

Физическая и коллоидная химия

ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

ЧАСТЬ 2

Адсорбция — увеличение концентрации вещества на границе раздела фаз.

лат. *ad* — на

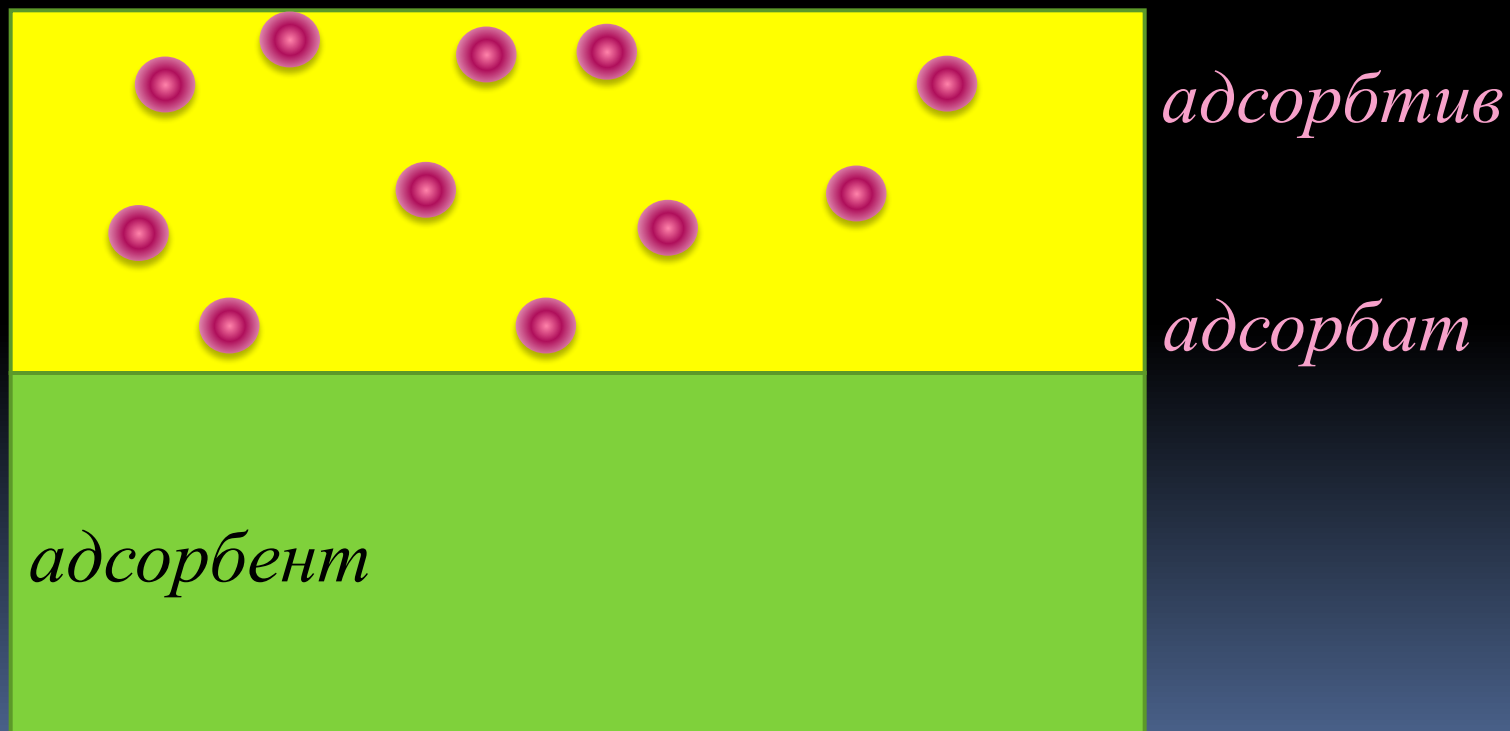
sorbeo — поглощаю

Причина - избыток свободной поверхностной энергии G .

В результате адсорбции вещества на границе раздела фаз G уменьшается,
процесс адсорбции энергетически выгоден.

