



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

Лекция 2. Молекулярная адсорбция

1. Сорбция: общая характеристика, виды сорбции (адсорбция, абсорбция, капиллярная конденсация, хемосорбция).
2. Адсорбция на границах раздела Ж-Г. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса. Строение адсорбционного слоя на границе Ж-Г.
3. Мономолекулярная адсорбция. Эмпирическое уравнение Фрейндлиха. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
4. Полимолекулярная адсорбция. Теория полимолекулярной адсорбции Поляни. Теория БЭТ.

Сорбция - гетерогенный процесс самопроизвольного поглощения твердым телом или жидкостью веществ из окружающей среды, приводящий к изменению химического состава поверхностного слоя.

Вещества поглотители называются **сорбентами**, а поглощаемое вещество — **сорбатом**.

Сорбционные процессы в фарм. технологии применяются для выделения и очистки биологически активных веществ, для разделения смесей (хроматография). На их основе создана гемосорбция, адсорбционная терапия и т.д.

Явление сорбции было открыто во второй половине XVIII в. Адсорбцию газов углем наблюдал в 1773 г. Шееле в Швеции и Фонтана в 1777 г. во Франции. Поглощение органических веществ углем отмечал в 1785 г. Т. Е. Ловиц.

В конце XIX в. Гиббс разработал термодинамическую теорию адсорбции из растворов. В XX в. явление сорбции подробно исследовали И. Ленгмюр и С. Брунауэр, Де Бур, а в Советском Союзе - Н. А. Шилов, М. М. Дубинин, А. В. Киселев.

Классификация сорбционных процессов:

I. В зависимости от степени связывания поглощаемого вещества сорбентом сорбция может быть:

обратимой и необратимой

II. По характеру взаимодействия сорбата и сорбента различают:

- физическую сорбцию: сорбат на сорбенте

удерживается за счет Ван-дер-Ваальсовых сил;

- химическую сорбцию (хемосорбцию): сорбат на сорбенте удерживается за счет химических связей;

III. В зависимости от того, насколько глубоко проникают частицы сорбата в сорбент различают:

- **адсорбцию**, если происходит концентрирование сорбата (адсорбата) на поверхности сорбента (адсорбента);

- **абсорбцию**, если происходит поглощение сорбата (абсорбата) всем объемом сорбента (абсорбентом).

В качестве адсорбентов используют пористые твердые вещества: активированный уголь, силикагель, цеолиты, иониты, оксид алюминия. По диаметру (d) поры веществ подразделяют на:

макропоры ($d > 2 \cdot 10^{-4}$ мм): на них адсорбируется небольшое количество вещества;

переходные поры (d от $6 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мм): характеризуется образованием моно- и полимолекулярных слоев;

микропоры ($d < 6 \cdot 10^{-6}$ мм): их размеры приближены к размерам молекул, что приводит к заполнению их объема.

Капиллярная конденсация - сжижение пара в порах твердого сорбента, вследствие понижения давления пара над вогнутым мениском жидкости в капиллярах под действием сил поверхностного натяжения. Это явление вторичное, так как происходит после адсорбции.

Количественные характеристики адсорбционных процессов

Абсолютная адсорбция (A) - это количество вещества сорбата в поверхностном слое адсорбента толщиной h , в расчете на единицу поверхности

$$A = n/S = hn/V = hC; [A] = \text{моль/м}^2$$

Удельная адсорбция (a) - это количество вещества сорбата в поверхностном слое адсорбента, отнесенное к массе адсорбента. Она используется в тех случаях, когда затруднительно измерить S поверхности.

