

6. АДСОРБЦИЯ

6.1 Физическая и химическая адсорбция.

Адсорбция – как явление сопровождает двухфазные многокомпонентные системы.

Адсорбция – (ad – на, sorbeo – поглощаю, лат.).

Абсорбция – (ab – в, " " ").

Адсорбция имеет место на границах раздела: газ – тв. тело, жидкость – тв. тело, жидкость – жидкость, газ – жидкость в отсутствии химического взаимодействия и растворения.

Абсорбция наблюдается на границе раздела газ – жидкость и сопровождается растворением газа в объёме жидкости с или без химического взаимодействия.

Теплота адсорбции $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$ всегда отрицательна, так как ΔG и ΔS отрицательны при самопроизвольной адсорбции. Все адсорбционные процессы экзотермичны.

Адсорбция характеризуется величиной $\Gamma_i = n_i / S$, т. е. числом частиц, адсорбированных на единицу поверхности. Твёрдые адсорбенты обладают развитой поверхностью, величина которой составляет 1 – 2000 м²/г. Если поверхность адсорбента неизвестна, то количество поглощённого газа относят к 1 см³ или к 1г адсорбента. **Зависимость $\Gamma = f(P)$ или $\Gamma = f(C)$ при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.**

Различают два вида адсорбции – физическая и химическая адсорбция. Физическая адсорбция вызвана Ван – дер – ваальсовыми силами взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента. Эти силы невелики и поэтому теплота физической адсорбции составляет ~ 10 – 30 кДж/моль. Химическая адсорбция, или хемосорбция, обязана химической связи, возникающей между адсорбатом и адсорбентом. При этом образуются поверхностные соединения. Теплота хемосорбции составляет ~ 100 – 400 кДж/моль, а сам процесс хемосорбции носит активационный характер. Молекулы адсорбата и адсорбента должны обладать энергией, которая превышает некоторое пороговое значение (энергия активации). Энергетические характеристики этих двух видов адсорбции и обуславливают их основные отличия(см таблицу 6.1.).

Физическая адсорбция неспецифична и ряд по адсорбируемости сохраняется на любом адсорбенте. Он связан с силами взаимодействия. Чем выше взаимодействие молекул адсорбата друг с другом, тем выше их нормальная точка кипения $T_{нtk}$ и тем больше величина Γ_i (см. таблицу 6.2).

Таблица 6.1. Основные различия между физической и химической адсорбцией.

Физическая адсорбция	Химическая адсорбция
1) Термадсорбция $\sim 10 \div 30$ 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.

Таблица 6.2. Объёмы газов, адсорбируемых на 1г активированного угля при 15°C.

Газ	$V_{\text{адс. см}}^3$	$T_{\text{НТК}} \text{ К}$
SO ₂	380	263
Cl ₂	235	238
NH ₃	181	243
H ₂ S	99	213
HCl	72	188
CO ₂	48	195
CO	9,3	72
H ₂	4,7	20

6.2 Изотерма адсорбции Лэнгмюра.

Основной характеристикой адсорбции является зависимость равновесной $\Gamma_i = f(P)$ при постоянной температуре. Рассмотрим систему газ – твёрдое тело при допущениях Лэнгмюра:

- 1) Адсорбент – совокупность одинаковых адсорбционных центров, т. е. поверхность адсорбента однородна;
- 2) Межмолекулярными взаимодействиями адсорбата на поверхности можно пренебречь;
- 3) Каждый центр адсорбции взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, причём молекулы адсорбата не перемещаются по поверхности.

На поверхности может быть только один слой адсорбата с предельным заполнением Γ_m . Оценим его величину:

$$1\text{см}^2 = 10^8 \cdot 10^8 (\text{A}^0)^2 = 10^{16} (\text{A}^0)^2, S_{\text{молек}} = 1 \div 10 (\text{A}^0)^2,$$

тогда

$$\underline{\Gamma_m = 10^{15} \div 10^{16} \text{частиц/см}^2}.$$

Для монослойной адсорбции удобно оперировать степенью заполнения θ , т.е. отношением адсорбции при данном P к предельной адсорбции Γ_m :

$$\theta = \Gamma / \Gamma_m$$

Запишем установление равновесия системы в виде следующего процесса:



Условие равновесия для этой системы запишется в виде

$$\mu_A + \mu_S = \mu_{AS}. \quad (6.1)$$

Выразим химические потенциалы компонентов:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln P - \text{для свободных молекул адсорбата};$$

$$\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln(1 - \theta) - \text{для свободных адсорбционных центров};$$

$$\mu_{AS} = \mu_{AS}^0 + RT \ln \theta - \text{для комплексов адсорбат - адсорбент.}$$

В этих уравнениях $(1 - \theta)$ выступает в качестве мольной доли свободных центров, а θ – мольной доли занятых центров. Подставим значения химических потенциалов в (6.1)

$$\mu_A^0 + RT \ln P + \mu_S^0 + RT \ln(1 - \theta) = \mu_{AS}^0 + RT \ln \theta,$$

$$RT \ln \frac{\theta}{P \cdot (1 - \theta)} = \mu_A^0 + \mu_S^0 - \mu_{AS}^0 = \Delta G_{\text{адс}}^0 = -\Delta H_{\text{адс}}^0 + T \Delta S_{\text{адс}}^0,$$

$$\frac{\theta}{P(1-\theta)} = e^{\frac{\Delta S_{\text{адс}}^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{адс}}^0}{RT}} = \epsilon_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{адс}}^0}{RT}} \equiv \epsilon,$$

где " ϵ " – адсорбционный коэффициент, а по смыслу константа равновесия для процесса адсорбции $K_{\text{адс}}$. Поскольку давление P можно измерить, а θ можно только вычислить, последнее уравнение разрешают относительно θ .

$$\theta = \epsilon \cdot P - \epsilon \cdot P \cdot \theta,$$

откуда

$$\theta = \frac{\epsilon \cdot P}{1 + \epsilon \cdot P}. \quad (6.2)$$

Уравнение (6.2) носит название **уравнения Лэнгмюра**.

Запишем уравнение (6.2) в другом виде, введя величину адсорбции. По определению $\theta = \Gamma / \Gamma_m$ и тогда

$$\Gamma = \Gamma_m \cdot \frac{\epsilon \cdot P}{1 + \epsilon \cdot P}. \quad (6.3)$$

Из зависимости $\Gamma = f(P)$ можно найти величины Γ_m и " ϵ ". Для этого перепишем (6.3) так:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m \cdot \epsilon \cdot P} + \frac{1}{\Gamma_m}, \quad (6.3')$$

т. е. в координатах $(1/\Gamma - 1/P)$ будет прямая линия, тангенс угла наклона которой равен $1/\epsilon \Gamma_m$, и отсекающая на оси ординат отрезок $1/\Gamma_m$. Зависимость (6.3') изображена на рис. 6.1. Обработка экспериментальных результатов в этих координатах позволяет определить величину максимальной адсорбции Γ_m и константу равновесия процесса адсорбции « ϵ ».

С ростом температуры при постоянном P величина " ϵ " уменьшается, следовательно, и величина Γ будет уменьшаться. Изотерма $T_2 > T_1$ пойдёт ниже, но будет стремиться к Γ_m , которое от T не зависит (см. рис. 6.2).

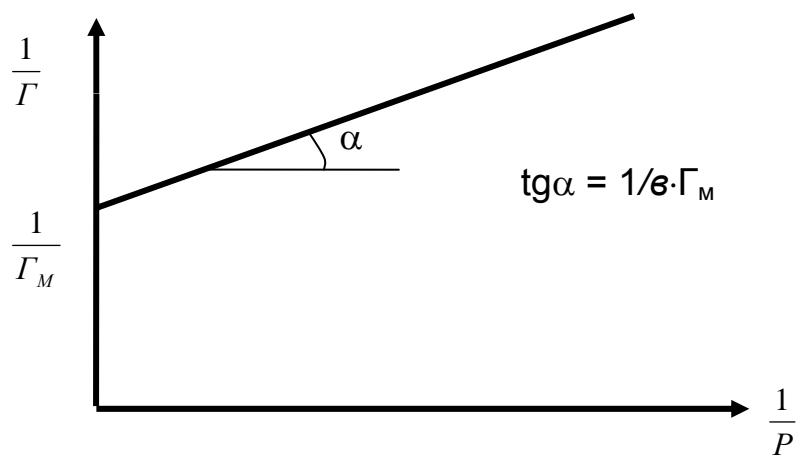


Рис. 6.1 Изотерма адсорбции.

