

АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Межмолекулярные взаимодействия при адсорбции

Процесс адсорбции может являться не только следствием стремления системы к минимуму энергии. Он также может быть результатом взаимодействия компонентов раствора и поверхностного слоя. Это явление называется химической адсорбцией или *хемосорбцией*.

Не всегда можно провести четкую грань между физической и химической адсорбцией. Физическая адсорбция, как правило, предшествует химической. Обычно переход от физической адсорбции к химической происходит при повышении температуры. Однако этот переход к хемосорбции наблюдается не всегда.

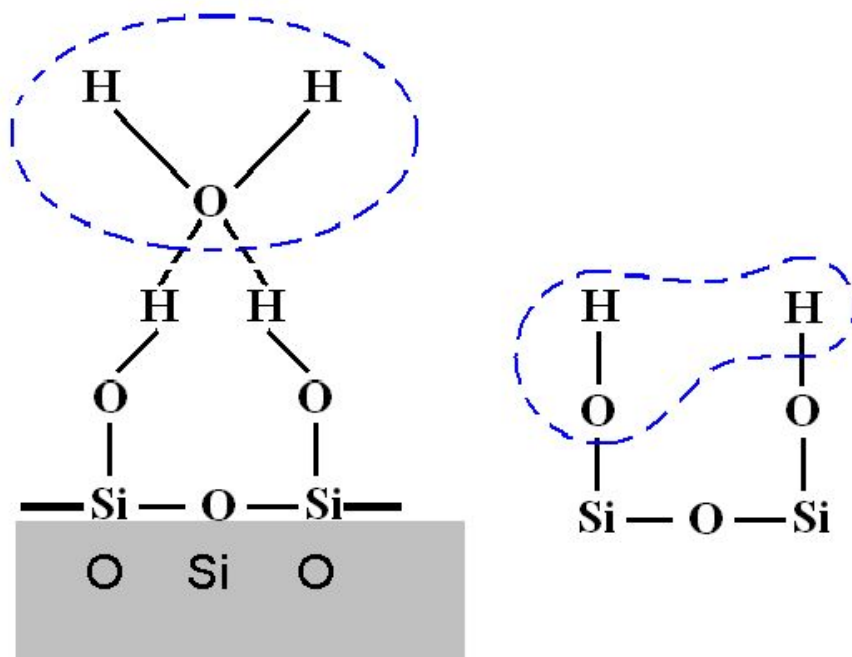
Можно выделить несколько основных критериев различия физической и химической адсорбции:

- 1) величина химической адсорбции, как правило, выше физической;
- 2) физическая адсорбция всегда обратима, а хемосорбция необратима, хотя имеются случаи обратимости химической адсорбции;
- 3) теплота химической адсорбции примерно на порядок выше, чем физической и достигает 400 кДж/моль, в то время как теплота физической адсорбции всего 10–40 кДж/моль;
- 4) для физической адсорбции не нужна энергия активации, а для химической она необходима, хотя имеются и исключения; если перед адсорбцией молекуле необходима переориентация, то для этого процесса нужна энергия активации, и она может сопровождать физическую адсорбцию;
- 5) при физической адсорбции молекулы сохраняют свою индивидуальность, а при хемосорбции часто имеет место перенос заряда от адсорбата к адсорбенту с образованием поверхностного соединения.

Мы будем рассматривать только физическую адсорбцию.

Хемосорбция H_2O на силикагеле

молекулы воды удерживаются на поверхности SiO_2
ХИМИЧЕСКИМИ силами



Адсорбционные силы

Адсорбционные силы

физические

*ориентационные,
индукционные*

физическая адсорбция

- 1) обратима,
- 2) неспецифична,
- 3) небольшие теплоты адсорбции.

химические

*ионные,
ковалентные,
координационные*

хемосорбция

- 1) необратима,
- 2) специфична,
- 3) теплоты адсорбции примерно такие, как теплоты химических реакций.

В основе физической адсорбции лежат силы Ван-дер-Ваальса. Они включают в себя три вида взаимодействий, которые получили название по именам авторов, внесших большой вклад в их изучение.

Ориентационное взаимодействие (силы Кeesома) возникает при ориентации молекул, они характерны для взаимодействия полярных молекул (диполь-дипольное взаимодействие). Например, полярный адсорбент (силикагель) – полярный растворитель (вода).

Энергия ориентационного взаимодействия снижается с ростом температуры и возрастает с увеличением дипольных моментов молекул:

$$U_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6 K_B T} \quad (1)$$

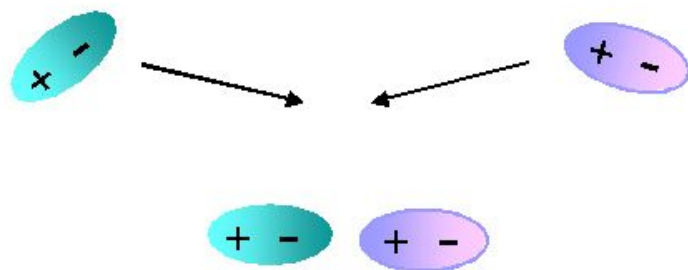
где μ_1, μ_2 – дипольные моменты молекул; T – температура; r – расстояние между центрами диполей; K_B – константа Больцмана.

Индукционное взаимодействие (силы Дебая) – характерно для диполя и наведенного диполя. Например, полярный адсорбент (силикагель) – неполярный растворитель (бензол). Энергия индукционного взаимодействия не зависит от температуры и определяется поляризуемостью молекул. Чем выше поляризуемость, тем больше эта энергия:

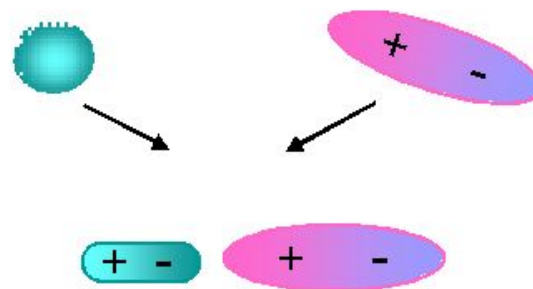
$$U_{\text{инд}} = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{r^6} \quad (2)$$

где α_1, α_2 – поляризуемость молекул.

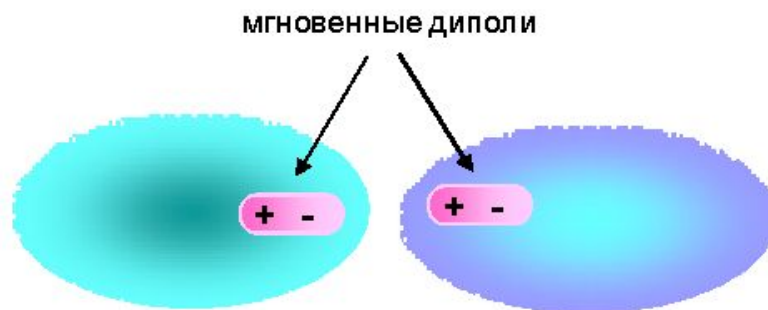
Межмолекулярные взаимодействия



ориентационные



индукционные



дисперсионные

Дисперсионное взаимодействие (силы Лондона) – наблюдается между неполярными молекулами при образовании двух наведенных диполей. Диполь может возникнуть в любой момент в молекуле или атоме из-за флуктуации электронной плотности, и он индуцирует образование диполя в другой молекуле. Дисперсионные силы универсальны, они имеют общий характер и не зависят от температуры. Энергия дисперсионного взаимодействия определяется уравнением:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1 \alpha_2 h \nu}{r^6}, \quad \text{или} \quad U_{\text{дисп}} = -\frac{c}{r^6}, \quad (3)$$

где h – постоянная Планка; ν – частота колебания зарядов в молекуле;

$$c = -\frac{3}{4} \alpha_1 \alpha_2 h \nu$$

Из уравнений (1) и (3) следует, что все три составляющие сил Ван-дер-Ваальса зависят от расстояния одинаково ($\sim 1/r^6$), однако вклад всех сил в общую энергию взаимодействия различен. Обычно основной вклад дают дисперсионные силы, а индукционный эффект составляет всего 5–10 %. Для молекул с большими дипольными моментами роль ориентационных сил возрастает, и их вклад в общее взаимодействие становится сравнимым с дисперсионными силами.

При адсорбции роль дисперсионной составляющей особенно велика, если взаимодействуют неполярные молекулы конденсированных фаз, причем взаимодействие молекулы адсорбата происходит одновременно со многими атомами на поверхности адсорбента, и общая энергия взаимодействия оказывается больше. Поэтому для расчета энергии адсорбции нужно провести суммирование энергий взаимодействия каждого атома на поверхности с адсорбирующейся молекулой.

Такое суммирование, в предположении что дисперсионные силы обладают свойством аддитивности, дает выражение для энергии адсорбции:

$$U_{\text{адс}} = - \frac{\pi \cdot n \cdot c}{6x^3} \quad (4)$$

где c – константа дисперсионного взаимодействия [уравнение (3)]; x – расстояние между адсорбирующейся молекулой и поверхностью адсорбента; n – число атомов в единице объема твердого тела.

Из уравнения (4) следует, что энергия при адсорбции убывает с увеличением расстояния медленнее, чем энергия взаимодействия двух молекул, рассчитанная по уравнению (3).

Полная энергия взаимодействия включает в себя и энергию отталкивания, которая возникает на очень малых расстояниях из-за перекрывания электронных оболочек атомов. Энергия адсорбции отвечает минимуму на потенциальной кривой взаимодействия молекулы с поверхностью адсорбента (рис. 1).