$$a = n/m; [a] = \text{моль/кг}$$

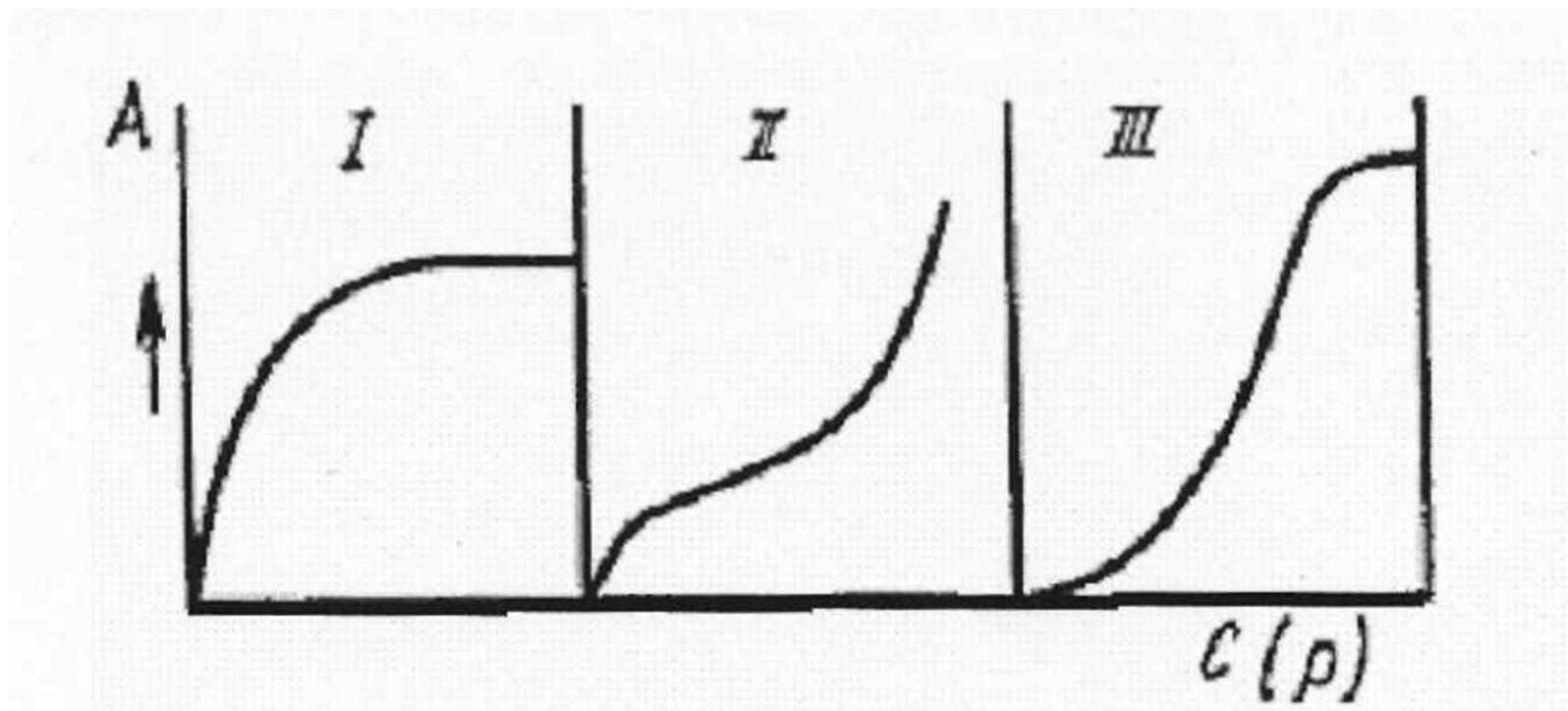
Избыточная адсорбция (Г) - это избыток сорбата в поверхностном слое, по сравнению с таким же слоем в объемной фазе. $[\Gamma] = \text{моль/м}^2$

$$\Gamma = \frac{\Delta n}{S} = \frac{h\Delta n}{V} = h\Delta C = h(C_n - C_{\text{оф}}) = A - hC_{\text{оф}}$$

Важнейшей характеристикой адсорбционного процесса является зависимость A (a, Γ) от равновесной концентрации или давления при постоянной температуре, которую называют

изотермой адсорбции.

Изотермы адсорбции: I - изотерма мономолекулярной адсорбции и хемосорбции; II - изотерма полимолекулярной адсорбции; III - изотерма капиллярной конденсации



Зависимость Γ от концентрации и поверхностного натяжения была установлена Гиббсом (1876 г.) и названа ***уравнение избыточной адсорбции Гиббса***.