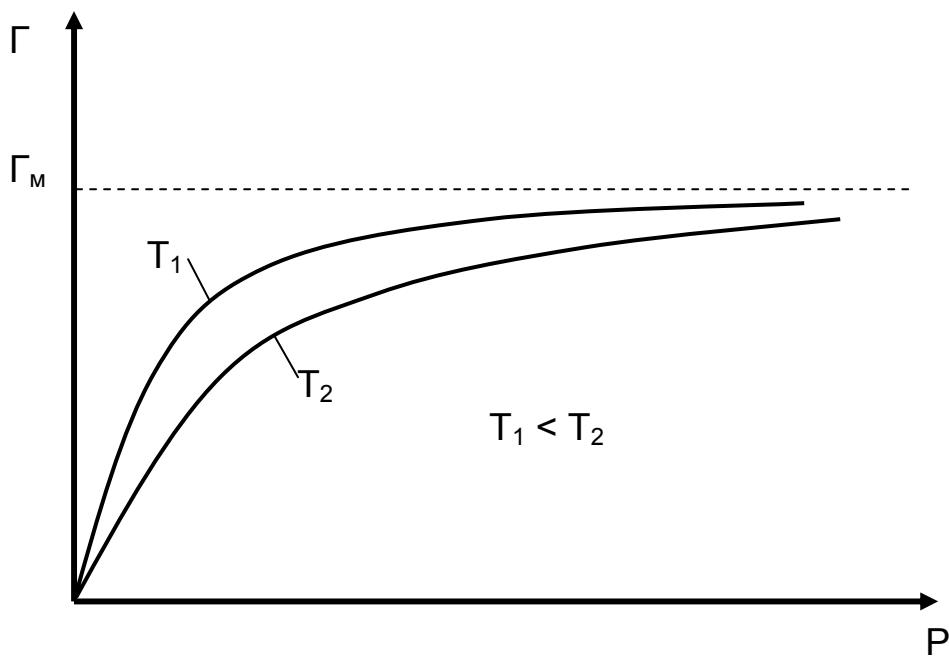


Рис. 6.2. Влияние температуры на вид изотермы адсорбции.

При малых давлениях P величина $\vartheta \cdot P \ll 1$, и (6.3) превращается в уравнение

$$\Gamma = \Gamma_M \cdot \vartheta \cdot P. \quad (6.4)$$

Уравнение (6.4) называется **уравнением Генри**. Величина $K = \vartheta \cdot P$ – коэффициент Генри.

6.3 Адсорбция из смеси газов.

Над твёрдой поверхностью имеется смесь газов из i компонент. Обозначим θ_i долю поверхности S , занятой i -м компонентом, причём $\theta_i = \Gamma/\Gamma_m$. Согласно третьему предположению Лэнгмюра Γ_m одинаковы для всех газовых компонент, а " ϵ_i " – различны в основном за счёт различных теплот адсорбции. Для каждого компонента имеем

$$\frac{\theta_i}{(1-\sum\theta_i)P_i} = \epsilon_i$$

Обозначим $(1 - \sum\theta_i) = \theta_0$ – доля свободной поверхности. Тогда

$$\theta_i = \theta_0 \cdot \epsilon_i, \quad \theta_0 = 1 - \sum\theta_i = 1 - \sum\theta_0 \cdot P_i \cdot \epsilon_i \quad | \rightarrow \theta_0 = 1 / 1 + \sum\epsilon_i \cdot P_i,$$

и для доли поверхности, занятой i -м компонентом имеем

$$\theta_i = \frac{\epsilon_i \cdot P_i}{1 + \sum\epsilon_i \cdot P_i}. \quad (6.5)$$

Формула (6.5) описывает адсорбционную конкуренцию компонент за обладание центрами адсорбции.