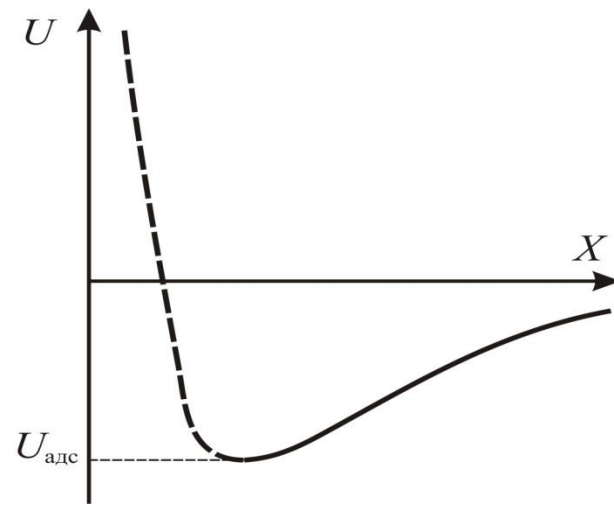
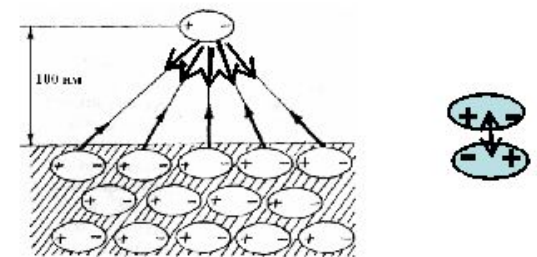
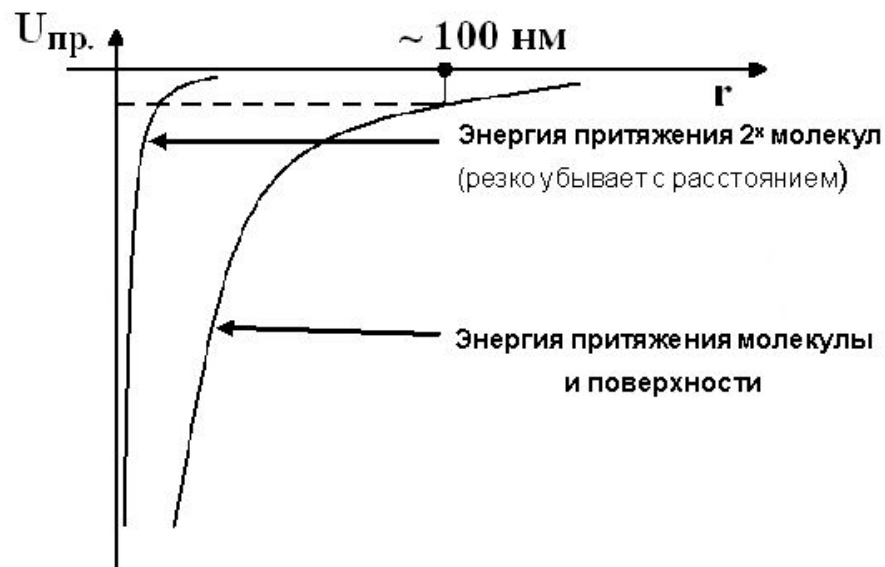


Рис. 1. Потенциальная кривая взаимодействия молекул с поверхностью адсорбента

Адсорбционные силы - дальнедействующие

- Силы притяжения поверхности и молекулы действуют на более дальнем расстоянии, чем силы притяжения двух молекул.



В трещинах и щелях адсорбированная молекула взаимодействует с большим числом атомов и молекул. Поэтому там выше энергия адсорбции. Однако при адсорбции заряженных частиц возможна компенсация зарядов в порах, и энергия адсорбции оказывается выше не в щелях, а на выступах, где и будет преобладать адсорбция. Кроме того, адсорбция возможна за счет образования водородных связей, особенно на поверхностях силикатного типа.

Количественные закономерности процессов адсорбции

Количественные закономерности адсорбции делятся на две группы – закономерности, описывающие адсорбцию на *однородных поверхностях*, и закономерности для *пористых адсорбентов*. Это объясняется различием в энергетическом состоянии однородной и пористой поверхностей, и, соответственно, различием в количественном описании протекающих на них процессов адсорбции.

Фундаментальное уравнение Гиббса является общим термодинамическим уравнением, связывающим изменение поверхностной энергии с изменением химических потенциалов компонентов системы. При выводе количественных закономерностей адсорбции можно не связывать этот процесс с изменением поверхностной энергии, тем более что измерение поверхностного натяжения для твердых веществ представляет определенные трудности. Процесс адсорбции можно рассматривать как перераспределение вещества между поверхностным слоем и объемом любой фазы, предполагая, что адсорбция идет в поверхностном слое и поверхность адсорбента энергетически однородна. Адсорбцию в общем случае удобно характеризовать величиной *абсолютной адсорбции* A – количеством вещества в поверхностном слое на единицу поверхности или массы адсорбента. В случае адсорбции ПАВ, все уравнения, содержащие величину A , будут справедливы, так как для них гиббсовская и абсолютная адсорбции одинаковы ($\Gamma=A$).

Уравнения, количественно описывающие процесс адсорбции, обычно называют именами их авторов.

Уравнение адсорбции Генри

При выводе этого уравнения поверхностный слой будем рассматривать как отдельную фазу. Перераспределение вещества между поверхностным слоем и объемом фазы будет происходить до тех пор, пока химические потенциалы в поверхностном слое и объеме фазы не выровняются, то есть когда будет выполняться соотношение

$$\mu = \mu_s \quad (5)$$

где μ_s – химический потенциал вещества в поверхностном слое; μ – химический потенциал для объемной фазы.

Если, $\mu > \mu_s$ то адсорбция положительна (вещество переходит на поверхность). Если $\mu < \mu_s$, то адсорбция отрицательна (вещество уходит с поверхности). Учитывая, что

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (6)$$

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s \quad (7)$$

где a – активность адсорбата в объемной фазе, a_s – активность адсорбата на поверхности.

Подставляя (6) и (7) в (5), получаем:

$$\mu_0 + RT \ln a = \mu_s^0 + RT \ln a_s \quad (8)$$

После преобразований имеем

$$\frac{a_s}{a} = e^{\frac{\mu_0 - \mu_s^0}{RT}} = \text{const} = K_{\Gamma} \quad (9)$$

Константа K_{Γ} называется *константой распределения Генри*. Она не зависит от концентрации, а зависит только от температуры: $K_{\Gamma} = f(T)$.

Если в области малых концентраций активность можно считать равной концентрации ($a = C$, $a_s = C_s$), то поверхностная концентрация $C_s \rightarrow A$. Из уравнения (9) будем иметь

$$\frac{A}{C} = K_{\Gamma} \quad \text{или} \quad A = K_{\Gamma} C \quad (10)$$

Учитывая то, что $P = CRT$; $C = P/RT$, можно получить выражение адсорбции через давление

$$A = \frac{K_{\Gamma}}{RT} P \quad \text{или} \quad A = K'_{\Gamma} P \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) выражают закон Генри для адсорбции:

величина адсорбции при малых давлениях газа (концентрациях раствора) пропорциональна давлению (концентрации).

Уравнение Генри очень простое, но иногда оно является вполне достаточным для практических расчетов. На твердых поверхностях область действия этого закона мала из-за неоднородности поверхности. Но даже на однородной поверхности обнаруживается отклонение от линейной зависимости при увеличении концентрации (давления).

Это объясняется уменьшением доли свободной поверхности, приводящим к замедлению роста адсорбции (рис. 2).

Отклонение от закона Генри учитывает эмпирическое уравнение адсорбции, установленное Фрейндлихом и Бедкером на основе изучения адсорбции газов на твердых адсорбентах. Позднее это уравнение было теоретически обосновано Зельдовичем и оказалось также применимым для адсорбции из растворов.

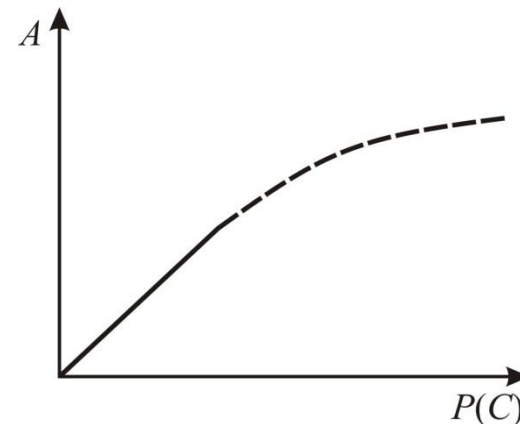


Рис. 2. Изотерма адсорбции при малых и средних давлениях (концентрациях)

Уравнение адсорбции Фрейндлиха

Уравнение эмпирическое и имеет следующий вид: для адсорбции газов

$$A = \frac{x}{m} = KP^{1/n} \quad (12) \quad \text{для адсорбции из растворов}$$

$$A = \frac{x}{m} = K'C^{1/n} \quad (13)$$

где x – количество адсорбированного вещества; m – масса адсорбента; P, C – равновесные давление или концентрация; $K, K', 1/n$ – константы, причем $n > 1$, то есть $1/n < 1$.

Для газов $1/n = 0,2–0,9$, для растворов $1/n = 0,2–0,5$. Величина n характеризует степень отклонения изотермы от линейности.

Рассмотрим, какие участки изотермы адсорбции описывает уравнение Фрейндлиха. В общем случае изотерма мономолекулярной адсорбции имеет три участка, из них два линейных (I и III) (рис. 3).

На участке **OB** адсорбция прямо пропорциональна концентрации, для него постоянная $1/n$ должна быть равна единице. На участке **DE** наблюдается независимость адсорбции от концентрации. Чтобы уравнение (12) описывало этот участок, необходимо, чтобы $1/n = 0$. Но в уравнении Фрейндлиха $1/n$ – **дробная величина**. Следовательно, это уравнение справедливо только для переходной части изотермы на участке **BD**, то есть для области средних концентраций, где $0 < 1/n < 1$.

Таким образом, уравнение Фрейндлиха, описывает только переходную часть изотермы, и не определяет предельную адсорбцию A_∞ . Начальный участок **OB** подчиняется уравнению Генри. Учитывая то, что уравнение получено опытным путем, а экспериментальная работа в области малых и больших концентраций затруднительна, становится понятным, почему Фрейндлих получил зависимость только для средней части изотермы, то есть для области средних концентраций.

Для нахождения констант уравнения Фрейндлиха его логарифмируют и представляют в виде линейной зависимости (рис. 4).