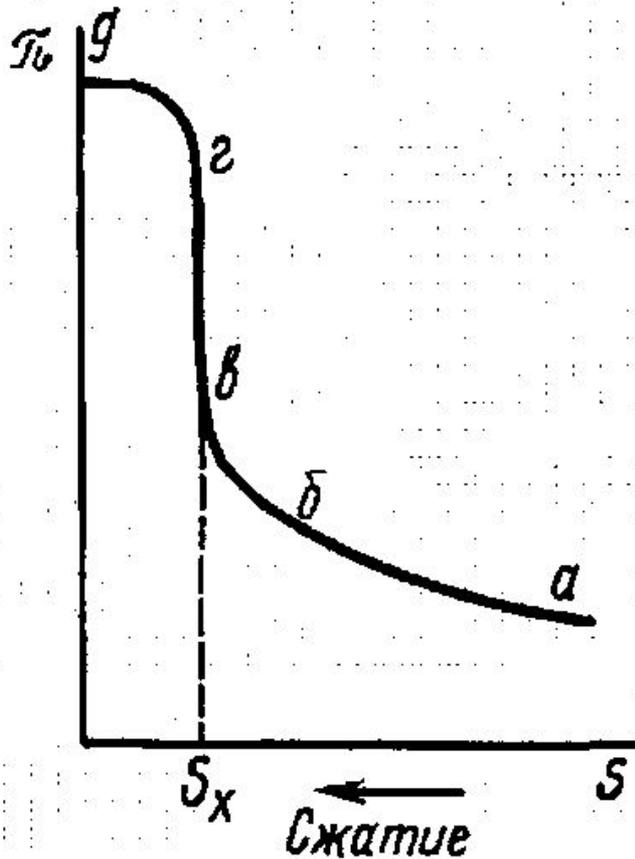
$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Из уравнения Гиббса ясно, что величина избыточной адсорбции зависит от поверхностной активности $d\sigma/dc$

- если $d\sigma/dc > 0$ (ПНВ), то $\Gamma < 0$, иначе говоря, концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме раствора (отрицательная адсорбция);
- если $d\sigma/dc < 0$ (ПАВ), то $\Gamma > 0$ и концентрация вещества в поверхностном слое больше, чем во всем объеме (положительная адсорбция);
- если $d\sigma/dc = 0$, то $\Gamma = 0$, а следовательно адсорбции не наблюдается.

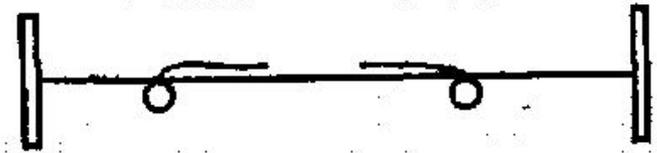
Поверхностные слои из молекул ПАВ на границах раздела Г-Ж имеют определенную структуру, которую окончательно установил И. Ленгмюр - молекулы ПАВ

имеют вертикальную ориентацию

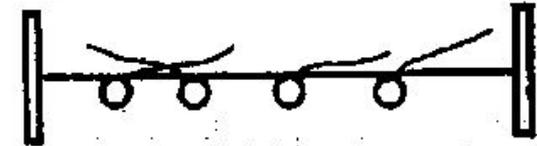


Участок
кривой
сжатия

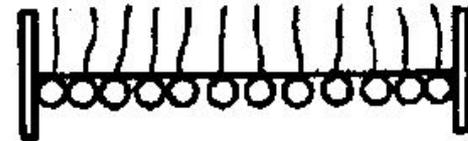
аδ



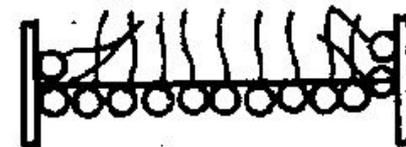
бв



вг



гδ



Для описания адсорбции на границе Т-Ж
необходимо учитывать:

- Взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя;
- Сложное строение поверхности твердого сорбента.