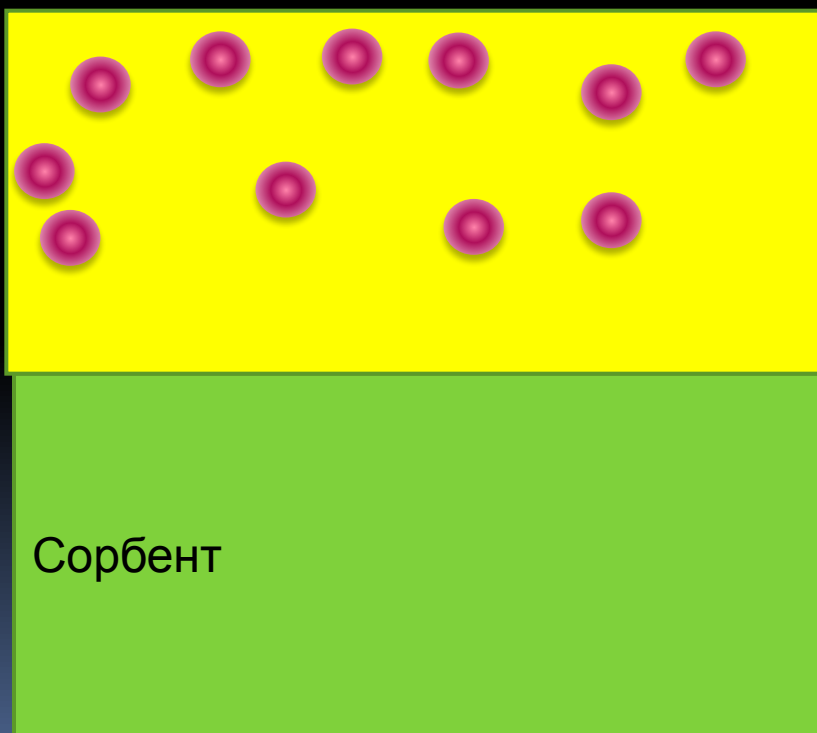
Жидкость или твердое тело, на поверхности которых происходит адсорбция - *адсорбент*.

Адсорбируемое вещество до адсорбции - *адсорбтив*,
уже адсорбированное — *адсорбат*.

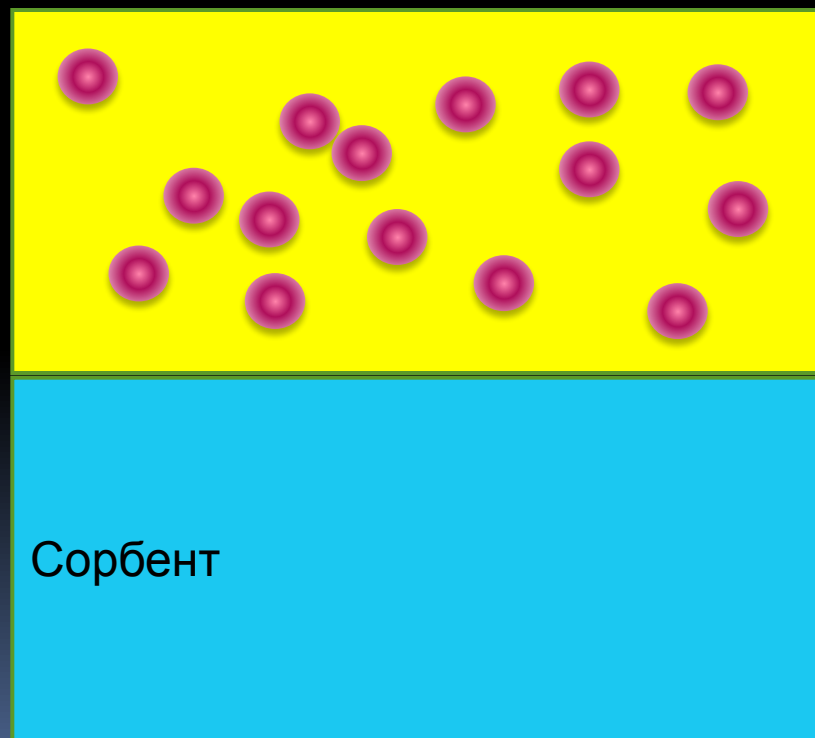


Сорбция – поглощение.

Адсорбция -
поглощение **на границе**
раздела фаз.