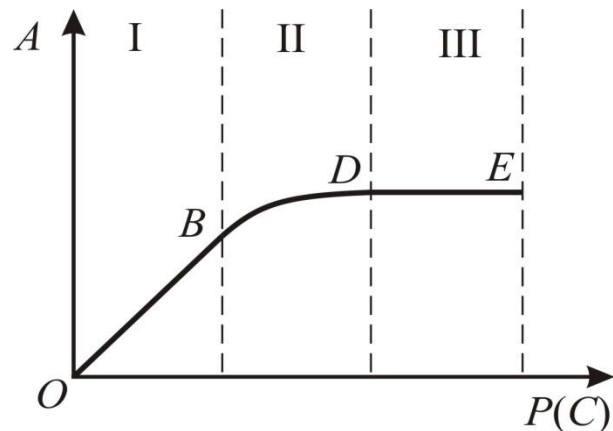


Рис. 3. Полная изотерма мономолекулярной адсорбции

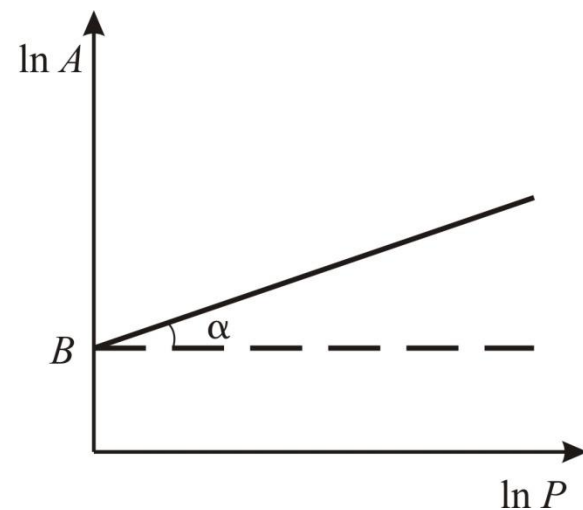


Рис. 4. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха

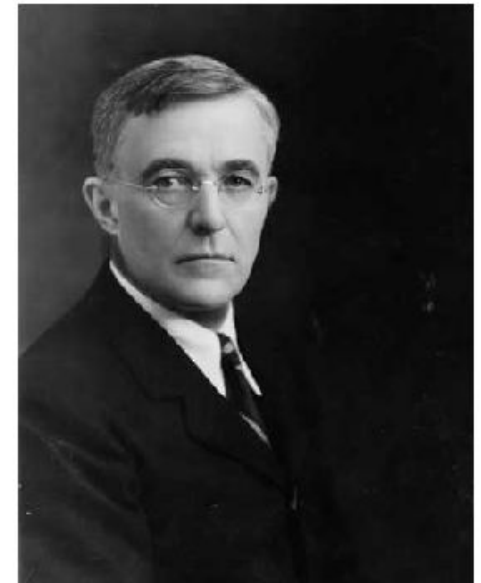
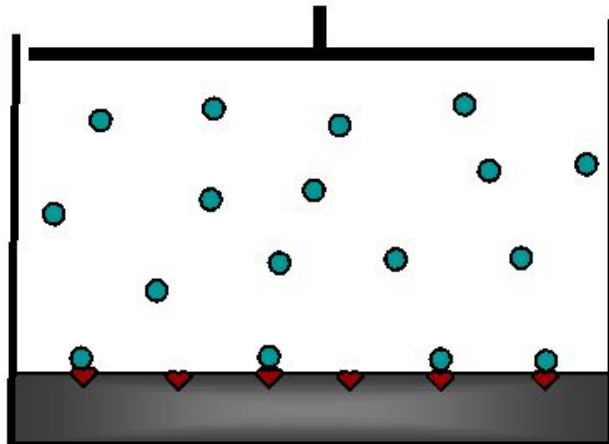
Логарифмируя (13), имеем

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln P \quad (14)$$

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

- Основные положения теории

1. Адсорбция молекул газа идёт не на всей поверхности, а только на определённых её участках - **активных адсорбционных центрах**, равномерно распределённых по поверхности.
2. Каждый адсорбционный центр может удерживать только **одну** молекулу адсорбтива.



Уравнение Фрейндлиха широко используется на практике, но только для ориентировочных расчетов. Для более точных расчетов нужно пользоваться уравнением Ленгмюра.

Уравнение адсорбции Ленгмюра

Уравнение было получено на основе теории мономолекулярной адсорбции, которая была создана Ленгмюром при изучении адсорбции газов на твердых телах. Она оказалась применимой и для адсорбции на других границах раздела.

Основные положения теории:

1. Адсорбция протекает на активных центрах за счет сил физической природы. Поверхность энергетически однородна, и число активных центров постоянно для данного адсорбента.
2. Каждый активный центр удерживает только одну молекулу, которая жестко закреплена и не перемещается по поверхности, то есть адсорбция локализована.
3. Взаимодействием молекул в адсорбционных слоях можно пренебречь.

Существует несколько вариантов вывода уравнения Ленгмюра. Рассмотрим кинетический вывод. В основе вывода лежит представление о степени заполнения поверхности адсорбента θ , которая представляет собой отношение адсорбции A к величине предельной адсорбции A_∞ (A_∞ – это емкость адсорбционного монослоя или число адсорбционных центров на единицу поверхности адсорбента):

$$\theta = \frac{A}{A_\infty} \quad (15)$$

Степень заполнения находится в пределах от 0 до 1 . Если $A = 0$, то $\theta = 0$; если $A = A_\infty$, то $\theta = 1$, то есть $0 \leq \theta \leq 1$.

Согласно основным представлениям гетерогенной кинетики, для скорости адсорбции $v_{адс}$, то есть скорости оседания молекул на поверхность, имеем

$$v_{адс} = K_{адс} (1-\theta) C \quad (16)$$

где $K_{адс}$ – константа скорости адсорбции; C – концентрация в объеме фазы; $(1-\theta)$ – доля свободной поверхности адсорбента;

Скорость десорбции $v_{дес}$, то есть скорость ухода молекул с поверхности, не зависит от концентрации в объеме, а зависит только от степени заполнения поверхности θ :

$$v_{дес} = K_{дес} \theta \quad (17)$$

где $K_{дес}$ – константа скорости десорбции; θ – доля занятой поверхности адсорбента;

Со временем скорость адсорбции убывает, а скорость десорбции возрастает, так как θ растет, а $1-\theta$ уменьшается. В какой-то момент времени наступает динамическое равновесие, при котором количество адсорбирующихся молекул будет равно количеству молекул, покидающих поверхность, то есть будет выполняться равенство

$$v_{адс} = v_{дес} \quad (18)$$

Подставив выражение для $v_{адс}$ и $v_{дес}$ в (18), будем иметь:

$$K_{адс}(1-\theta)C = K_{дес}\theta \quad (19)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{адс}}{K_{дес}} C \quad (20)$$

$$\frac{K_{адс}}{K_{дес}} = b \quad (21)$$

где b – константа *адсорбционного равновесия*, равная отношению константы скорости адсорбции к константе скорости десорбции. Она характеризует *адсорбционную активность* вещества. Чем больше эта константа, тем сильнее взаимодействие адсорбата с адсорбентом. С учетом (21), имеем:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = bC \quad \theta = bC - bC\theta \quad \theta(1+bC) = bC \quad \text{отсюда} \quad \theta = \frac{bC}{1+bC}$$

Заменяя θ из (15), получаем уравнение адсорбции Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{bC}{1+bC} \quad (22)$$

В форме (22) уравнение используют для растворов. Для газов вместо C в уравнение входит P :

$$A = A_{\infty} \frac{b'P}{1+b'P} \quad (23)$$

Уравнение Ленгмюра можно записать и в другой форме, например, относительно P , оно будет иметь вид:

$$P = \frac{\theta}{b'(1-\theta)} \quad (24)$$

Уравнение Ленгмюра хорошо описывает изотерму адсорбции и оказывается применимым к широкому спектру концентраций (давлений).

Рассмотрим участки зависимости $A = f(C)$ (см. рис. 3). На участке **OB** (I область), когда $C \rightarrow 0$ в уравнении (8.23), $1 + bC \rightarrow 1$ и $A \approx A_{\infty}bC$ или $A \approx K_{\Gamma}C$, то есть уравнение (22) переходит в уравнение Генри. На участке **DE** (III область) $C \rightarrow \infty$, дробь $bC/1+bC \rightarrow 1$, а $A \rightarrow A_{\infty}$, что отвечает насыщению поверхностного слоя. На участке **BD** уравнение (22) применимо в полной форме. Следовательно, уравнение описывает все области концентраций, оно применимо как к малым, так и к большим, и средним концентрациям. Изотерму, представленную на рис. 3, называют ленгмюровской.

Уравнение Ленгмюра является более общим уравнением, включающим в себя уравнение Генри. Коэффициенты уравнения (22) можно найти графически, представляя его в линейной форме. Для этого выразим из (22) величину C/A :

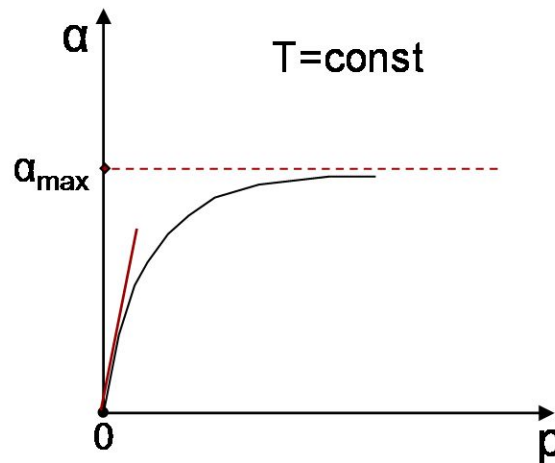
$$A(1 + bC) = A_{\infty}bC \quad C = \frac{A(1 + bC)}{A_{\infty}b} \quad \frac{C}{A} = \frac{(1 + bC)}{A_{\infty}b} \quad \frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty}b} + \frac{1}{A_{\infty}}C \quad (25)$$

Уравнение (25) является уравнением Ленгмюра в линейной форме, которое позволяет определить оба постоянных параметра адсорбционного уравнения. В координатах $C/A=f(C)$ имеем линейную зависимость. Определив A_{∞} , находим b (рис. 5).