Экспериментальное изучение адсорбции из растворов твердыми веществами:

- Определенные навески твердого адсорбента вносят в одинаковые объемы растворов адсорбируемого вещества различной концентрации и выдерживают при постоянной температуре до установления адсорбционного равновесия;
- Величину удельной адсорбции находят, определив концентрацию раствора до и после адсорбции.

Величина удельной адсорбции для твердых сорбентов рассчитывается по формуле:

$$a = x / m = (C_0 - C) V / m, \text{ где}$$

x – количество адсорбированного вещества [моль]

a – величина адсорбции [ммоль кг⁻¹];

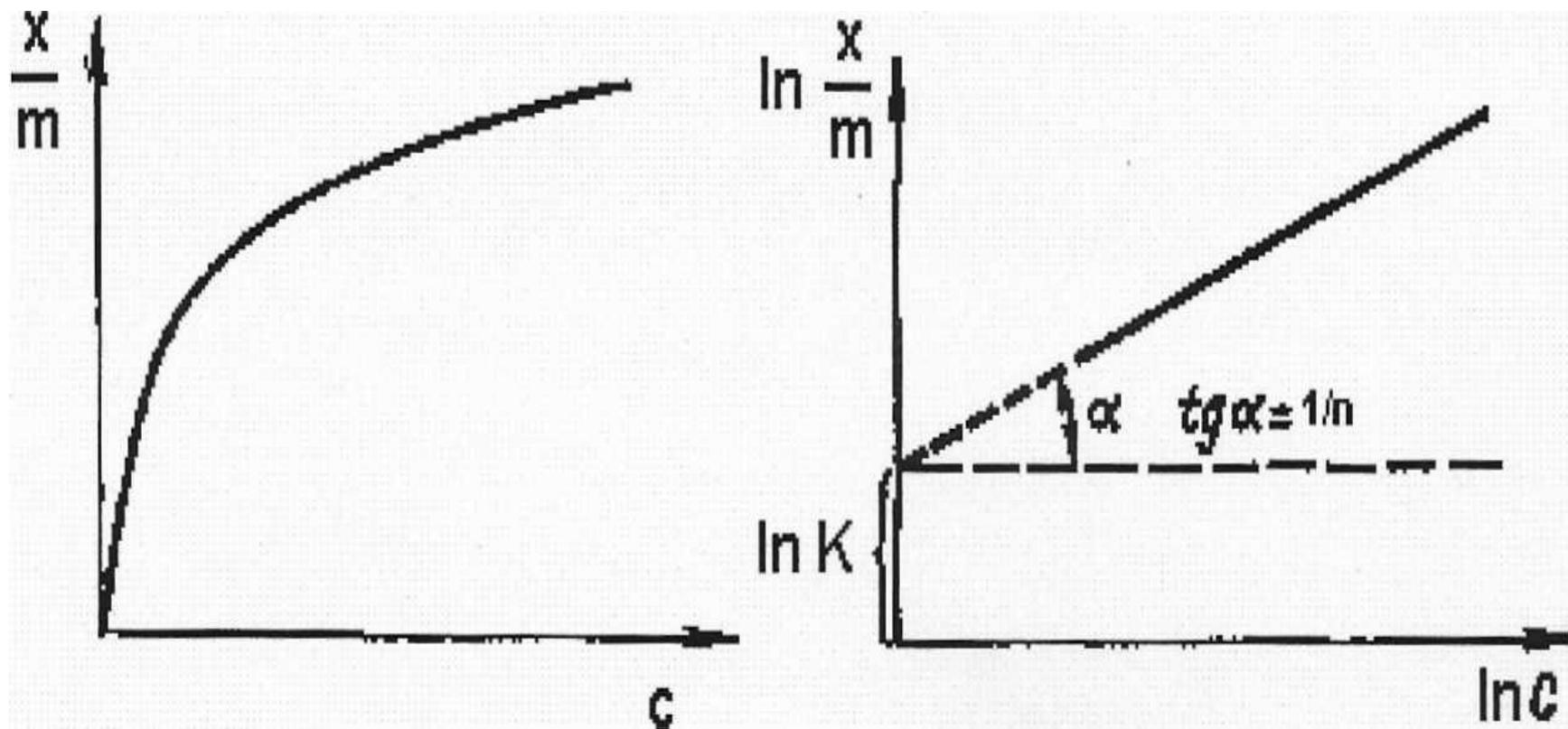
C_0 – начальная концентрация адсорбата [моль дм⁻³];

C – равновесная концентрация адсорбата [моль дм⁻³];

V – объем раствора адсорбата [дм³];

m – масса сорбента [кг].