Величины ϵ_i могут отличаться в десятки и сотни тысяч раз. Предположим, что для двух газов адсорбционные коэффициенты отличаются в 10^5 раз. Тогда при равенстве ϵ_0 имеем

$$\frac{e^{-\frac{\Delta H'_{adc}}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta H'_{adc}}{RT}}} = 10^5, \quad -\frac{\Delta H'}{2,3RT} + \frac{\Delta H}{2,3RT} = 5,$$

$2,3 \cdot 8,31 \cdot 300 \cdot 5 = 27$ кДж/моль. Если теплоты адсорбции отличаются на ~ 27 кДж/моль у двух газов, то их адсорбционные коэффициенты отличаются в 10^5 раз.

На разнице адсорбционных коэффициентов и основана работа противогаза. Газов N_2 и O_2 в воздухе много, но их " ϵ_i " на угле мало, а $COCl_2$, Cl_2 мало в воздухе, но их ϵ_i велико. Поэтому активный элемент противогаза адсорбирует хлорсодержащие газы.

Если говорят, что газ адсорбируется слабо, это означает, что его адсорбционный коэффициент θ_i мал и величиной $\theta_i \cdot P_i$ в знаменателе (6.5) можно пренебречь по сравнению с остальными членами.

6.4 Полимолекулярная адсорбция

Установлено, что адсорбция паров вблизи линии насыщения не подчиняется закону Ленгмюра. При $T < T_{kp}$ с ростом давления ($P \rightarrow P_s$, где P_s – давление насыщения) энергия межмолекулярного взаимодействия становится соизмеримой с теплотой адсорбции и процесс адсорбции газа может перейти в его конденсацию. В этом случае величина адсорбции $\Gamma \rightarrow \infty$ (рис. 6.3). Изотермы адсорбции имеют такой вид в зависимости от энергии межмолекулярного взаимодействия ε_{m-m} и энергии взаимодействия молекул пара с поверхностью адсорбента ε_{m-s} :

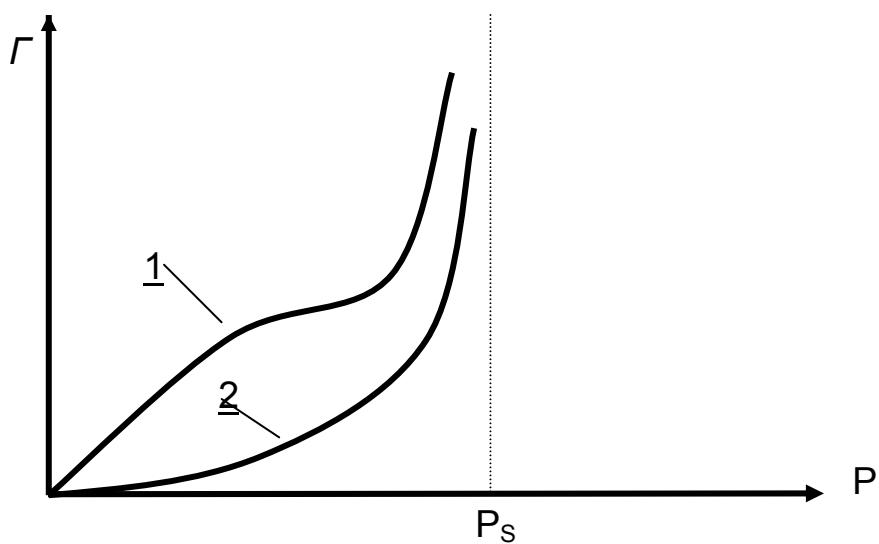


Рис. 6.3. Изотермы полимолекулярной адсорбции.

1 – Полимолекулярная адсорбция при $\varepsilon_{m-m} < \varepsilon_{m-s}$;

2 – Полимолекулярная адсорбция при $\varepsilon_{m-m} > \varepsilon_{m-s}$.

В 1938 г. Брунауэр, Эмметт, Теллер опубликовали свою теорию, объясняющую такое поведение изотерм адсорбции. Основные допущения теории БЭТ сводятся к следующему:

- 1) После установления равновесия при давлении P и температуре T доля поверхности адсорбента θ_0 свободна, доля θ_1 занята мономолекулярным слоем, доля θ_2 покрыта бимолекулярным слоем и т. д.

