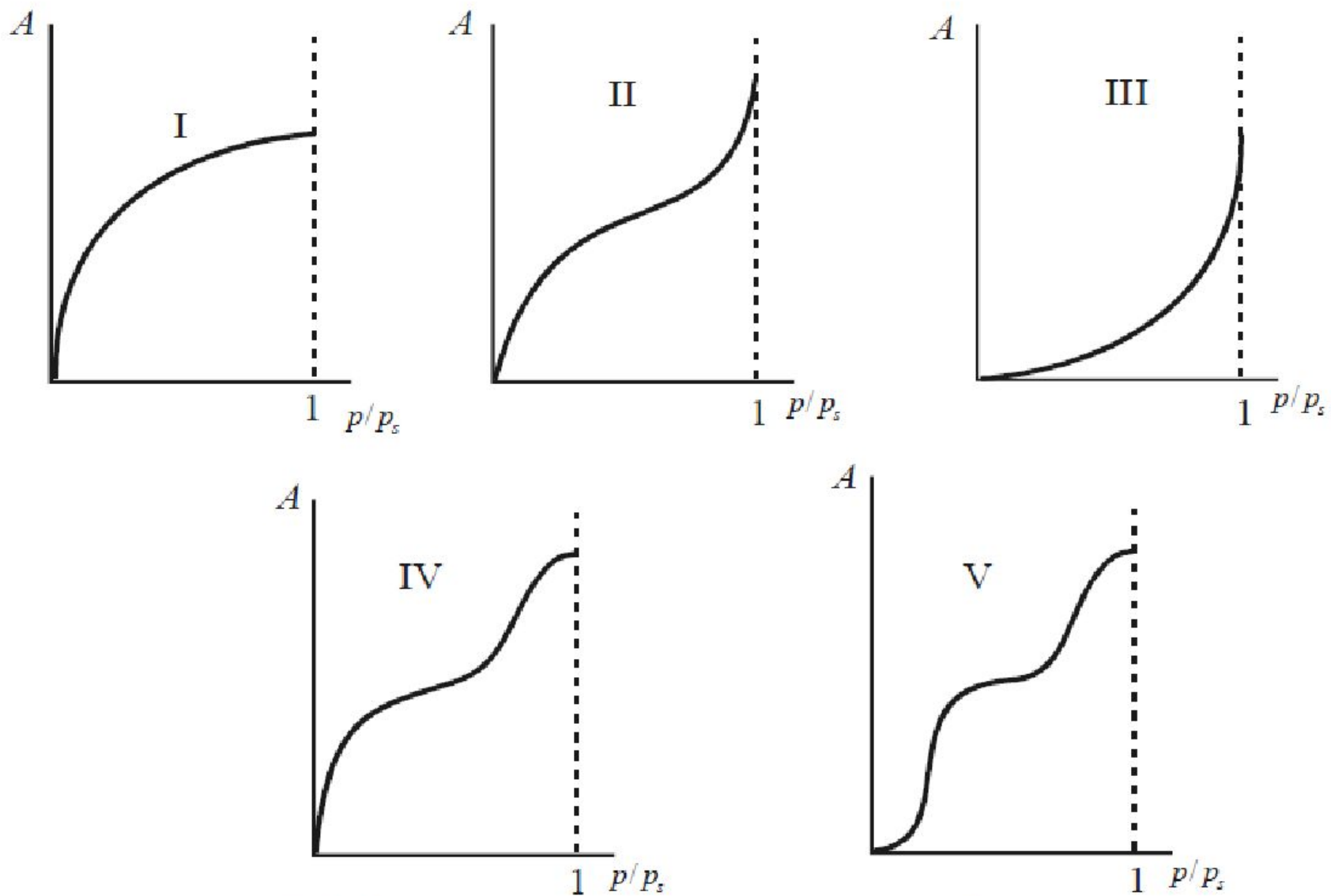
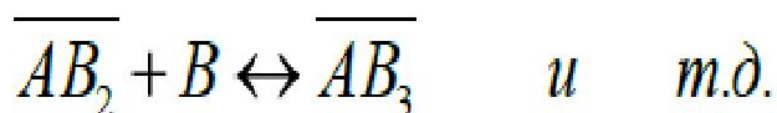
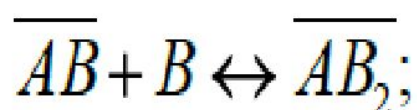
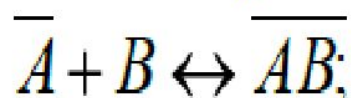