Изотерма адсорбции Фрейндлиха и ее представление в логарифмических координатах



Ход такой кривой для средних давлений или концентраций можно выразить эмпирическим уравнением Г. Фрейндлиха:

$$a = \frac{x}{m} = K \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

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

При логарифмировании уравнение Фрейндлиха переходит в линейную форму и изотерма имеет вид прямой

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C$$

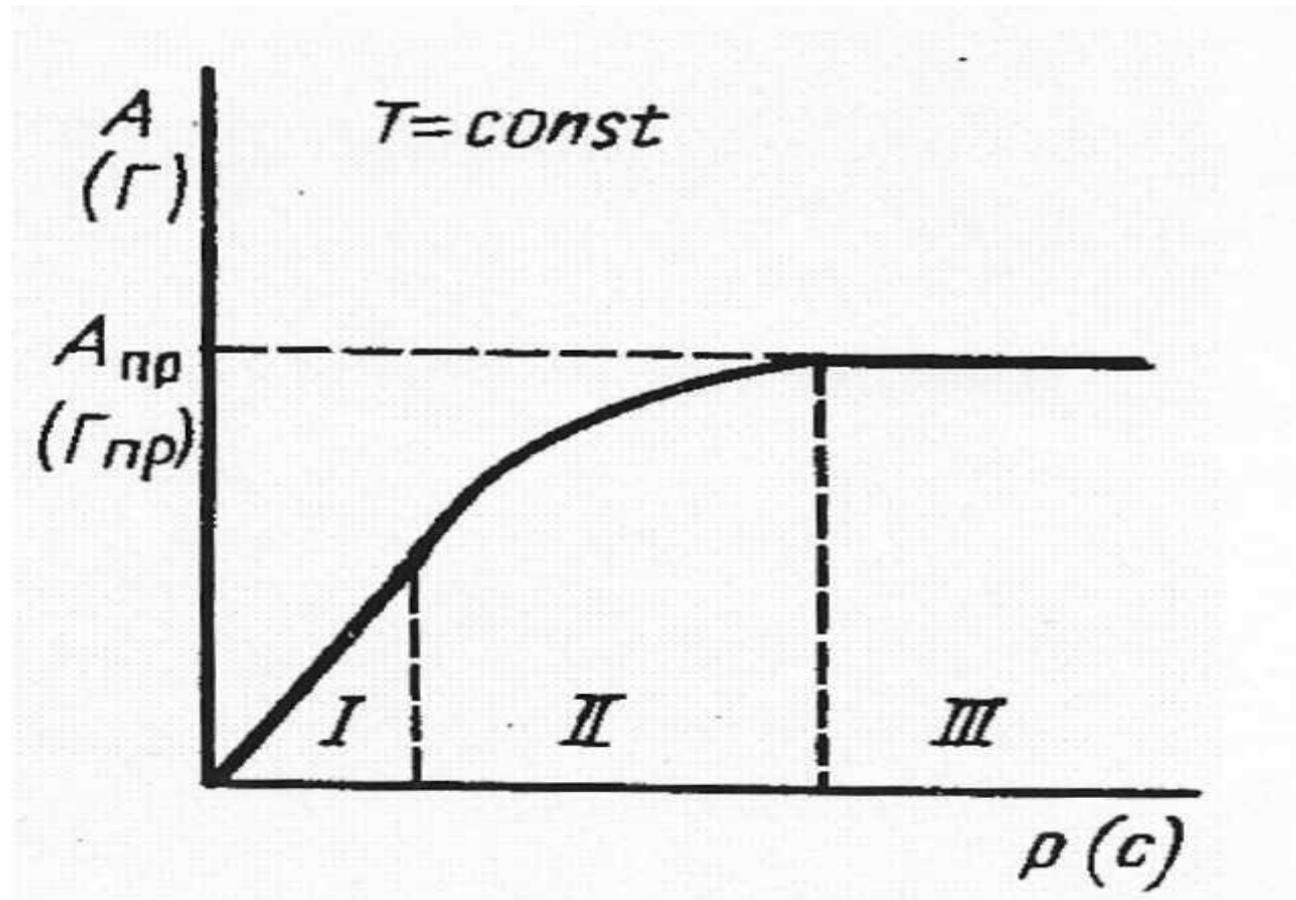
Линейная изотерма Фрейндлиха позволяет определить графически константы уравнения K и $1/n$. Отрезок оси ординат, отсекаемый прямой, равен $\ln K$. По наклону прямой можно вычислить константу $1/n$ которая равна тангенсу угла α .

