

Розділ: Фізичні та фізико-хімічні основи хіміко-біологічних процесів і фармацевтичної технології

Адсорбція на твердих адсорбентах



Основні положення

- Адсорбція — самочинний процес зміни концентрації компонентів у поверхневому шарі порівняно з об'ємом.
- Відбувається через прагнення системи зменшити поверхневу енергію.
- Поверхнево-активні речовини (ПАР) знижують поверхневий натяг (σ_0).
- Поверхнево-інактивні речовини — підвищують його.
- Фізична адсорбція — за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил і водневих зв'язків,
- Хімічна адсорбція — через утворення хімічного зв'язку.

Особливості поверхні твердих тіл

- Поверхня енергетично неоднорідна (через дефекти, домішки).
- Поверхневі атоми мають неврівноважені сили, спрямовані вглиб тіла.
- Тверді тіла мають вільну поверхневу енергію і прагнуть її зменшити.
- Це досягається шляхом адсорбції речовин, які знижують поверхневий натяг.

Види адсорбції

1. Фізична адсорбція (ван-дер-ваальсова)

- Обумовлена слабкими міжмолекулярними силами (дисперсійними, індукційними, орієнтаційними).
- Зворотна (**легко руйнується при нагріванні або зниженні тиску**).
- Не супроводжується утворенням хімічних зв'язків.
- Енергія адсорбції: **20–40 кДж/моль**.
- Приклад: адсорбція газів активованим вугіллям.



2. Хімічна адсорбція (хемосорбція)

- Виникає внаслідок утворення **хімічних зв'язків** між адсорбентом і адсорбтивом.
- **Незворотна** або важко зворотна.
- Супроводжується виділенням тепла.
- Енергія адсорбції: **80–400 кДж/моль**.
- Приклад: адсорбція кисню металами (утворення оксидів).



Проміжні форми адсорбції

- Між фізичною і хімічною існують **перехідні типи**.
- Наприклад, **водневі зв'язки** при адсорбції води, спиртів, амінів на силікагелі чи алюмогелі.
- Теплота такої адсорбції — **20–40 кДж/моль**.

Рівняння Фрейндліха

Емпіричне рівняння:

$$A \approx \Gamma = \frac{x}{m} = kp^{1/n}$$

де x — кількість адсорбованої речовини; m — маса адсорбенту;
 p — рівноважний тиск газу в системі; k і $1/n$ — константи.

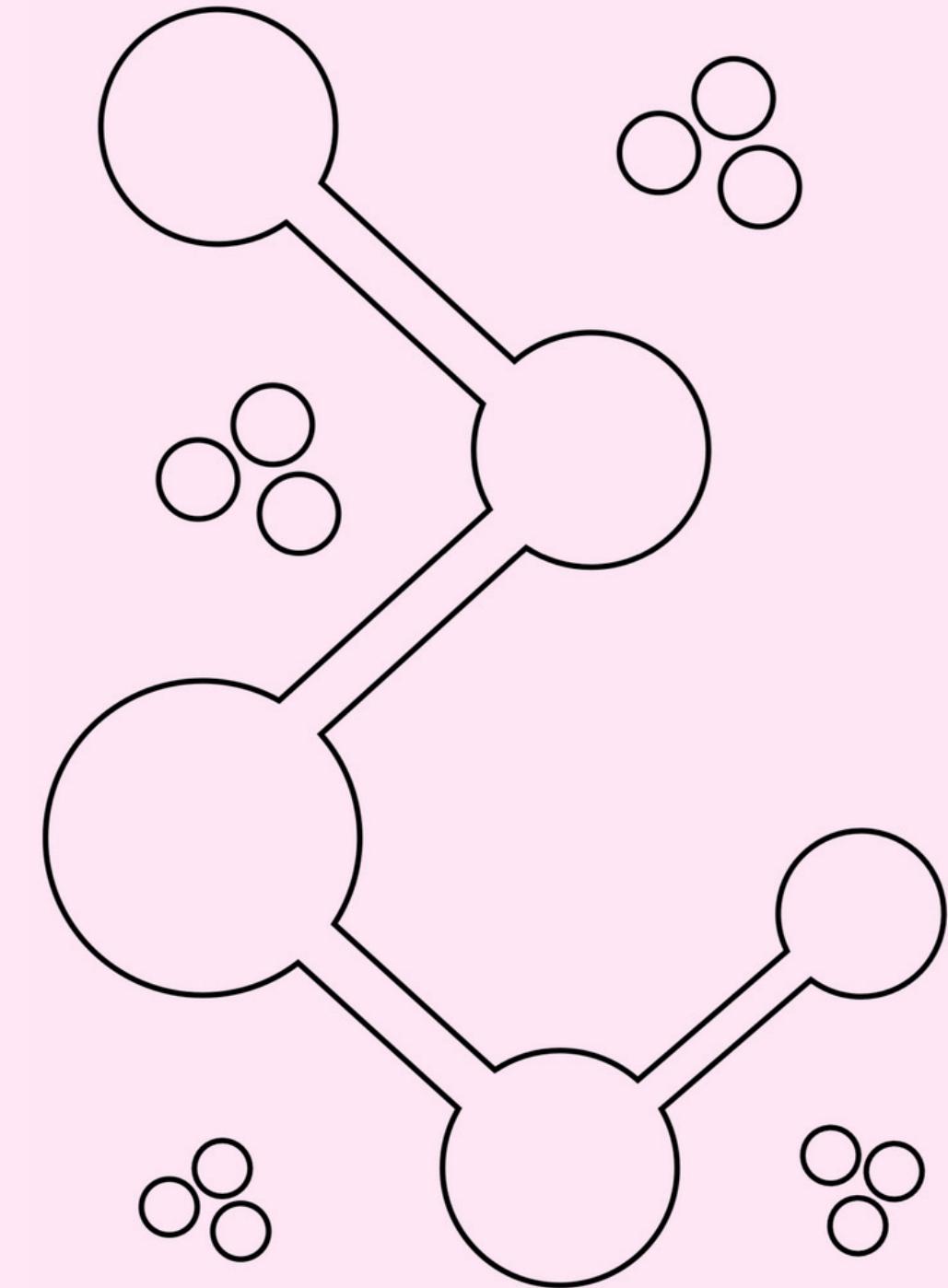
Для адсорбції з розчину на твердому адсорбенті:

$$A \approx \Gamma = \frac{x}{m} = kc^{1/n}$$

де c — рівноважна концентрація розчину.

Логарифмічна форма:

$$\lg A = \lg \Gamma = \lg \frac{x}{m} = \lg k + 1/n \lg c$$



- k -величина адсорбції при $p = 1$ (або $c = 1$).
- $1/n$ — характеризує ступінь кривизни ізотерми (0,1–0,5 для розчинів; 0,2–1 для газів).
- Рівняння придатне для середніх концентрацій/тисків.

Теорії адсорбції

1. Теорія Ленгмюра (мономолекулярна адсорбція)

- Адсорбція відбувається **на активних центрах** поверхні.
- Утворюється **мономолекулярний шар**.
- Всі центри — **енергетично еквівалентні**.
- Адсорбовані молекули не взаємодіють між собою.
- **Рівняння Ленгмюра:**

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

- Добре описує фізичну адсорбцію при низьких тисках.





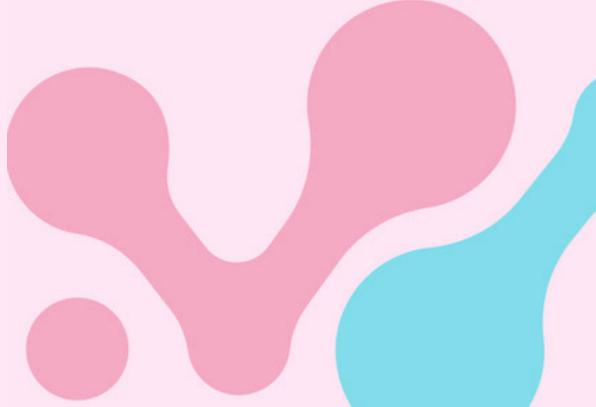
2. Теорія БЕТ (Брунауера–Еммета–Теллера, полімолекулярна адсорбція)

- Розвиває модель Ленгмюра.
- Утворюються кілька адсорбційних шарів.
- Кожна молекула нижчого шару може бути центром адсорбції для наступного.
- Використовується для визначення питомої поверхні адсорбентів.

- Рівняння БЕТ:

$$\frac{p/p_0}{A(1-p/p_0)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

де А— адсорбційна ємність насиченого моношару, що визначається площею молекули газу, яку вона займає в насиченому моношарі;
С — константа, яка залежить від енергії взаємодії молекул в адсорбційному шарі;
р0 — тиск насиченої пари.



3. Потенціальна теорія Поляні-Дубініна

- Адсорбція відбувається в **неперевному силовому полі**, без чітких центрів.
- Утворюється **адсорбційний об'єм поблизу поверхні**.
- Грунтуючись на понятті **адсорбційного потенціалу**:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_0}{P}$$

- Використовується для опису **адсорбції в мікропорах активованого вугілля та інших пористих матеріалів**.



Капілярна конденсація

Капілярна конденсація — конденсація адсорбтиву в тонких порах твердих тіл при тисках, менших за тиск насыченої пари ($p < p_0$).

Умови виникнення

- сорбент має бути **пористим**;
- **температура нижча за критичну для даної пари**;
- рідина повинна **змочувати стінки капіляра** (утворюється ввігнутий меніск).