Теория Ленгмюра имеет большое значение в описании достаточно сложных реальных процессов. Она дает хотя и приближенные, но простые выражения, вполне приемлемые для практических расчетов. К недостаткам теории можно отнести отсутствие учета взаимодействия адсорбированных молекул между собой и взаимодействие адсорбционного центра не с одной, а с несколькими молекулами. Для более точных расчетов нужно пользоваться уравнением Фрумкина:

Изотерма мономолекулярной адсорбции. Уравнение Ленгмюра

$$a = a_{\max} \frac{kp}{kp + 1}$$



$$P = \frac{\theta}{b'(1-\theta)e^{K\theta}} \quad (26)$$

где K – константа, учитывающая взаимодействие адсорбированных молекул.

Если нет взаимодействия, то $K = 0$ и уравнение (26) переходит в (24). Применяют также уравнение Киселева:

$$P = \frac{\theta}{b'(1-\theta)(1+K_n\theta)} \quad (27)$$

где K_n – константа, учитывающая взаимодействие адсорбционного центра с несколькими молекулами.

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

При низких температурах и больших концентрациях адсорбата адсорбция на твердой поверхности протекает с образованием нескольких слоев. Это явление называется *полимолекулярной адсорбцией*. На графике $A = f(P)$ полимолекулярная адсорбция представляется в виде *S-образной кривой* (рис. 6).

На участке **OBD** образуется мономолекулярный насыщенный слой. Однако мономолекулярный слой не полностью компенсирует поверхностную энергию, и остается возможность влияния поверхностных сил на второй, третий и так далее слой.

В результате, в области, близкой к насыщению при $P \rightarrow P_s$, после замедления роста адсорбция начинает резко возрастать и заканчивается конденсацией пара (участок **DE**).

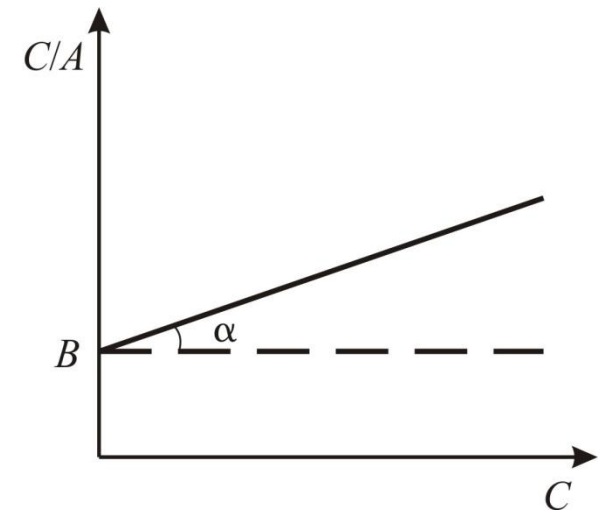
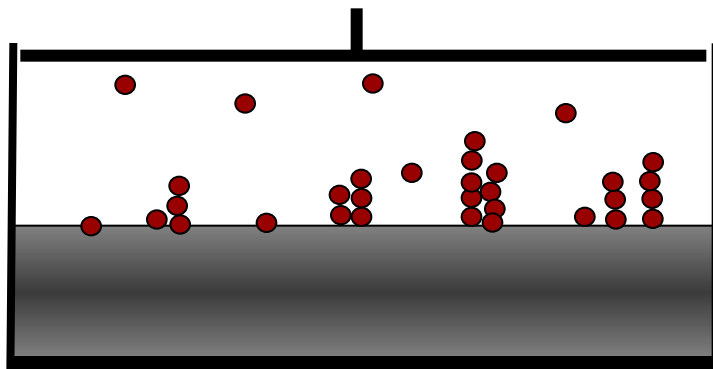


Рис. 5. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Брунауер
Эммет
Теллер



Основные положения:

Участок монослоя **OBD** описывается теорией Ленгмюра, но для полимолекулярной адсорбции теория Ленгмюра не применима. Впервые энергетическая теория полимолекулярной адсорбции была разработана Поляни. Однако более применимой в настоящее время и обобщающей все теории полимолекулярной адсорбции является теория **БЭТ**. Свое название она получила от имен авторов, ее основавших (Брунауэр, Эммет и Теллер).

Основные положения теории:

1. На поверхности адсорбента имеются активные центры, каждый из которых удерживает одну молекулу. Молекулы первого слоя являются активными центрами для молекул второго слоя, во втором – для третьего и т. д.
 2. Молекулы удерживаются в адсорбционных слоях за счет дальнедействующих сил физической природы, то есть химическое взаимодействие отсутствует.
 3. Молекулы в адсорбционных слоях друг с другом не взаимодействуют.
- Таким образом, положения теории **БЭТ**, в основном, те же, что и в теории Ленгмюра, кроме одного: адсорбированные молекулы могут быть активными центрами для новых слоев. Авторы приняли, что во всех слоях, кроме первого, адсорбция идет в результате конденсации с константой конденсации $KL=1/P_s$. Вывод уравнения теории **БЭТ** также кинетический и подобен выводу уравнения в теории Ленгмюра, но с более громоздкими выражениями. Опуская подробный вывод, запишем конечное уравнение теории **БЭТ** и проанализируем его:

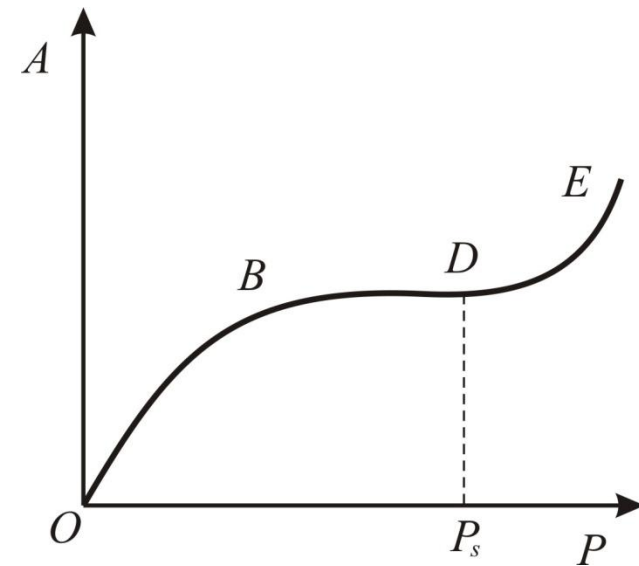


Рис. 6. Изотерма полимолекулярной адсорбции

$$A = A_{\infty} \frac{KP / P_s}{(1 - P / P_s) [1 + P(K - 1) / P_s]} \quad (28)$$

где A_{∞} – предельная адсорбция в первом мономолекулярном слое; K – константа, характеризующая энергию взаимодействия в адсорбционном слое, равная отношению константы равновесия адсорбции в монослое к константе конденсации ($K=b/K_L$); P – равновесное давление пара в объеме; P_s – давление насыщенного пара. P/P_s – относительное давление пара.

Увеличение K приводит к росту A в монослое, и вид изотермы адсорбции меняется (рис. 7). Это означает, что взаимодействие адсорбент-адсорбат выше, чем адсорбатадсорбат, то есть молекулы легче адсорбируются, чем конденсируются. Теория БЭТ представляет собой обобщенную теорию Ленгмюра, поскольку при малых относительных давлениях P/P_s уравнения БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра: если $P/P_s \ll 1$, то

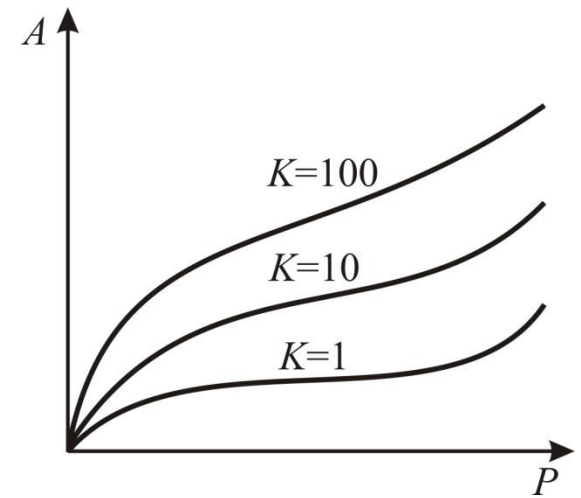


Рис. 7. Изотермы полимолекулярной адсорбции при разных величинах постоянной K

$$A = A_{\infty} \frac{KP / P_s}{1 + KP / P_s}$$

если $K/P_s = b$, то (29)

$$A = A_{\infty} \frac{bP}{1 + bP}$$

(30) 23

При дальнейшем уменьшении P имеем уравнение Генри:

$$A = A_{\infty} b P \text{ или } A = K \Gamma P \quad (31)$$

Для нахождения констант уравнения (28) представим его в виде линейной зависимости (рис. 8). Для этого сделаем некоторые преобразования:

$$\frac{A(1 - P/P_s)}{P/P_s} = \frac{A_{\infty} \cdot K}{1 + P/P_s(K - 1)}$$

$$\frac{A(P_s - P)}{P} = \frac{A_{\infty} \cdot K}{1 + P/P_s(K - 1)}$$

$$\frac{P}{A(P_s - P)} = \frac{1 + P/P_s(K - 1)}{A_{\infty} \cdot K}$$

$$\frac{P}{A(P_s - P)} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} + \frac{K - 1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (32)$$

Уравнение (32) является уравнением прямой в соответствующих координатах:

$$y = \frac{P}{A(P_s - P)}; \quad x = \frac{P}{P_s}$$

По оси абсцисс давление выражено в долях от давления насыщенного пара (рис. 8). Часто в литературе линейную форму уравнения БЭТ представляют в координатах:

$$y = \frac{P/P_s}{(1 - P/P_s)A}; \quad x = \frac{P}{P_s}$$

Определив A_∞ , можно найти удельную площадь адсорбента:

$$S_{\text{уд}} = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0$$

где S_0 – площадь, занимаемая молекулой адсорбата; N_A – число Авогадро.