В 1915 г Ленгмюр предложил теорию мономолекулярной адсорбции, которая справедлива для широкого интервала концентраций и для границ раздела, как подвижных (ж - г, ж - ж), так и твердых (т — г, т — ж).

Основные положения теории Ленгмюра:

- Адсорбционные силы подобны «валентным силам» действуют на малых расстояниях.
- Адсорбционной активностью обладает не вся поверхность адсорбента, а лишь определенные активные центры, расположенные на выпуклых участках поверхности.
- Молекулы фиксируются на адсорбционных участках и не взаимодействуют друг с другом.

Изотерма адсорбции Ленгмюра: I - начальный линейный участок: при малых концентрациях адсорбция линейно растет, подчиняясь закону Генри;
II- параболический участок: описывается уравнение Ленгмюра; III – конечный линейный участок: в области высоких концентраций величина адсорбции не зависит от концентрации



Уравнение Ленгмюра:

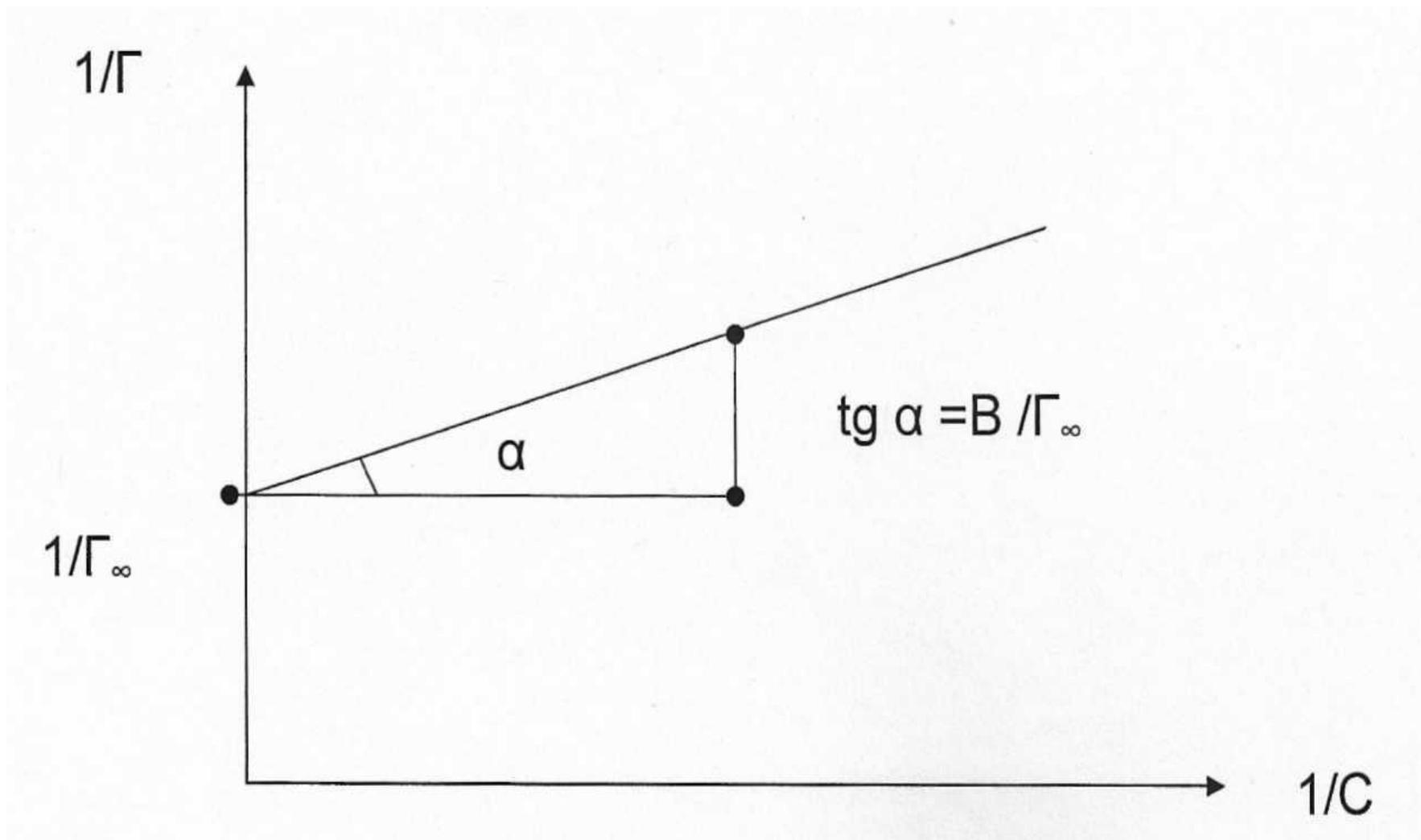
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{B + C}$$