Рис. 9.1. Основные типы изотерм адсорбции

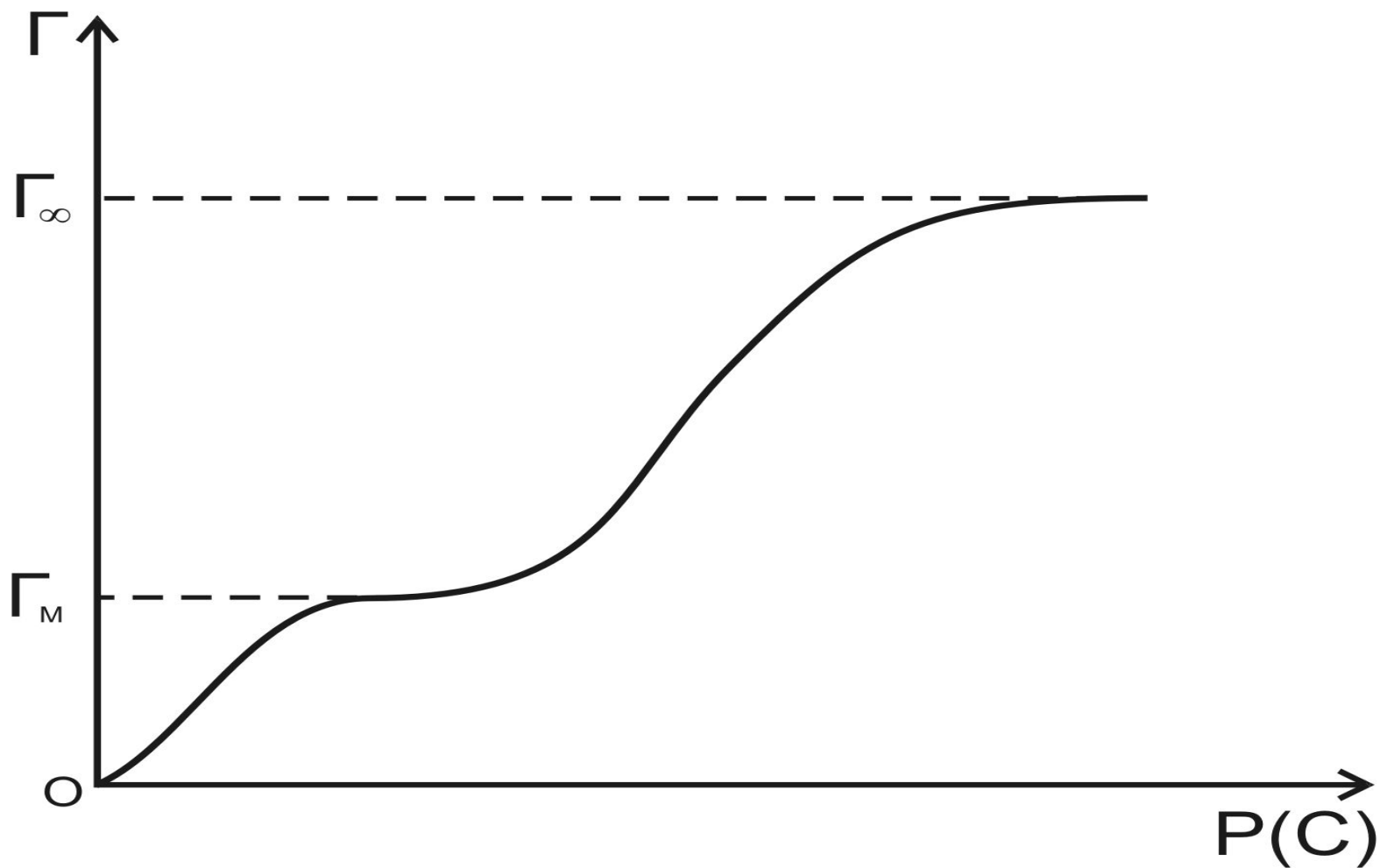
Изотермы типа I отражают мономолекулярную адсорбцию. Изотермы типа II и III обычно связывают с образованием при адсорбции многих слоев, то есть, с полимолекулярной адсорбцией. Причем, в случае (II) взаимодействие адсорбент - адсорбат сильнее взаимодействия адсорбат - адсорбат, а в случае (III) - наоборот. 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 непористом адсорбенте, а типа IV и V - на пористом твердом теле. Все пять типов изотерм адсорбции описываются

Таким образом, процесс адсорбции можно представить в виде последовательных квазихимических реакций:



где B – адсорбат, \overline{A} – адсорбционный центр, \overline{AB} – адсорбционный комплекс.