Теория БЭТ широко используется в практике для нахождения адсорбированного количества вещества при данных P и T , а также для нахождения удельной поверхности адсорбента $S_{\text{уд}}$. Теории БЭТ свойственны некоторые ограничения. В теории не учитывается энергетическая неоднородность поверхности.

При $P/P_s < 0,05$ на результатах сказывается энергетическая неоднородность поверхности по энергии, так как энергия адсорбции выше, чем средние значения. При $P/P_s > 0,5$ сказывается взаимодействие между адсорбированными молекулами.

Поэтому теория БЭТ применима в области $0,05 < P/P_s < 0,5$. В теории также предполагается, что площадь адсорбционных слоев постоянна. На самом деле, по мере увеличения числа слоев, доступная площадь для адсорбции уменьшается.

Однако эти ограничения не затрагивают принципиальной основы теории БЭТ и она до настоящего времени находит большое применение в современных работах.

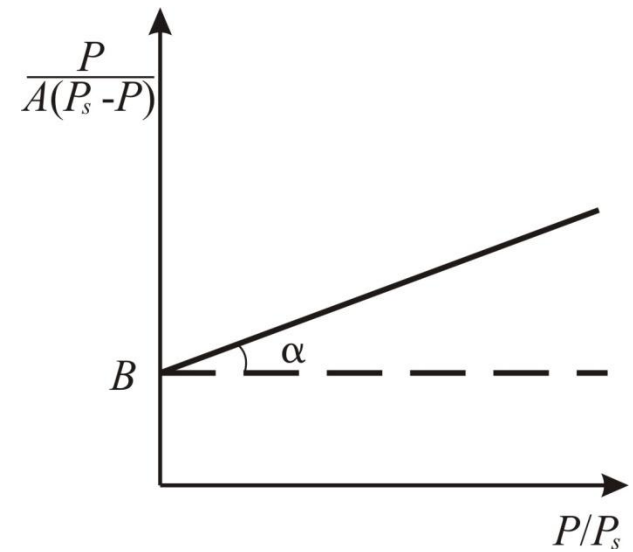
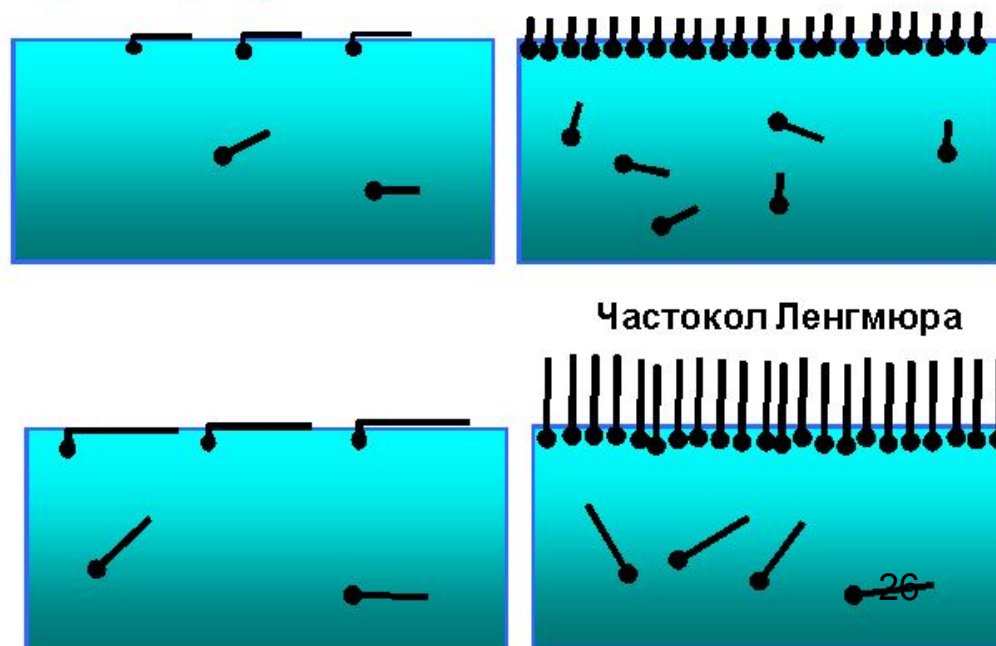
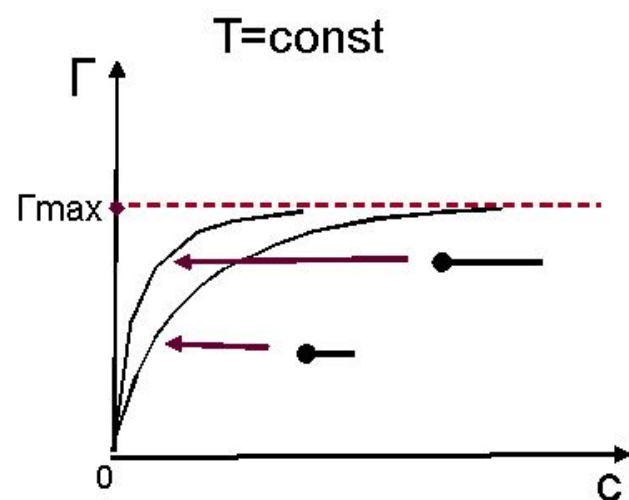


Рис. 8. Изотерма адсорбции в Координатах линейной формы уравнения БЭТ

Изотерма адсорбции ПАВ. Уравнение Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{kc}{1+kc}$$

1. Предельная адсорбция Γ_{\max} одинакова для ПАВ одного гомологического ряда.
2. Константа k увеличивается в 3 - 3.5 раза при удлинении цепи на 1 звено $-\text{CH}_2-$



АДСОРБЦИЯ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

Пористые адсорбенты представляют собой твердые тела, внутри которых имеются поры и внутренняя поверхность. Тип таких систем Г/Т или Ж/Т.

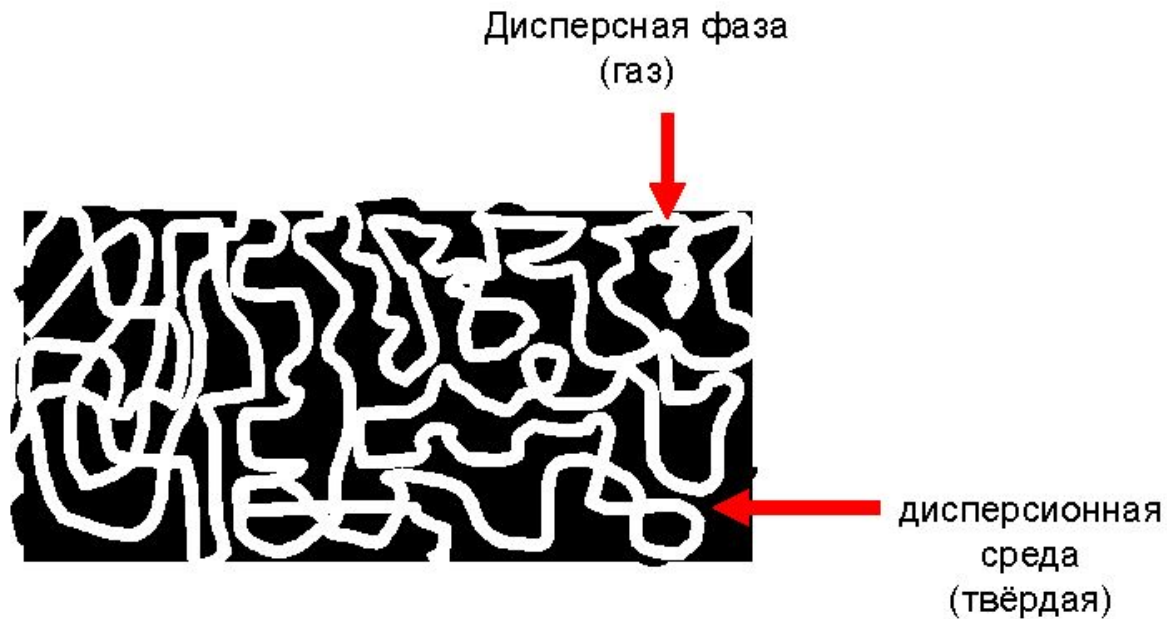
Когда размеры пор становятся соизмеримыми с размерами молекул, представление о внутренней поверхности теряет смысл.

Примеров пористых тел можно привести множество, среди которых есть как природные, так и специально изготовленные: уголь, торф, древесина, почва, кожа, бумага, силикагель – SiO_2 (белая сажа), алюмогель Al_2O_3 , никель Ренея, TiO_2 , аэросил $\text{Si}(\text{OH})_4$, CuSO_4 , BaSO_4 , и т. д.

Для количественной характеристики пористых тел используют следующие параметры:

1. **Пористость:** $P = V_{\text{пор}}/V_{\text{общ}} \cdot 100\%$ – это отношение общего объема пор к общему объему тела. Пористость выражают как в процентах, так и в долях.
2. **Удельный объем пор:** $V_{\text{уд}} = V_{\text{пор}}/m$ – это отношение общего объема пор к массе пористого тела.
3. **Удельная поверхность пор:** $S_{\text{уд}} = S/V$ – это отношение общей поверхности пор к объему тела.
4. **Распределение пор по размерам:** $V_{\text{пор}} = F(r)$ – интегральные кривые и $\delta V_{\text{пор}}/\delta r = f(r)$ – дифференциальные кривые.