Для определения констант необходимо привести уравнение к линейному виду

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

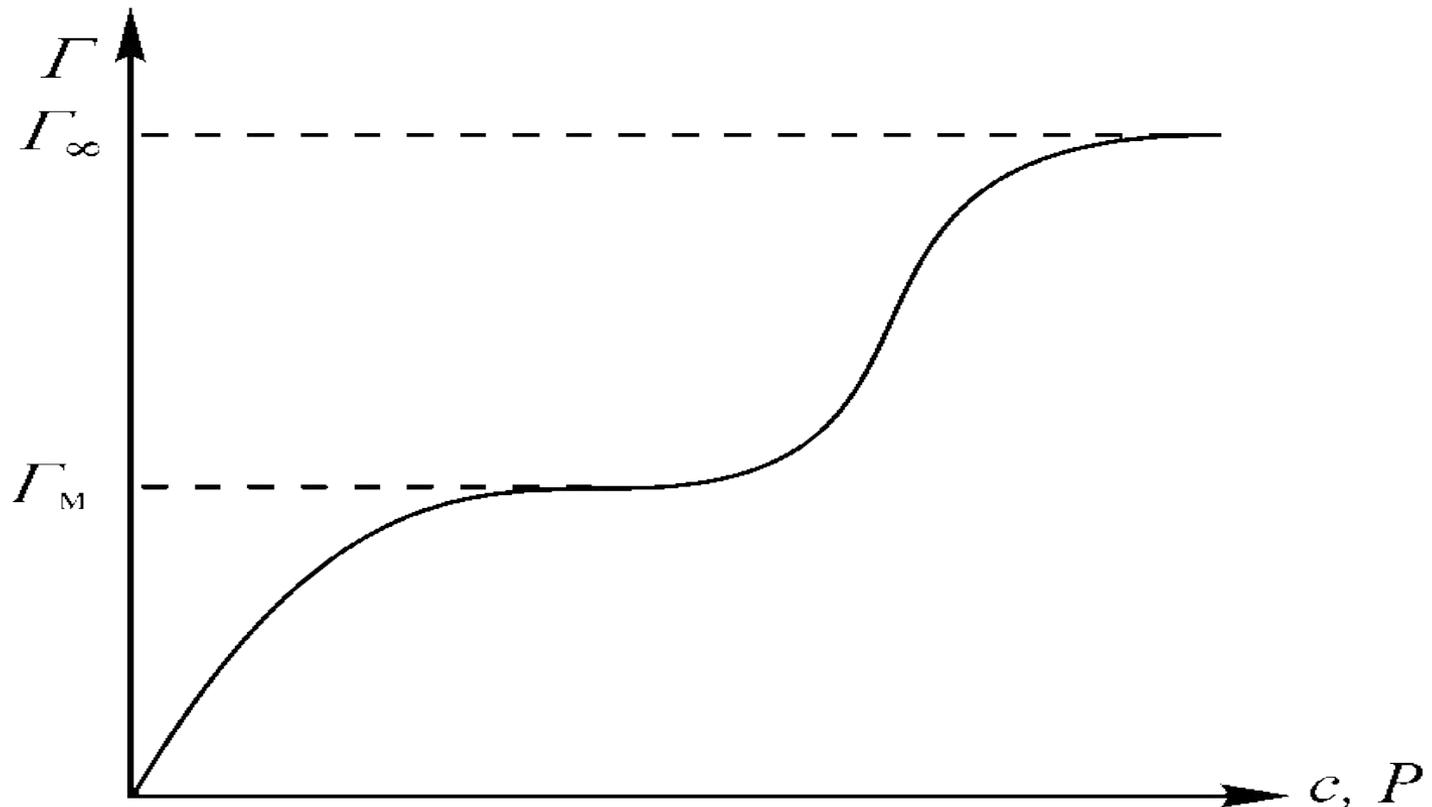
где B – константа численно равная концентрации, при которой половина поверхности адсорбента занята молекулами; Γ_{∞} – максимальная адсорбция при полном заполнении поверхности мономолекулярным слоем.