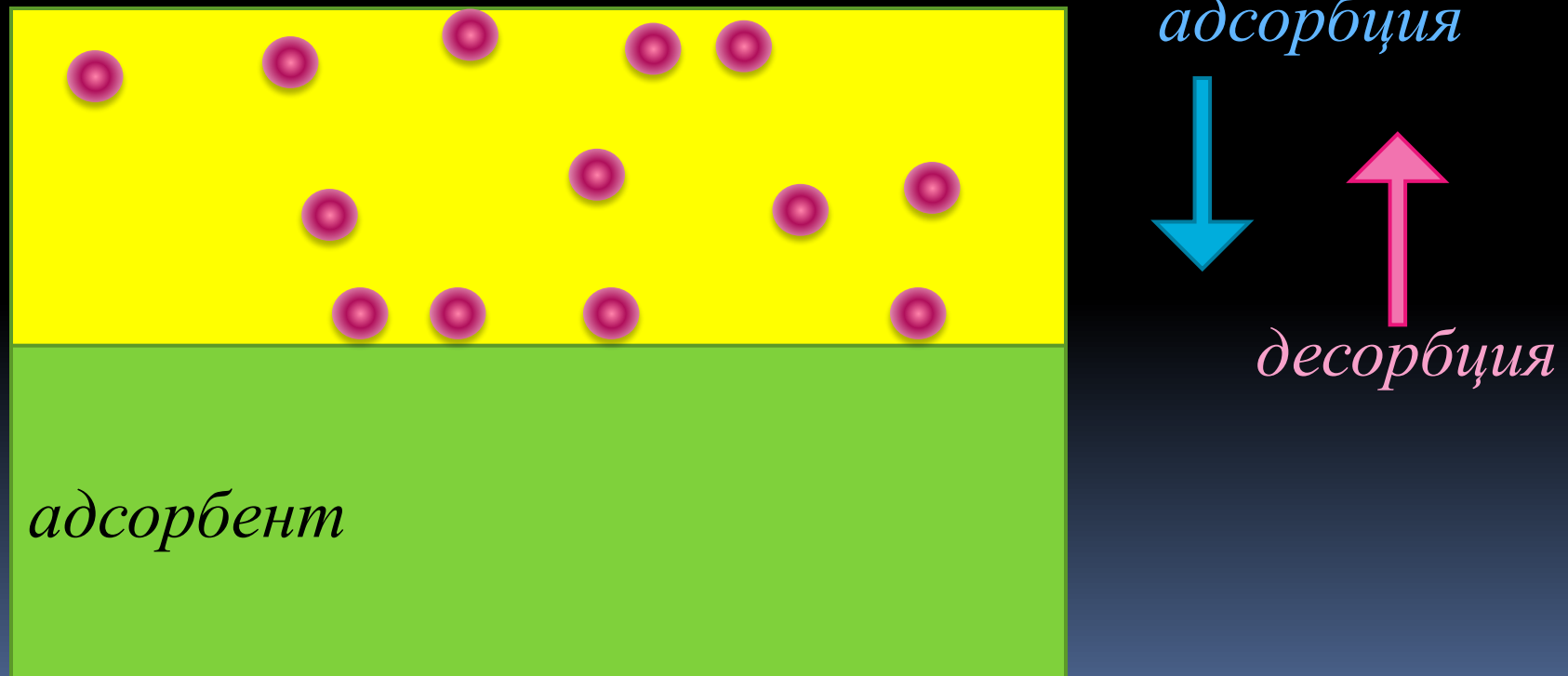
Абсорбция -
поглощение **в объеме**
сорбента.





http://sci-humor.blogspot.com/2009/05/blog-post_25.html

- Часть молекул с поверхности может перейти обратно в объем.
- Процесс, обратный процессу адсорбции- *десорбция*.
- При равенстве скорости адсорбции и десорбции - *адсорбционно-десорбционное равновесие*.



Количественное выражение адсорбции

- **Избыточная (Гиббсова) адсорбция Γ** (моль/м²) - избыток количества вещества адсорбата на поверхности адсорбента по сравнению с объемом фазы.

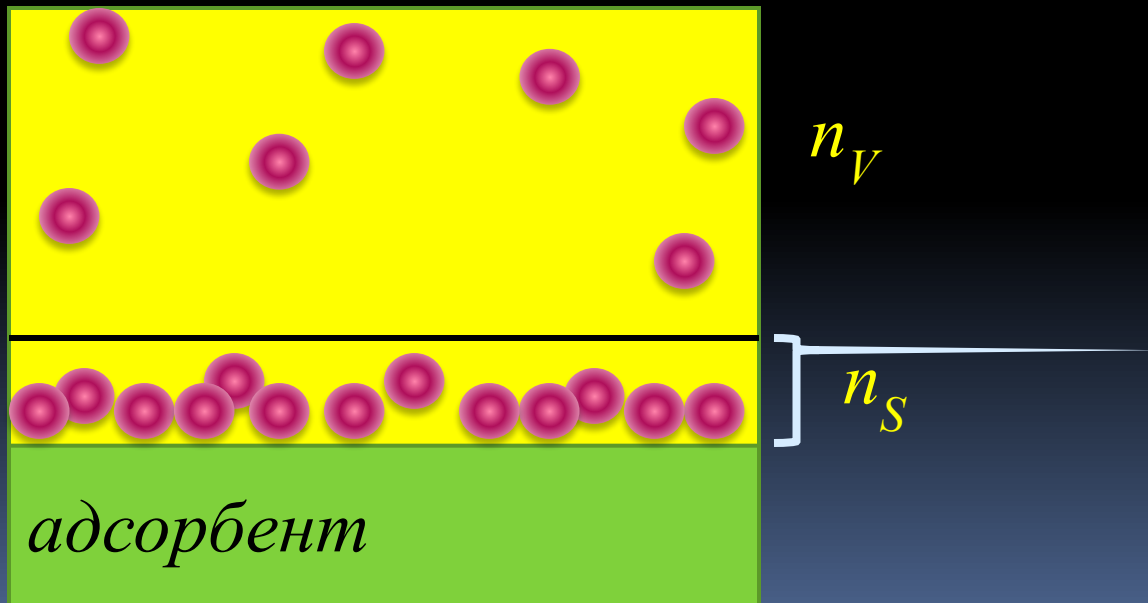
Γ или (удельная)

- **Абсолютная адсорбция a** (моль/м²) - количество вещества адсорбата на поверхности адсорбента

$$a = \frac{n_S}{S} \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right] \quad \text{или} \quad a = \frac{n_S}{m} \left[\frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right] \quad (\text{удельная } a)$$

Удельная адсорбция (моль/кг или моль/г) – адсорбция Γ или a , отнесенная не к единице площади, а к единице массы (для пористых тел и порошков)

Если $n_S \gg n_V$, то $\Gamma \approx a$



Физическая адсорбция

обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия адсорбент — адсорбат.

Молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность.

Теплота физической адсорбции до 20 кДж/моль.
Физическая адсорбция обратима.

Химическая адсорбция (хемосорбция)

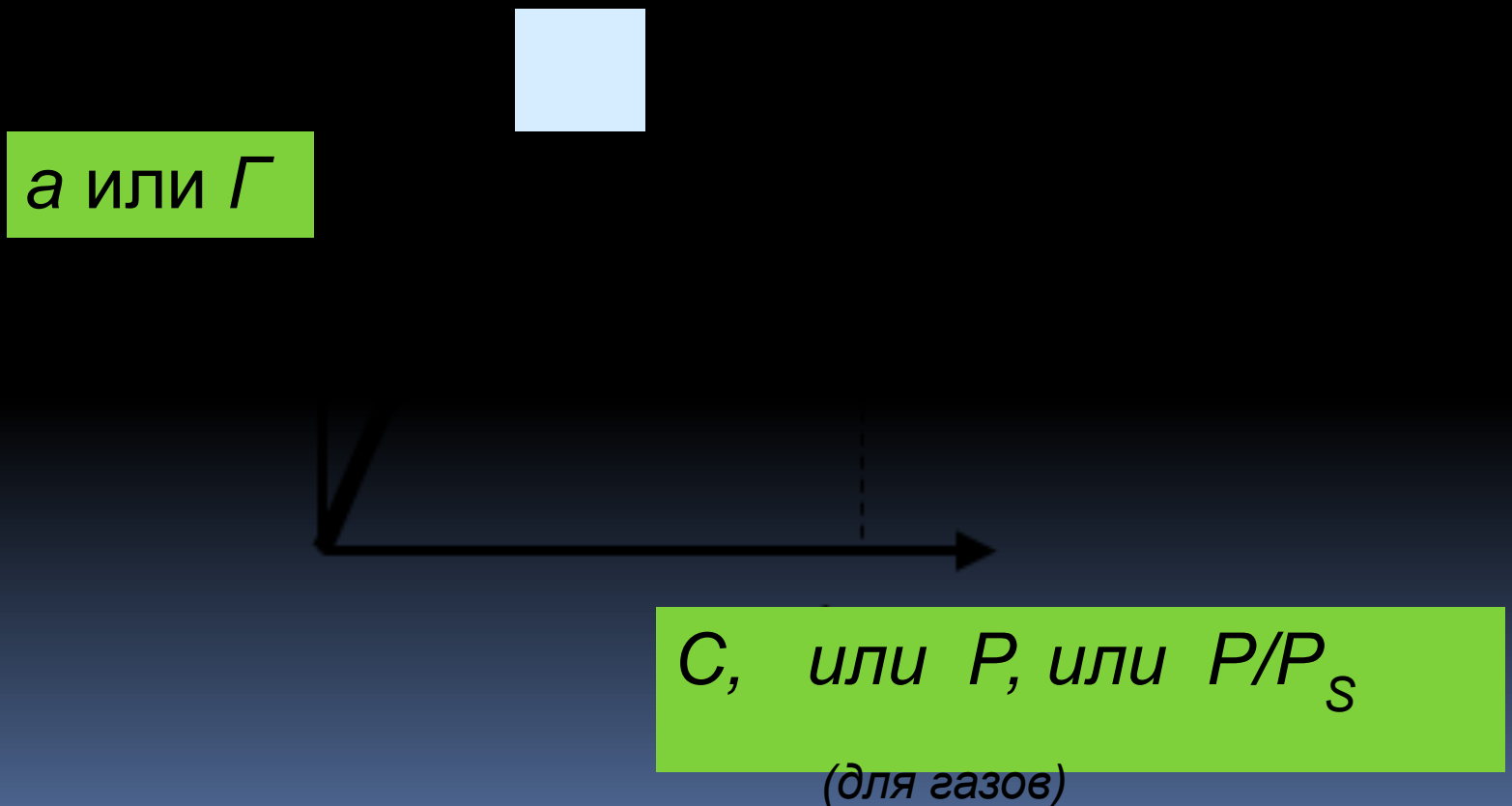
обусловлена химическим взаимодействием
адсорбент — адсорбат,

сопровождается образованием поверхностных
соединений.

Теплота хемосорбции более 80 кДж/моль
(активированная сорбция).

Хемосорбция, как правило, необратима.