Активированный уголь
(пористое твёрдое вещество)
это система Г/Т



адсорбенты

- в качестве адсорбентов используют системы с высоко развитой поверхностью:

пористые вещества и порошки

неполярные адсорбенты

активированные угли,
древесный уголь,
сажа

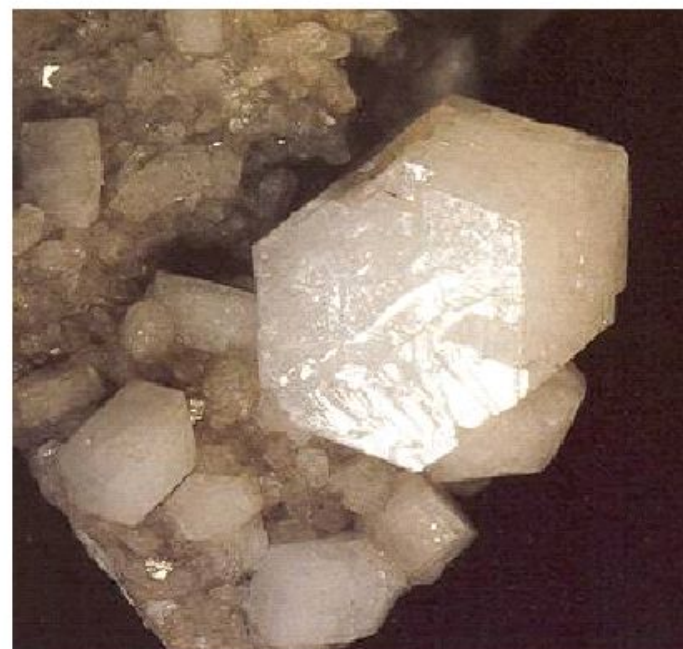
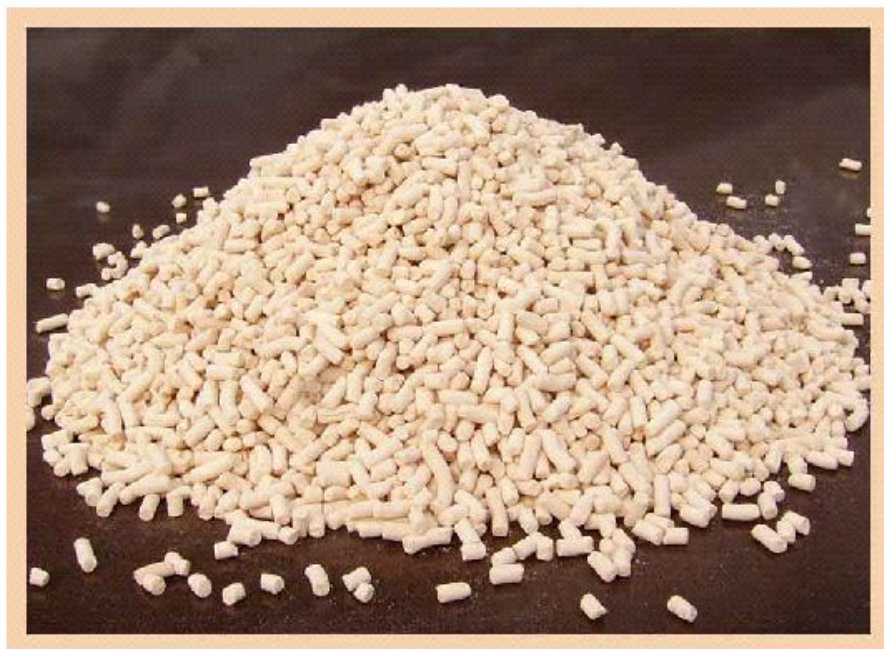
полярные адсорбенты

алюмагель,
силикагель,
перлит,
цеолиты (молекулярные сита)

Адсорбция лежит в основе очистки, осушки и разделения газов:

1. извлечение ценных примесей из дымов;
2. гетерогенный катализ;
3. газовая хроматография и др.

Синтетические и природные цеолиты



Синтетический цеолит



Природный цеолит



В отличие от адсорбции на телах с ровной поверхностью, адсорбция на пористых телах значительно выше и зависит от строения и размера пор. Увеличение пористости адсорбентов приводит не только к увеличению удельной поверхности, но и обеспечивает конденсацию пара при давлениях, меньших, чем для ровной поверхности, если размеры пор достаточно малы. Кроме того, в микропористых телах наблюдается увеличение энергии адсорбции, вследствие перекрывания поверхностных сил, и резкое возрастание величины адсорбции.

Поэтому пористые адсорбенты широко применяют в промышленности: например в гетерогенном катализе, в процессах рекуперации (*до 95 % всех растворителей возвращают в производство*), при улавливании различных выбросов и собирании примесей.

Последнее имеет огромное значение для решения экологических задач.

Пористые тела классифицируются в соответствии с размерами пор следующим образом (классификация предложена М. М. Дубининым):

1. Макропористые тела ($r > 2000 \text{ \AA}$, $S_{уд}$ достигает тысяч $\text{м}^2/\text{кг}$). В таких порах кривизной поверхности можно пренебречь по сравнению с размерами молекул. Для количественного описания адсорбции в порах такого размера применимы уравнения Генри и Ленгмюра.

2. Мезопористые (переходнопористые) тела – ($r = 20\text{--}2000 \text{ \AA}$, $S_{уд} \approx 103\text{--}105 \text{ м}^2/\text{кг}$). В порах таких адсорбентов идет полимолекулярная адсорбция, которая может заканчиваться капиллярной конденсацией при образовании вогнутого мениска. Процессы адсорбции и капиллярной конденсации описываются уравнениями БЭТ и Кельвина (Томсона).

3. Микропористые тела ($r = 5\text{--}20 \text{ \AA}$, $S_{уд} = 105\text{--}106 \text{ м}^2/\text{кг}$). Процесс адсорбции описывается специальной теорией Дубинина – *теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ)*.

Характеристика капиллярной конденсации

Полимолекулярная адсорбция на переходнопористых адсорбентах заканчивается капиллярной конденсацией, которая количественно описывается уравнением Кельвина (Томсона):

$$\ln \frac{P}{P_s} = - \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad (1)$$

В уравнении (1) берется знак "-", так как непременным условием капиллярной конденсации является смачивание поверхности конденсирующейся жидкостью и образование в порах вогнутой поверхности с отрицательной кривизной. Уравнение (1) записано для шарового мениска, для цилиндрического – кривизна будет в два раза меньше.

Многообразную пористую структуру тел можно свести к коническим и цилиндрическим (двух типов) порам. Поэтому процесс капиллярной конденсации обычно моделируется при помощи трех видов пор (рис. 1):

1. Конденсация в **конических порах** начинается со дна, где кривизна наибольшая. По мере заполнения радиус поры увеличивается, а кривизна уменьшается, следовательно, требуется большее давление для заполнения пор.

Десорбция идет по той же кривой, то есть процесс обратим.

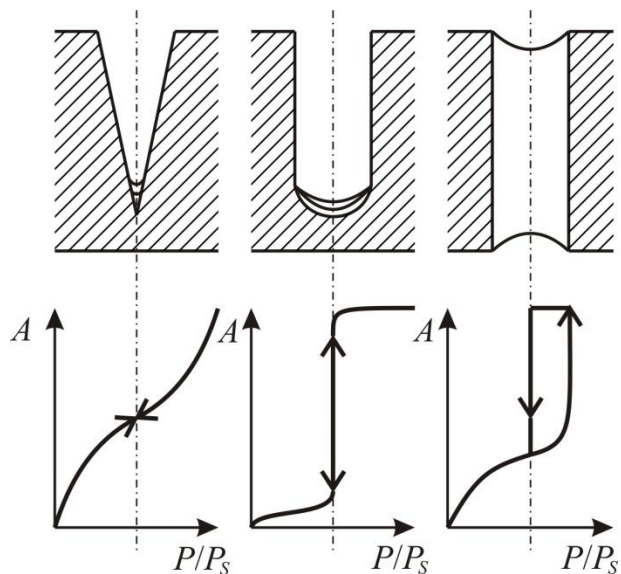


Рис. 1. Изотермы капиллярной конденсации в порах различной формы

2. В *цилиндрических порах, открытых с одного конца*, конденсация также идет со дна, где максимальная кривизна, а при достижении давления насыщения, идет заполнение пор мгновенно при определенном постоянном радиусе r , так как поры цилиндрические, и радиус мениска не меняется. Процесс также обратим.

3. В *цилиндрических порах, открытых с двух сторон*, вначале конденсация идет при большем давлении пара на цилиндрической поверхности с меньшей кривизной. Десорбция же идет со сферической поверхности, имеющей большую кривизну, и, как следует из уравнения Кельвина (Томсона), при меньших давлениях. Процесс является необратимым и характеризуется возникновением *петли капиллярного гистерезиса*. Он возникает при наличии в порах адсорбированного воздуха, препятствующего смачиванию стенок конденсатом.

Кривую капиллярной конденсации (десорбционную ветвь) можно использовать для расчета структурной кривой адсорбента, то есть рассчитать эффективные размеры пор тела. Для этого используют уравнение (1).

Задавая радиус r и мольный объем сконденсированной жидкости

$V_M = M/\rho$, где M – молекулярная масса жидкости, ρ – плотность жидкости, определяют значение P , а по кривой капиллярной конденсации находят соответствующее значение A .

Далее вычисляют объем пор $V_{пор} = A \cdot V_M$ и строят интегральную зависимость $V_{пор} = F(r)$, а также дифференциальную $\delta V_{пор} / \delta r = F(r)$.

Интегральная кривая показывает общий объем пор данной фракции с радиусами, меньше или больше r . Дифференциальная кривая показывает вероятность существования пор данного радиуса. По ней можно судить об однородности адсорбента.

Адсорбция на микропористых адсорбентах

В микропористых телах размеры пор становятся соизмеримыми с размерами молекул, и каждая молекула непосредственно взаимодействует со стенками поры. Для такого вида адсорбции нужна особая теория, которая была создана Дубининым и получила название *теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)*. Для количественного описания адсорбции на микропористых телах как основной параметр используют не поверхность, а объем микропор, причем уравнения адсорбции Генри, Ленгмюра, БЭТ оказываются неприменимыми.

Базой для теории Дубинина явилась энергетическая теория Поляни, разработанная для полимолекулярной адсорбции.