Определение констант уравнения Ленгмюра



Часто процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности адсорбента не одного слоя молекул адсорбата, а полимолекулярного адсорбционного слоя

Изотерма полимолекулярной адсорбции



Теория полимолекулярной адсорбции Поляни (1915 г.).

- Адсорбция обуславливается чисто физическими силами.
- На поверхности твердых адсорбентов нет активных центров, а адсорбционные силы со стороны газовой фазы образуют силовое поле.
- Адсорбционные силы действуют на сравнительно большие расстояния, а следовательно можно говорить о существовании у поверхности адсорбционного объема, который заполняется при адсорбции молекулами адсорбата.

Теория Поляни не дала математического выражения изотермы адсорбции, однако ее представления положены в основу современной теории объемного заполнения пор адсорбента молекулами адсорбата. Она применима лишь к физической адсорбции. С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер (1935-1940гг.) создали наиболее общую теорию полимолекулярной адсорбции (сокращенно - теорию БЭТ), в которой описание процессов адсорбции увязывается с представлениями и методами статистической физики.

Основные положения теории БЭТ:

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров, способных удерживать молекулы сорбата.
2. Для управления взаимодействием соседних адсорбционных молекул пренебрегают.
3. Каждая молекула 1-го слоя представляет собой центр для адсорбции и образования 2-го адсорбционного слоя; каждая молекула 2-го слоя является возможным адсорбционным центром 3-го и т. д. Т.о. адсорбционная фаза - совокупность адсорбционных поликомплексов - молекулярных цепочек, начинающихся молекулами 1-го слоя, непосредственно связанных с поверхностью адсорбента.

Авторы теории на основе уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра получили приближенное уравнение полимолекулярной адсорбции

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \frac{C p_s}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right)}$$

p_s - давление насыщенного пара при данной температуре;

$\frac{p}{p_s}$ - относительное давление пара

На теории БЭТ основан стандартный метод измерения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов, порошков. Для этого используют уравнение БЭТ в линейной форме:

$$\frac{\frac{p}{p_{\infty}}}{\Gamma\left(1 - \frac{p}{p_{\infty}}\right)} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}C} + \frac{c-1}{\Gamma_{\infty}C} \cdot \frac{p}{p_s}$$

Из графика находят Γ_∞ , а затем рассчитывают удельную поверхность $S_{y\partial} = \Gamma_\infty \cdot N_A \cdot S_o$

