


**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.



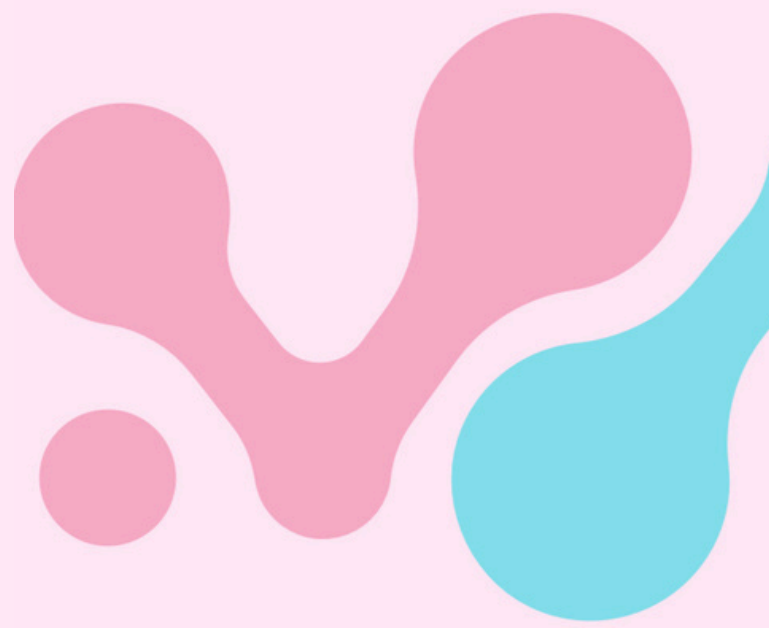
2. Хімічна адсорбція (хемосорбція)

- 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:

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

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:

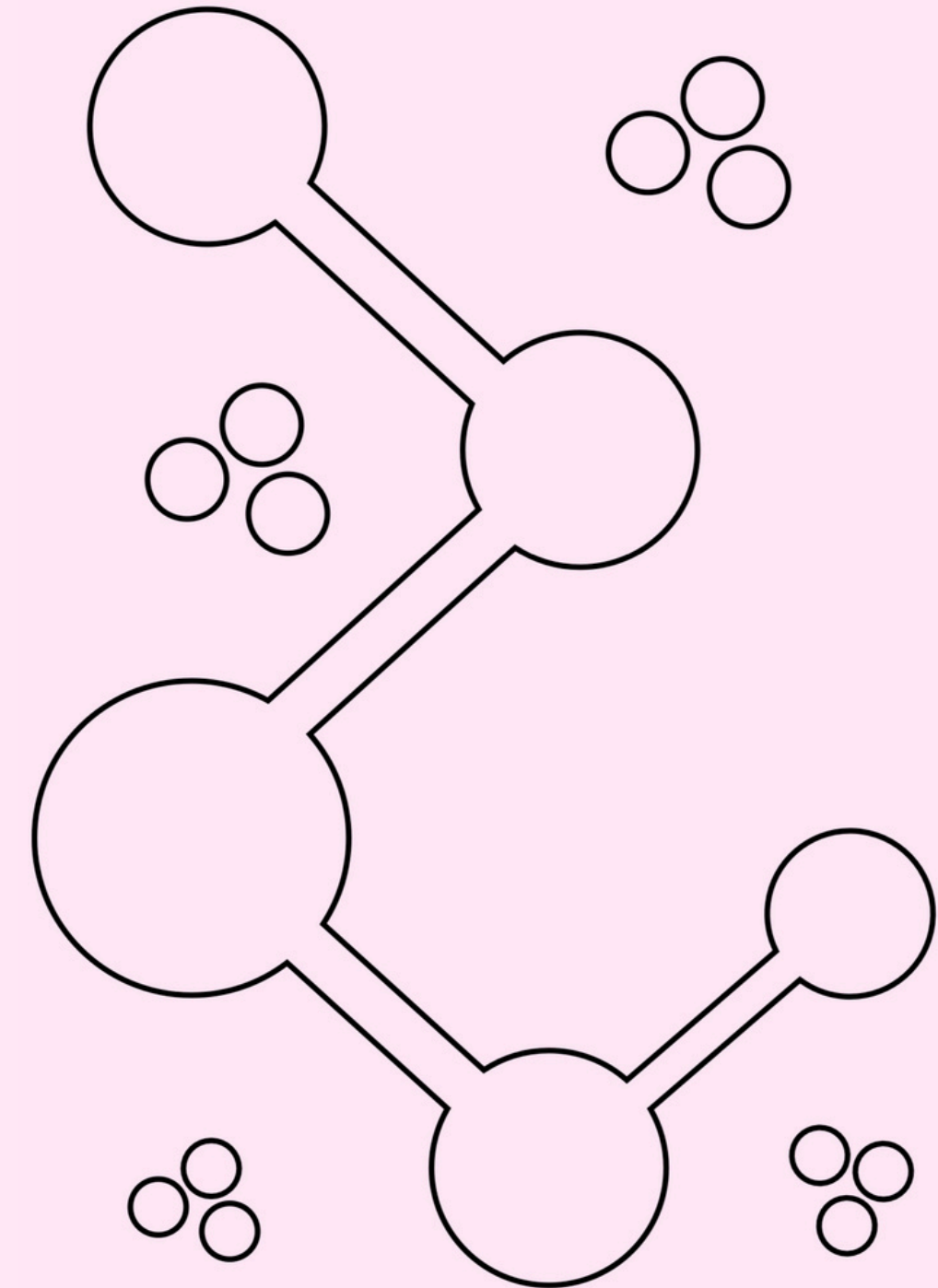
$$A \approx \Gamma = \frac{x}{m} = k c^{1/n}$$