Изотерма БЭТ



Основное уравнение теории БЭТ имеет вид

$$A = \frac{A_{\infty} C p / p_s}{(1 - p / p_s)(1 + (C - 1) \cdot p / p_s)}, \quad (7.25)$$

где p_s – давление насыщенного пара адсорбата, C – константа, равная отношению констант равновесия образования первого и последующих молекулярных слоев, ее можно также представить как величину, определяемую теплотой чистой адсорбции, то есть разностью теплоты образования первого слоя и теплоты конденсации адсорбата

$$C = \frac{K_{\text{конд}}}{K_{\text{адс}}} = \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{адс}} - \Delta H_{\text{конд}}}{RT}\right). \text{ На практике уравнение (7.25) часто ис-}$$

пользуют в виде

$$\frac{p / p_s}{A(1 - p / p_s)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} C} \cdot p / p_s. \quad (7.26)$$

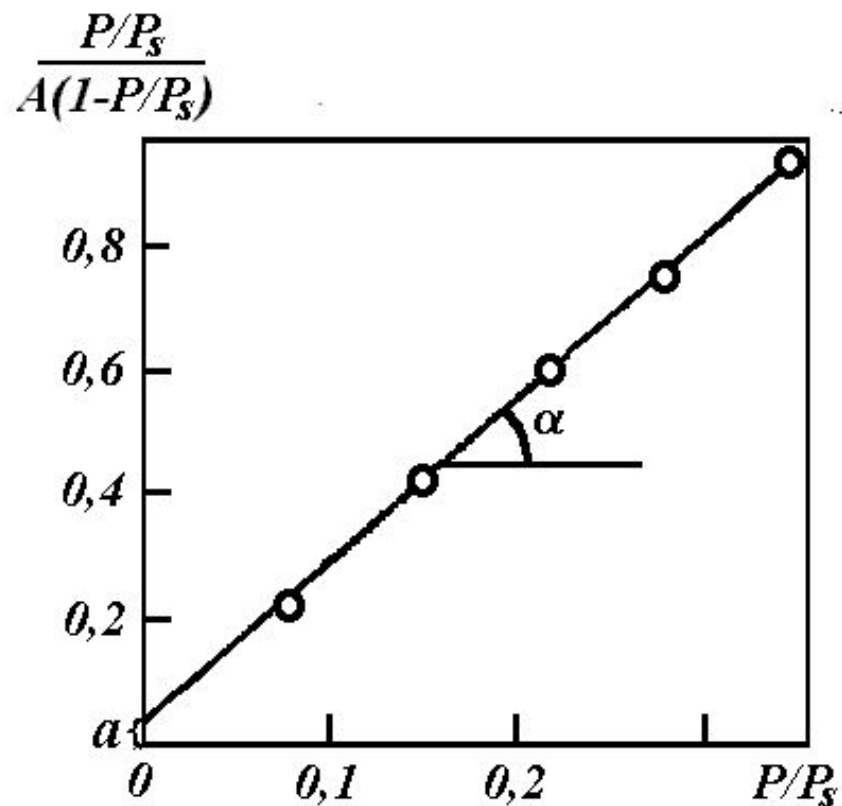
С уменьшением давления уравнение БЭТ переходит в уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

При $P \ll P_s$

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

Таким образом, изотерма Ленгмюра (изотерма I на рис. 9.1) 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.

Изотерма БЭТ в линейной форме



Теория БЭТ широко используется в практике для нахождения адсорбированного количества вещества, а также для нахождения удельной поверхности адсорбента $S_{y\partial}$:

$$S_{y\partial} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0, \quad (10.12)$$