Изотерма адсорбции – зависимость величины адсорбции от концентрации при постоянной температуре.



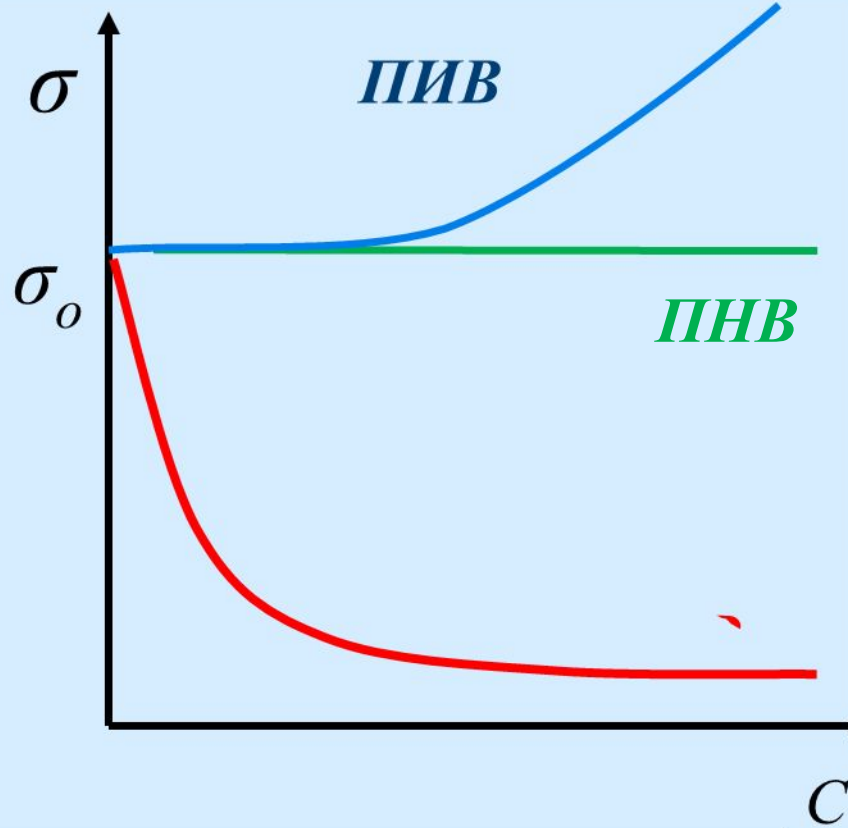
Адсорбция на границе раздела «жидкость – газ»

энергетически выгодна адсорбция тех веществ, которые снижают σ

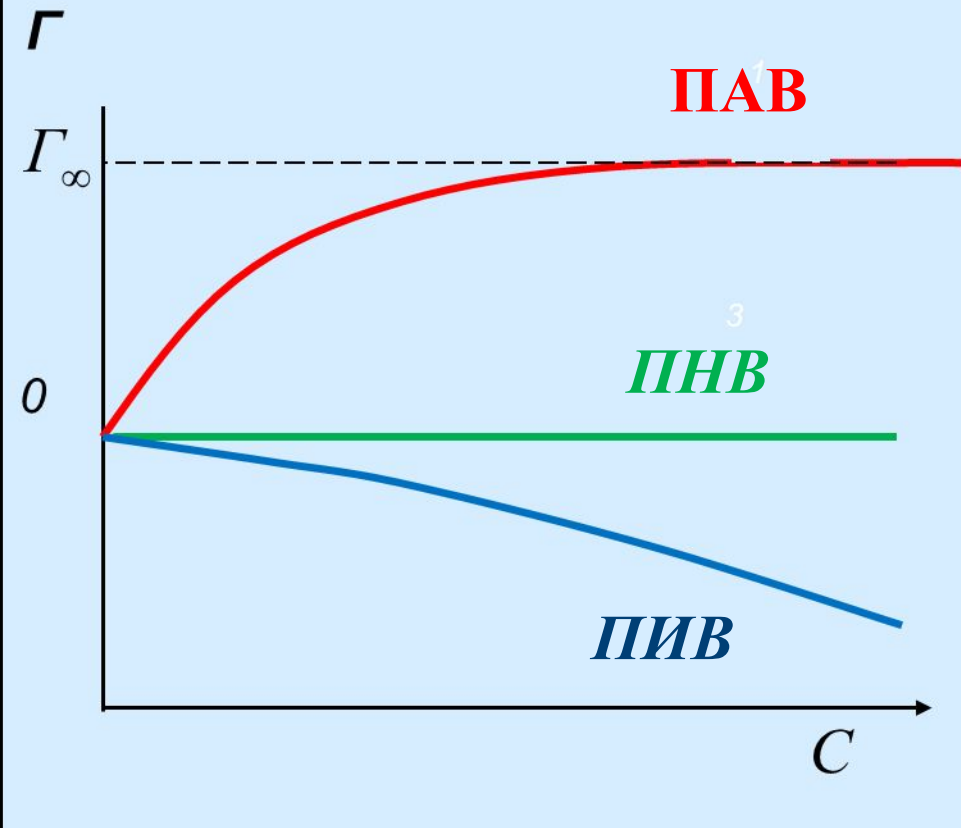
поверхностно-активные вещества (ПАВ), снижают σ , адсорбируются самопроизвольно. Примеры : мыло (смесь Na солей жирных карбоновых кислот — олеата, стеарата и т. п.) и СМС (синтетические моющие средства), спирты, карбоновые кислоты, амины и т. п.