Основные положения теории Поляни:

1. Адсорбция определяется силами физической природы, основной вклад в которые вносят дальнедействующие дисперсионные силы, не зависящие от температуры.
2. Адсорбционные силы действуют в адсорбционном пространстве, и по мере удаления от поверхности их действие ослабевает.
3. Взаимодействие молекул в адсорбционных слоях не учитывается.

В теории проводится аналогия между адсорбцией и конденсацией пара. Предполагается, что в результате взаимодействия с поверхностью газ сжимается до давления насыщения P_s и переходит в жидкость.

Возникающий при этом адсорбционный объем жидкости связан с величиной адсорбции простым соотношением:

$$V = AVm \quad (2)$$

где V – адсорбционный объем; A – абсолютная адсорбция в молях; Vm – мольный объем жидкости.

Представим на рис. 2 разрез адсорбционного пространства по теории Поляни.

За меру интенсивности адсорбционного взаимодействия принимается адсорбционный потенциал ϵ , который имеет максимальное значение у поверхности и минимальное – на границе адсорбционного слоя **ab**.

Объем адсорбционного слоя V , напротив, по мере увеличения числа слоев адсорбата возрастает от минимального значения у поверхности адсорбента до максимального – на границе **ab**.

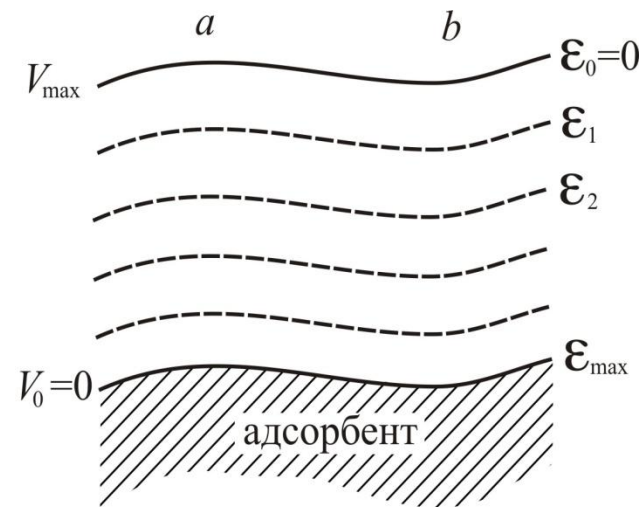


Рис. 2. Адсорбционное пространство по теории Поляни

Адсорбционный потенциал ϵ – это работа, необходимая для перенесения 1 моля вещества из газовой фазы в данную точку адсорбционного пространства. Адсорбционный потенциал ϵ приравнивается работе изотермического сжатия, которая для идеального газа определяется уравнением

$$\epsilon = A = \int_P^{P_s} V \cdot dP = \int_P^{P_s} \frac{RT}{P} dP; \quad \epsilon = RT \ln \frac{P_s}{P} \quad (3)$$

где R – газовая постоянная.

Величина адсорбционного потенциала, в зависимости от расстояния между поверхностью и соответствующим слоем адсорбата, убывает по сложному закону (рис. 3). Расстояние, так как оно неизвестно, можно заменить на адсорбционный объем и рассматривать зависимость адсорбционного потенциала как функцию адсорбционного объема $\varepsilon = f(V)$. Эта зависимость является *характеристической кривой*, поскольку она не зависит от температуры, как и дисперсионные силы.

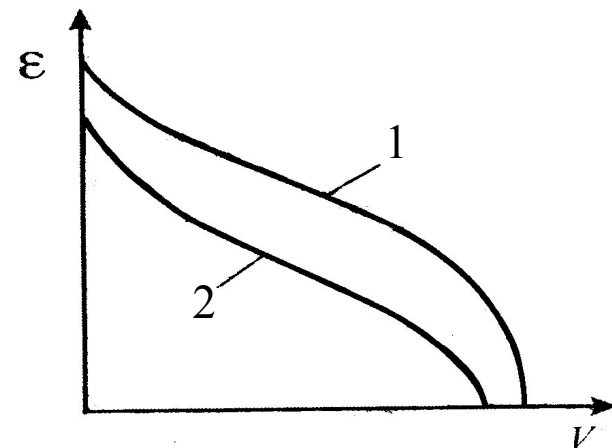


Рис. 3. Зависимость адсорбционного потенциала от адсорбционного объема двух адсорбатов на одном адсорбенте

Для разных температур она остается постоянной, то есть $\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)_V = 0$

Имея характеристическую кривую, можно рассчитать изотерму адсорбции при любой температуре. Пусть имеется экспериментальная зависимость $A = f(P)$ при температуре T_1 (рис. 4), нужно рассчитать ее при температуре T_2 . Для двух разных температур имеем:

$$\varepsilon_1 = RT_1 \ln \frac{P_{S_1}}{P_1} = RT_2 \ln \frac{P_{S_2}}{P_2} \quad (4)$$

$$P_2 = P_{S_2} \left(\frac{P_1}{P_{S_1}} \right)^{\frac{T_1}{T_2}} \quad (5)$$

$$V_1 = A_1 V_{m_1} = A_2 V_{m_2},$$

$$A_2 = A_1 \frac{V_{m_1}}{V_{m_2}} \quad (6)$$

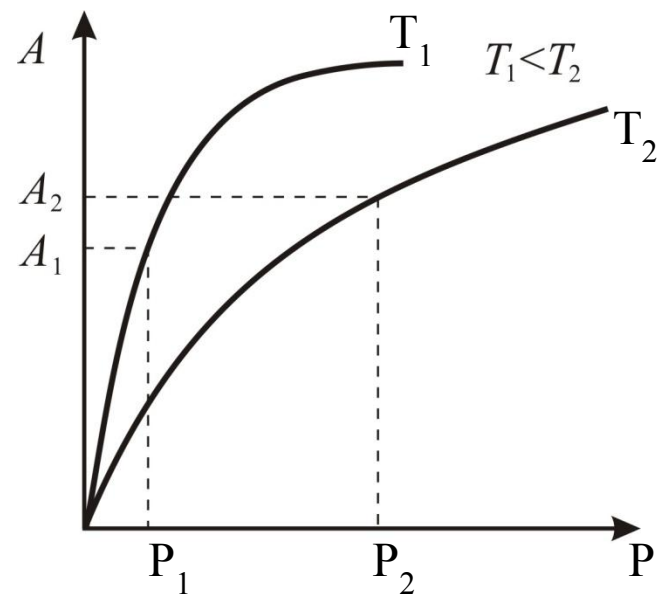


Рис. 4. Изотермы адсорбции на пористых адсорбентах при различных температурах

Находим P_2 и A_2 для одной точки, также находим их для любой другой точки, и на основании расчета строим изотерму $A = f(P)$ при температуре T_2 (рис. 4).

Адсорбционные потенциалы для разных веществ на одном адсорбенте находятся в постоянном соотношении (см. рис. 3). Это отношение $\beta = \varepsilon_1 / \varepsilon_2$ называется коэффициентом **аффинности**, то есть близости, сродства. Для двух адсорбатов на одном адсорбенте (рис. 3) кривые $\varepsilon = f(V)$ проходят аффинно (подобно). Если есть коэффициент аффинности β – для второго адсорбата по отношению к первому, то для него может быть также построена изотерма адсорбции.

Таким образом температурная инвариантность ε позволяет вычислить изотермы адсорбции при других температурах, а коэффициент аффинности β – рассчитать эти зависимости для других адсорбатов.

Однако теория Поляни не дает уравнения для расчета предельной адсорбции A_∞ . Дальнейшее развитие эта теория получила в трудах академика М. М. Дубинина. Он получил уравнение для адсорбции на микропористых адсорбентах, введя дополнения к основным положениям теории Поляни:

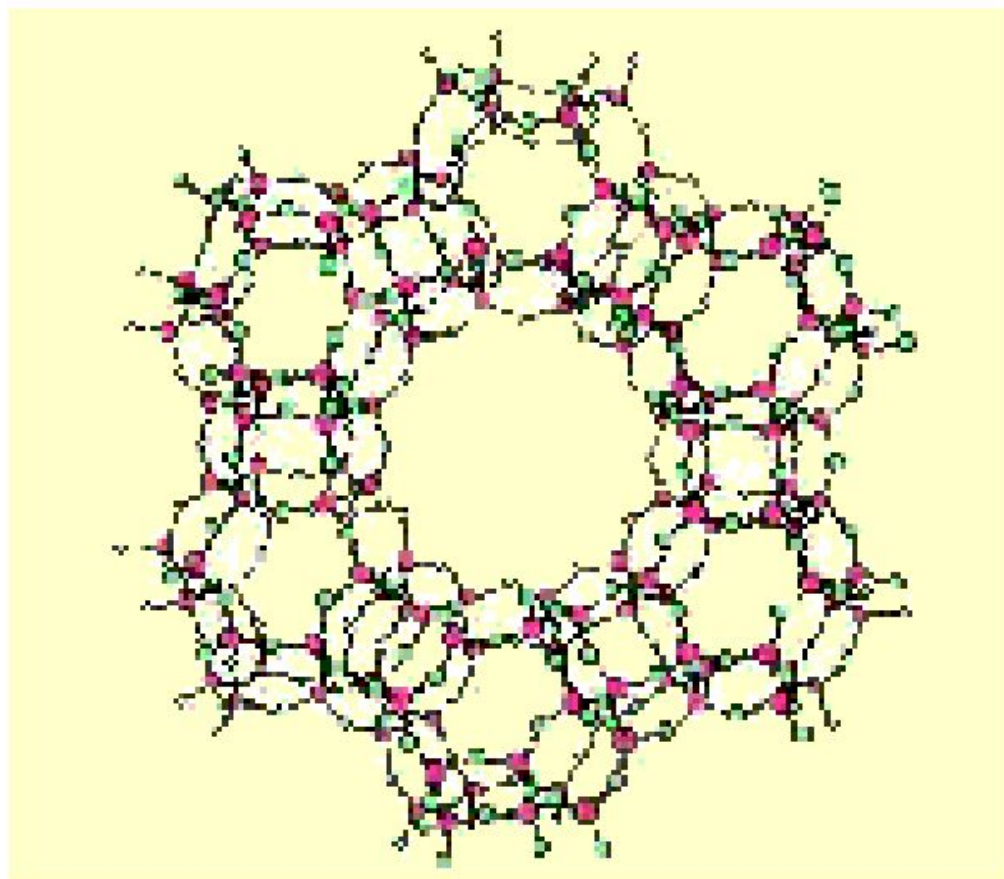
1. На микропористых адсорбентах резко выражено повышение энергии адсорбции и величины адсорбции (из-за перекрывания полей поверхностных сил).