- 2) Равновесие между мономолекулярным слоем, а также верхними слоями полимолекулярных слоёв определяются уравнением Ленгмюра.
 - 3) Образование первого слоя сопровождается выделением теплоты адсорбции, а всех последующих – теплоты конденсации.
- С учётом этих предположений уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ запишется в таком виде:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m \cdot \vartheta \cdot P}{\left(1 - \frac{P}{P_S}\right)\left(1 + \vartheta \cdot P - \frac{P}{P_S}\right)}. \quad (6.6)$$

Величина Γ_m берётся для монослоиной адсорбции. При $P \rightarrow P_S$ величина $\Gamma \rightarrow \infty$. При малых давлениях, когда $P/P_S \ll 1$ (6.6) переходит в изотерму Ленгмюра.

6.5 Адсорбция на жидкых поверхностях. Изотерма Гиббса.

Рассмотрим равновесие жидкой и газовой фаз двухкомпонентной системы при постоянных P и T . В растворителе содержится нелетучее вещество с объёмной концентрацией C . Раствор идеален. Предположим для определённости, что выход вещества на поверхность раздела фаз снижает свободную энергию системы. Тогда в равновесии концентрацию адсорбированного вещества на границе раздела фаз обозначим через Γ [моль/м²]. Не нарушая равновесия, уменьшим концентрацию раствора на dC . Тогда химический потенциал данного вещества в растворе при расчёте на 1 моль уменьшится на величину

$$-RTd \ln C = -RT \frac{dC}{C}.$$

Поверхностная энергия увеличится на $d\sigma$, где σ - поверхностное натяжение в Дж/м². Изменение поверхностной энергии в расчёте на 1 моль адсорбированного вещества составит

$$\frac{d\sigma}{\Gamma}.$$

Уменьшение химического потенциала в объёме равно приросту поверхностной энергии, так как изменения в системе произошли в

равновесных условиях при P , $T = \text{const}$. и $S = \text{const}$. Здесь S – величина поверхности границы раздела фаз. С учётом этого можно записать

$$\frac{(d\sigma)_{S,T}}{\Gamma} = -RT \frac{dC}{C},$$

или

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{S,T} \quad (6.7)$$

Уравнение (6.7) называется **уравнением изотермы адсорбции Гиббса**. Оно позволяет определять адсорбцию Γ на границе раздела жидкость – газ по зависимости $\sigma(C)$.

Для данного растворителя есть вещества, которые снижают поверхностное натяжение: $\frac{\partial \sigma}{\partial C} < 0$, тогда $\Gamma > 0$. Граница раздела фаз обогащается растворённым веществом, и такие вещества называются **поверхностно-активными** (ПАВ). Вещества, для которых $\frac{\partial \sigma}{\partial C} > 0$, и $\Gamma < 0$, называются **поверхностно-инактивными**.

Отметим, что формула (6.7) справедлива только в той области концентраций растворённого вещества, когда можно принять коэффициент активности близким к единице. Для растворов не электролитов её можно применять до концентраций 0,1 моль/л, а для электролитов – до 0,01 моль/л.

В области малых объёмных концентраций растворённого вещества, так же как и при малых давлениях газа, адсорбция идёт по закону Генри, т.е.

$$\Gamma = K \cdot C$$

В этом случае уравнение адсорбции Гиббса примет вид

$$K \cdot C = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad \text{или}$$

$$d\sigma = -K \cdot RT \cdot dC \Rightarrow \int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -K \cdot RT \int_0^C dC,$$

здесь σ_0 – значение σ при $C = 0$. Интегрируя, получим

$$\sigma_0 - \sigma = KC \cdot RT = \Gamma \cdot RT.$$

Обозначим понижение поверхностного натяжения $\sigma_0 - \sigma = \pi$, тогда

$$\pi = \Gamma \cdot RT. \quad (6.8)$$

Если вместо Γ [моль/м²] ввести S – поверхность, приходящуюся на один моль адсорбированного вещества, т. е. $S = \frac{1}{\Gamma}$, то уравнение (6.8) примет вид

$$\pi \cdot S = RT. \quad (6.9)$$

При малых концентрациях поведение адсорбированного слоя описывается уравнением, которое аналогично уравнению состояния идеального газа.