поверхностно-инактивные (ПИВ или ПИАВ) повышают σ , Примеры : водные растворы электролитов (кислот, щелочей и солей).

поверхностно-неактивные (ПНВ) не влияют на σ . Примеры: глюкоза и фруктоза.



ИЗОТЕРМЫ
пов. натяжения



ИЗОТЕРМЫ
адсорбции

Для ПАВ – низших гомологов алифатических кислот и спиртов (до C₇-C₈)

эмпирическое уравнение Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + A c),$$

где A и B – эмпирические константы,

σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя.

A возрастает в 3-3,5 раза при переходе к каждому следующему гомологу и характеризует относительную адсорбционную активность члена ряда.

Константа B постоянна для гомологического ряда:

$$B = RT \Gamma_{\infty}.$$

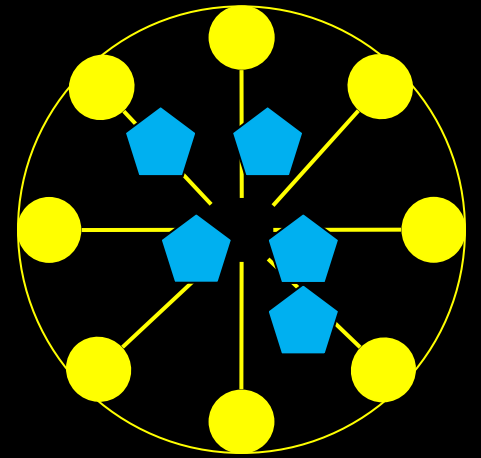
ПАВ - детергенты (лат. detergens -очищающий).

дифильное строение

▪ гидрофильная полярная группа

- COOH, -OH, -CHO, -NH₂, -SH,
-CNS, -SO₂H, -CN, -N (к воде)

▪ неполярный гидрофобный
углеводородный радикал (к жиру)



- Переводят жиры в эмульсию и водорастворимое состояние (мыло – загрязнения; желчные кислоты – липиды пищи в тонком кишечнике)
- Некоторые ПАВ (додецилсульфат натрия) вызывают диссоциацию белковых комплексов, способны инактивировать вирусы и бактериальные токсины (Церигель, Этоний, Декаметоксин)

Уравнение адсорбции Гиббса

Адсорбция – самопроизвольный энергетически выгодный процесс. Причина – стремление системы к уменьшению избыточной поверхностной энергии.

Снижение поверхностной энергии ($G = \sigma \cdot S$) происходит за счет изменения химического состава поверхности ($\mu \cdot n$)

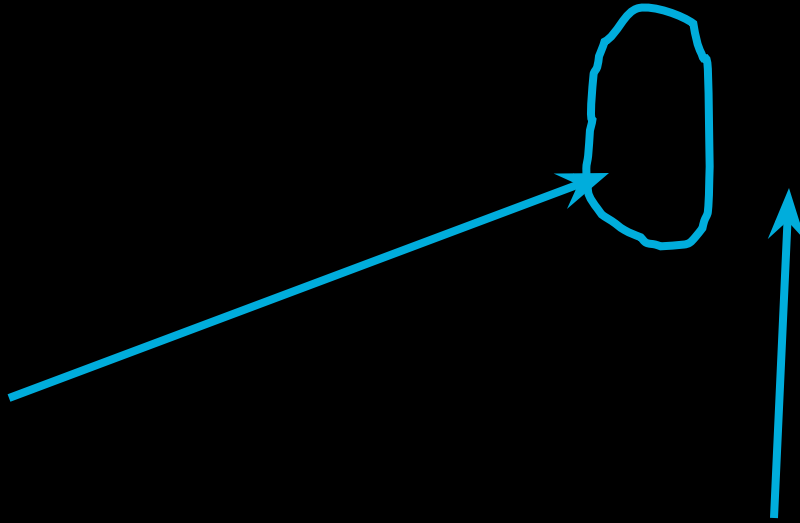
Снижение
поверхностной
энергии

за счет изменения
химического состава
поверхности

σ - удельная
поверхностная
энергия (Дж/м²),
 S – площадь
поверхности
адсорбента (м²)

$$S \cdot d\sigma = -n \cdot d\mu$$

μ – химический
потенциал
(Дж/моль),
 n – количество
вещества адсорбата
(моль) $n = (n_s - n_v)$