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 A — адсорбційна ємність насиченого моношару, що визначається площею молекули газу, яку вона займає в насиченому моношарі;
 C — константа, яка залежить від енергії взаємодії молекул в адсорбційному шарі;
 p_0 — тиск насиченої пари.

3. Потенціальна теорія Полянї–Дубініна

- Адсорбція відбувається в **неперервному силовому полі**, без чітких центрів.
- Утворюється **адсорбційний об'єм** поблизу поверхні.
- Ґрунтується 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 насиченої 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, бензен тощо);
 - захисту довкілля — зменшення викидів токсичних речовин.



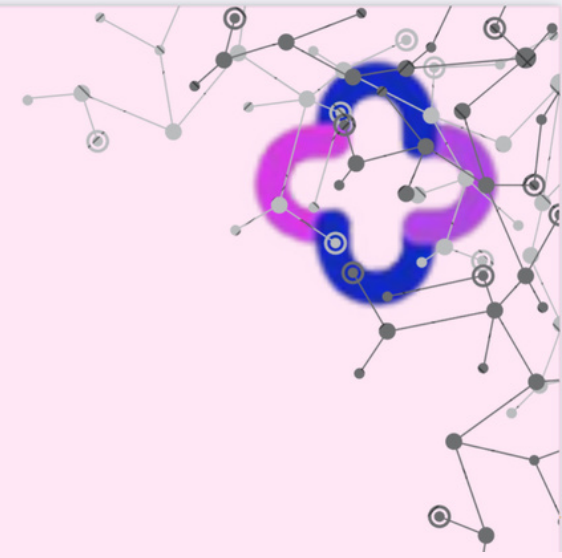


Адсорбція на межі тверде тіло – розчин

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 Ребіндера:

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:** адсорбуються 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):


$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$

$\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{NCS}^-$





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. Cs^+

B. K^+

C. Na^+

D. Li^+

E. H^+

Адсорбція іонів однакового заряду буде тим більша, чим більше його радіус. Звідси, більша поляризація і менша гідратація.

Адсорбційна здатність зростає в ряду іонів

$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$

Як з підвищенням температури змінюється 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.