2. Адсорбироваться могут только те молекулы, размеры которых меньше размеров микропор.

С последним положением связано появление **ситового** эффекта, который заключается в том, что крупные молекулы не входят в поры, а остаются на поверхности. Микропористые адсорбенты поэтому часто называют **молекулярными ситами**.

Кристаллическая решётка алюмосиликатов

Цеолит – это молекулярное сито.



Основное уравнение теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина имеет вид:

$$A = A_{\infty} e^{-K\varepsilon^n} \quad (7)$$

где K – константа для адсорбента; A_{∞} – предельная адсорбция в монослое; ε – адсорбционный потенциал; $n = 1, 2, \dots, 6$.

С учетом (3), уравнение (7) будет иметь вид:

$$A = A_{\infty} e^{-\kappa \left(RT \ln \frac{P_S}{P} \right)^n} \quad (8)$$

Для нахождения констант уравнения (8) его логарифмируют: для *микропористых* адсорбентов при $n = 2$

$$\ln A = \ln A_{\infty} - k (RT)^2 \left(\ln \frac{P_S}{P} \right)^2 \quad (9)$$

Уравнение (9) называют уравнением **Дубинина–Радущкевича** и представляют в виде линейной зависимости (рис. 5). Из рисунка следует, что отрезок $OB = \ln A_{\infty}$, а $\operatorname{tg} \alpha = k (RT)^2$.

Определив A_∞ , можно найти предельный адсорбционный объем V_∞ :

$$V_\infty = A_\infty V_m \quad (10)$$

который характеризует пористость адсорбента Π .

Для *ультрамикропористых* адсорбентов, то есть для практически непористых тел при $n = 1$

$$\ln A = \ln A_\infty - k RT \ln \frac{P_s}{P} \quad (11)$$

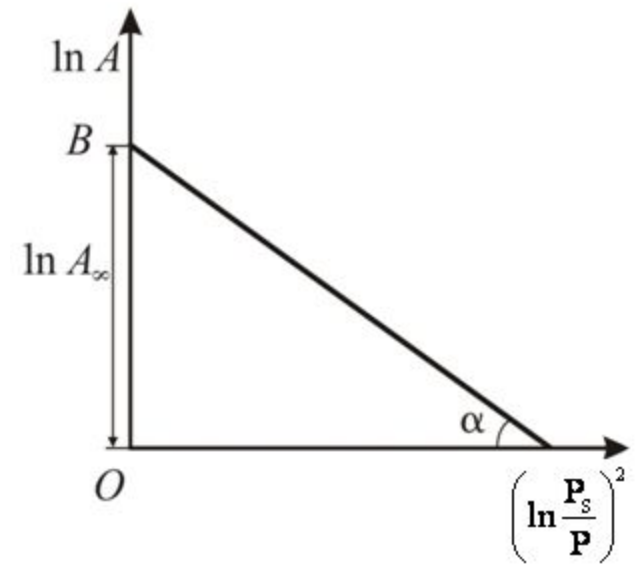


Рис. 5. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина–Радушкевича

Если принять $kT = 1/n$; $P/PS = P$; $A_\infty/R = K$, то уравнение Дубинина вида (11) переходит в уравнение Фрейндлиха (9.12).

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln P \quad (12)$$

Таким образом, уравнение Фрейндлиха является частным случаем уравнения адсорбции в теории объемного заполнения микропор Дубинина.

Уравнения адсорбции для растворов ПАВ

Все уравнения адсорбции будут справедливы и для растворов ПАВ, но в них абсолютную адсорбцию A можно заменить гиббсовской адсорбцией Γ . Уравнение адсорбции Гиббса для растворов ПАВ было выведено ранее.

Для получения функциональной зависимости между величинами, входящими в уравнение Гиббса, его нужно проинтегрировать. В результате интегрирования получаем:

$$-d\sigma = RT \frac{\Gamma}{C} dC; \quad -\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = \int_0^C RT \frac{\Gamma}{C} dC; \quad \sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = \int_0^C RT \frac{\Gamma}{C} dC$$

Так как $\Gamma = f(C)$, то задавая C и находя Γ , рассчитываем $\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma$ и получаем зависимость $\Delta\sigma = f(C)$. Если произвести интегрирование в той области концентраций, где адсорбция перестает меняться, достигая предельного значения Γ_∞ будем иметь

$$\Delta\sigma = RT\Gamma_\infty \ln C + const \quad (13)$$

Это уравнение по форме подобно эмпирическому уравнению, полученному Шишковским, для растворов ПАВ, которое имеет две формы. При больших концентрациях:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 B \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right) \quad (14)$$

В уравнении (14) B и $1/A$ - эмпирические константы. Константа B - постоянная для данного гомологического ряда. При переходе от одного гомологического ряда к другому B несколько меняется, а $1/A$ - постоянная для данного члена гомологического ряда. При переходе к следующему члену гомологического ряда $1/A$ возрастает ≈ 3 раза. При малых концентрациях, согласно уравнению Шишконосого, поверхностное натяжение снижается прямо пропорционально концентрации:

$$\Delta\sigma = KC \quad (15)$$

а адсорбция Γ , согласно уравнению Генри (9.10), для ПАВ линейно растет с увеличением концентрации:

$$\Gamma = K_{\Gamma}C \quad (16)$$

Проведем некоторые преобразования. Перепишем уравнение (14) следующим образом:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 B \ln\left(\frac{C+A}{A}\right) = \sigma_0 B \ln(C+A) - \sigma_0 B \ln A$$

и продифференцируем его

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{\sigma_0 B}{C+A} \quad (17)$$

Уравнение (17) является уравнением Шишковского в дифференциальной форме. Подставив его в уравнение Гиббса, получим

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{C}{RT} \cdot \frac{\sigma_0 B}{C+A} = \frac{\sigma_0 B}{RT} \cdot \frac{C}{C+A} = \frac{\sigma_0 B}{RT} \cdot \frac{C \cdot 1/A}{C \cdot 1/A + 1}$$

Принимая:

$$\frac{\sigma_0 B}{C+A} = \Gamma \quad (18)$$

$$\frac{1}{A} = b \quad (19)$$

получим уравнение Ленгмюра, которое хорошо описывает адсорбцию на разных фазовых границах, в том числе и ПАВ:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{bC + 1} \quad (20)$$

Из соотношений (18 и 19) можно получить физический смысл постоянных **B** и **1/A** в уравнении Шишковского:

$$B = \Gamma_{\infty} \frac{RT}{\sigma_0} \quad (21)$$

Постоянная B связана с величиной предельной адсорбции Γ_{∞} поэтому она постоянна для гомологического ряда. Постоянная $1/A$ определяется константой адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра и характеризует поверхностную активность данного члена гомологического ряда.

Рассмотренный выше вывод уравнения Ленгмюра можно считать термодинамическим, так как оно получено через уравнение Гиббса, выведенного термодинамическим путем.

Для газообразного поверхностного слоя ПАВ можно получить уравнение состояния с использованием уравнения Шишковского для малых концентраций. Продифференцируем (15):

$$-d\sigma = KdC \quad \text{или} \quad -\frac{d\sigma}{dC} = K \quad (22)$$

Подставив (22) и (15) в уравнение Гиббса, получим:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{C}{RT} \cdot K = \frac{\Delta\sigma}{RT} \quad (23)$$

С учетом уравнения (9.10) получим связь константы Генри K_{Γ} ; с константой Шишковского K или поверхностной активностью g :

$$K_{\Gamma}C = \frac{C}{RT} K$$

Тогда

$$K_{\Gamma}RT \quad \text{или} \quad g = K_{\Gamma}RT$$

Пусть S - это площадь, занимаемая 1 молекул ПАВ тогда число молекул на единицу поверхности

$$\Gamma = 1/S \quad (24)$$

Подставив (24) в (23), получим

$$\frac{1}{S} = \frac{\Delta\sigma}{RT}, \quad \Delta\sigma S = RT \quad (25)$$

где $\Delta\sigma$ - давление двухмерного газа, равное уменьшению поверхностного натяжения; S - объем двухмерного газа.

Уравнение (25) является уравнением состояния двухмерного газа в адсорбционном слое аналогично уравнению состояния трехмерного газа Клапейрона-Менделеева:

$$\mathbf{PV=RT} \quad (26)$$

Уравнения (25) и (26) описывают состояния газов в идеальных условиях. Для реального двухмерного газа в адсорбционном слое А. Н. Фрумкинским было получено уравнение (27), аналогичное уравнению состоянию реального трехмерного газа ВанДер-Ваальса (28):

$$\left(\Delta\sigma + \frac{\alpha}{S^2} \right) (S - \beta) = RT \quad (27)$$

$$\left(P + \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - \epsilon) = RT \quad (28)$$

В уравнении (28) член α/V^2 - отражает энергию взаимодействия молекул газа, а в уравнении (27) член α/S^2 - определяется энергией взаимодействия адсорбированных молекул.

В уравнении (28) v - поправка на объем молекул, а в (27) β - это площадь, занимаемая адсорбированными молекулами.

Рассмотрение уравнений состояний указывает на общность поведения идеальных газов и поверхностных слоев растворов ПАВ при малых концентрациях.

Основные свойства дисперсных систем

```
graph TD; A[Основные свойства дисперсных систем] --> B[1) Электрические свойства]; A --> C[2) Устойчивость]; A --> D[3) Оптические свойства]; A --> E[4) Молекулярно-кинетические свойства]; A --> F[5) Структурно-механические свойства];
```

1) Электрические свойства

2) Устойчивость

3) Оптические свойства

4) Молекулярно-кинетические свойства

5) Структурно-механические свойства