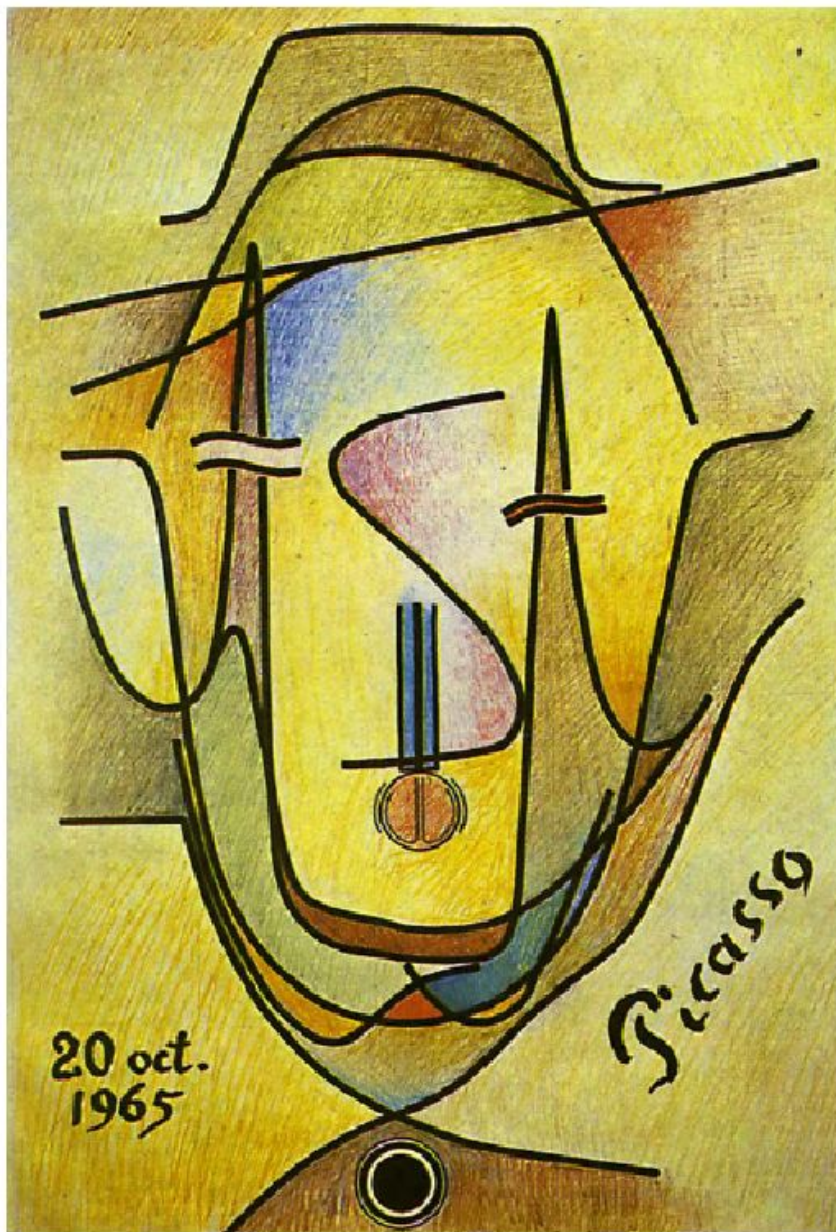
где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата, N_A – число Авогадро, A_{∞} – емкость первого адсорбционного монослоя.

В качестве адсорбатов используют инертные газы (азот, аргон, криптон и др.), которые характеризуются слабым межмолекулярным взаимодействием на поверхности адсорбента, что обеспечивает достоверность результатов. Необходимо, чтобы форма молекулы адсорбата не слишком отличалась от сферической. Для увеличения адсорбции таких газов ее ведут при низких температурах, откуда и частое название метода БЭТ – метод низкотемпературной адсорбции.

Ограничения теории БЭТ

- Данная теория разработана для энергетически однородных поверхностей. В реальных системах таких поверхностей нет.
- Теория пригодна для описания адсорбции в области давлений, ограниченных значениями $0,05 < p/p_s < 0,3$. Для более высоких давлений без учета вклада капиллярной конденсации теория неприменима.
- Теория предполагает постоянство площади, занимаемой каждой адсорбированной молекулой, и общей площади каждого адсорбированного слоя.

Портрет А.Н.Фрумкина в стиле П.Пикассо



В 1965 году О.А.Петрий и Р.Марвет создали от имени Пабло Пикассо творческий портрет А.Н.Фрумкина, посвященный его 70-летию. Коллекция знаменитых электрохимических кривых, из которых сложился облик юбиляра, является своего рода учебным пособием по классическим методам исследования заряженных межфазных границ и электродных процессов. В настоящем проекте предпринята попытка сделать пособие более развернутым.



Фрумкин на острове Таити