Суть процесу

- У порах утворюються **ввігнуті меніски**, на яких конденсується пара.
- Процес не є результатом адсорбційних сил — відбувається **під дією сил притягання молекул до меніска**.
- Конденсація починається при $p/p_0 < 1$, особливо у тонких капілярах ($r < 10^{-7}$ м).

Особливості

- Спостерігається **гістерезис ізотерм** — криві адсорбції та десорбції не збігаються.
- Ізотерми капілярної конденсації належать до типів II–V за класифікацією Брунауера.

Практичне значення

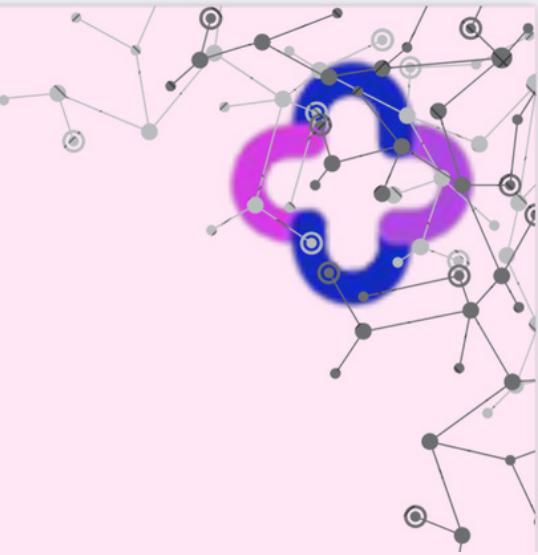
- Використовується для:
 - визначення пористої структури сорбентів і каталізаторів ($V = f(r)$);
 - **рекуперації летких розчинників** (етанол, ацетон, бенzen тощо);
 - захисту довкілля — зменшення викидів токсичних речовин.



Адсорбція на межі тверде тіло – розчин

Види адсорбції

1. **Молекулярна адсорбція** – адсорбція неелектролітів і слабких електролітів.
2. **Адсорбція електролітів** – вибіркове поглинання іонів, що призводить до утворення подвійного електричного шару.



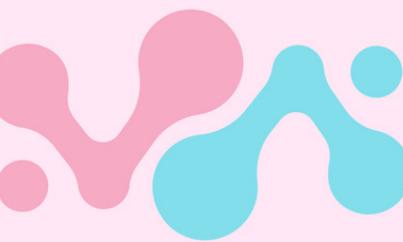
1. Молекулярна адсорбція

- Можлива додатна, від'ємна або відсутня адсорбція.
- Визначається за ізотермами (Фрейндліха, Ленгмюра).
- Залежить від:
 - природи адсорбенту;
 - полярності речовин;
 - взаємодії розчинника і розчиненої речовини.

■ Правило Ребіндерса:

Речовина адсорбується на межі поділу фаз, якщо її орієнтація знижує поверхневу енергію.

- З водних розчинів → гідрофобні адсорбенти (вугілля, графіт).
- З неполярних розчинників → гідрофільні адсорбенти (силікагель, глини).



2. Адсорбція електролітів

- **Вибіркова:** адсорбується катіони або аніони → поверхня заряджається.
- Залежить від:
 - **заряду іона** (вищий заряд → сильніша адсорбція);
 - **радіуса іона** (більший → краще адсорбується);
 - **гідратації** (менша → сильніша адсорбція).



Ліотропні ряди (приклад):



Іонообмінна адсорбція

- Обмін іонами між адсорбентом і розчином.
- Іоніти – тверді речовини, здатні до іонного обміну.
- Поділяються на:
 - катіоніти, аніоніти, амфоліти.
- Основні властивості: ємність, селективність, набухання, хімічна стійкість.

Технологія виготовлення лікарських препаратів широко використовує явища адсорбції та іонного обміну. Який катіон із водного розчину найкраще адсорбується на негативно заряджених ділянках поверхні адсорбенту:

- A. *C s+
- B. K⁺
- C. Na⁺
- D. Li⁺
- E. H⁺

Адсорбція іонів однаково-го заряду буде тим біль-ша, чим більше його раді-ус. Звідси, більша поляри-зація і менша гідратація.

Адсорбційна здатність зростає в ряду іонів
 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$

Як з підвищением температури змінюються фізична адсорбція речовини.

- A. *Зменшується
- B. Збільшується
- C. Переходить у хемосорбцію
- D. Зменшується у гетерогенних системах
- E. Збільшується у гомогенних системах

Фізична адсорбція речовин за підвищення температури зменшується, оскільки зростає швидкість руху молекул адсорбату в поверхневому шарі адсорбенту, руйнується зв'язок між частинками адсорбенту і адсорбтиву і відбувається десорбція.