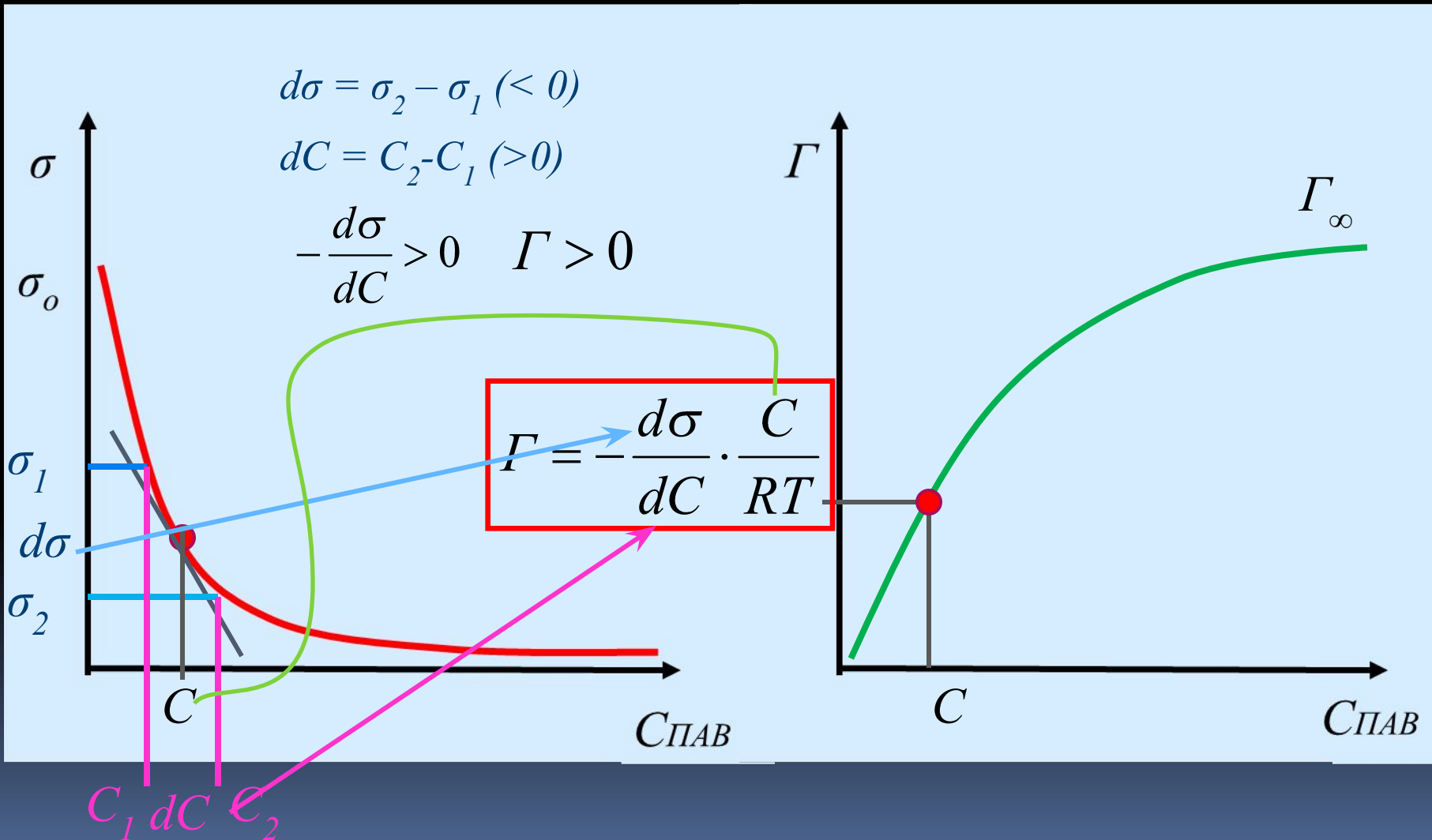


$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT}$$

фундаментальное
уравнение
адсорбции Гиббса

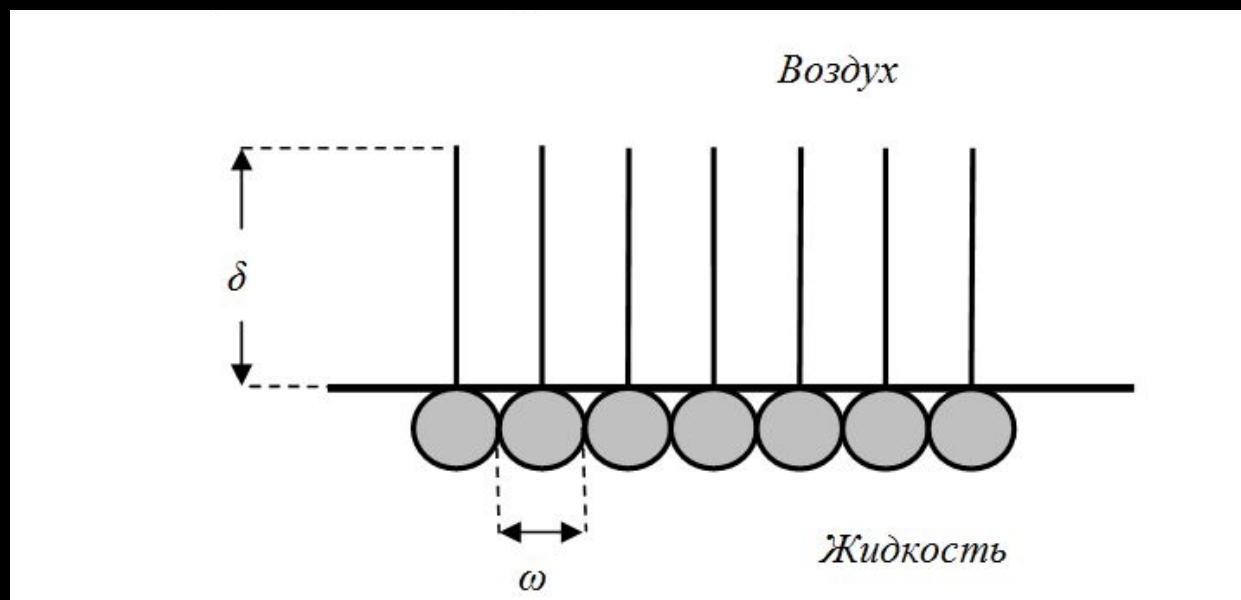
Изотерма поверхностного натяжения ПАВ

Изотерма адсорбции ПАВ



Определение параметров мономолекулярного слоя по Γ_∞

толщина слоя =
«длина
молекулы»



площадь,
занимаемая
одной
молекулой

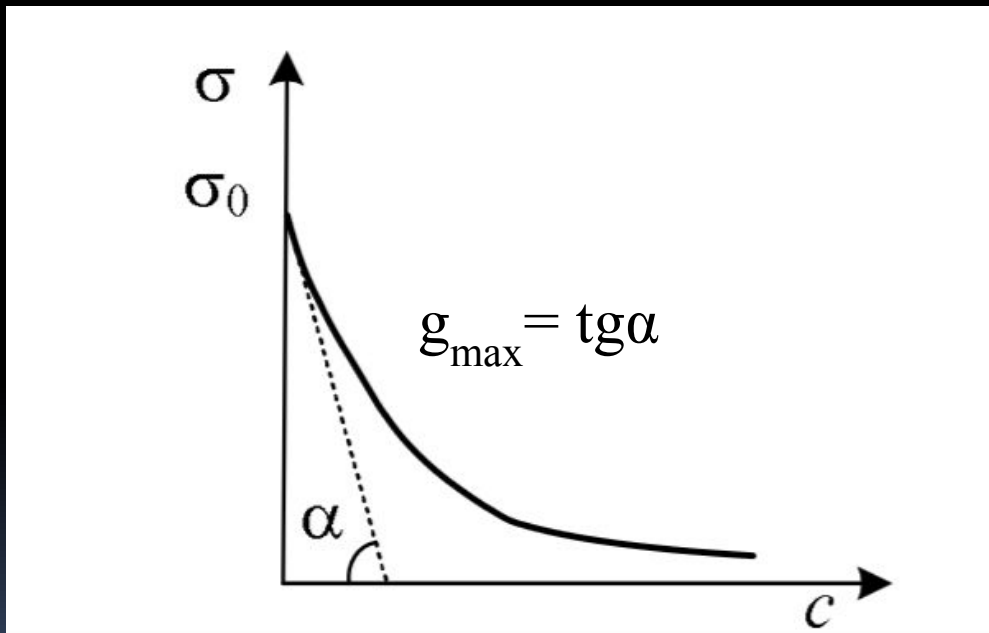
$$\omega = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} = \frac{1}{[\text{моль} / \text{м}^2] \cdot [\text{молекул} / \text{моль}]} = [\text{м}^2 / \text{молекулу}]$$

Поверхностная активность

Одной из главных задач при исследовании адсорбции является установление связи между адсорбционной способностью и составом вещества.

Поверхностная активность g - способность вещества при адсорбции снижать σ в зависимости от его C в объеме. Значение g непостоянно и зависит от концентрации растворенного вещества C .

Обычно сравнивают g при $C \rightarrow 0$ (g_{\max})
(тогда это пост. величина и ее можно
использовать для сравнения адс. способности
веществ)



ПАВ (σ уменьшается с ростом C ,
адсорбция самопроизвольна)

dC

ПИАВ

$$-\frac{d\sigma}{dC} = 0$$

ПНВ

правило Дюкло — Траубе

Поверхностная активность соединения тем выше, чем сильнее выражена полярная асимметрия молекулы.

Поверхностная активность увеличивается в гомологическом ряду в 3,2 раза при удлинении углеводородного радикала на одну CH_2 группу

