

## Занятие 27

### Поверхностные явления на неподвижной границе раздела фаз

#### 1. Поверхностные явления на неподвижных границах раздела фаз

##### 1.1. Адсорбция на границе раздела твердое тело – газ

Твердое вещество на поверхности которого происходит адсорбция называют адсорбентом. Вещество, которое адсорбируется, называют адсорбатом. В качестве адсорбентов используют активированный уголь, силикагель, оксид алюминия, цеолиты и др.

Адсорбционная способность зависит от удельной площади поверхности адсорбента.

$$S_{уд} = s/m$$

где  $s$  – площадь поверхности адсорбента, м<sup>2</sup>

$m$  – масса адсорбента, г

Один грамм активированного угля может иметь  $S_{уд}$  от 100 до 1000 м<sup>2</sup>. В зависимости от сил, вызывающих адсорбцию, различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). При физической адсорбции между адсорбентом и адсорбатом действуют силы Ван-дер-Ваальса. Физическая адсорбция имеет небольшой тепловой эффект (-4,-40 кДж/моль) и протекает обратимо. Примером физической адсорбции может служить адсорбция хлора на активированном угле. При химической адсорбции происходит образование химического соединения на поверхности адсорбента. Она сопровождается значительным тепловым эффектом (-40,-400 кДж/моль) и протекает необратимо. Пример хемосорбции – адсорбция кислорода на поверхности алюминия.

Десорбция - переход вещества из поверхностного слоя в объемную фазу. Адсорбция на твердом адсорбенте измеряется количеством вещества, адсорбированного единицей массы адсорбента (моль/кг). Адсорбция зависит от температуры, давления и природы адсорбата, удельной поверхности и природы адсорбента. Лучше адсорбируются те газы, которые легче

конденсируются в жидкость. Например, хлор (т.кип. 240 К) хорошо адсорбируется на активированном угле, а СО (т.кип. 83 К) не адсорбируется. Полярные адсорбаты лучше адсорбируются на полярных адсорбентах, а неполярные – на неполярных.

Адсорбция – экзотермический процесс, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье при повышении температуры адсорбция уменьшается. Для описания экспериментально наблюдаемой изотермы адсорбции наиболее часто используют изотермы Фрейндлиха и Лэнгмюра.

Аналитическое выражение адсорбции в зависимости от концентрации (парциального давления) на однородной поверхности дано в теории Ленгмюра.

Основные положения теории Лэнгмюра: 1) поверхность адсорбента представляет собой набор энергетически одинаковых активных центров, на которых локализуются молекула адсорбата; 2) на одном центре адсорбируется только одна молекула, т.е. образуется мономолекулярный слой; 3) адсорбция на данном центре не влияет на адсорбцию на других центрах, т.е. взаимодействием адсорбированных молекул можно пренебречь.

Рассмотрим обратимую адсорбцию идеального газа на однородной поверхности адсорбента.

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}} = \theta$$

– доля заполненных мест на поверхности сорбента. Тогда (1- $\theta$ ) – доля свободных мест на поверхности адсорбента. Скорость адсорбции пропорциональна доле свободных мест на поверхности адсорбента и парциальному давлению адсорбата, а скорость десорбции – доле заполненных мест на поверхности адсорбента.

$$v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} \cdot p \cdot (1 - \theta)$$

$$v_{\text{десорб}} = k_{\text{десорб}} \cdot \theta$$

При установлении адсорбционного равновесия  $v_{адс} = v_{десорб}$

$$k_{адс} \cdot c \cdot (1 - \theta) = k_{десорб} \cdot \theta$$

$$\frac{k_{адс}}{k_{десорб}} = b = \frac{\theta}{(1 - \theta) \cdot p}$$

- константа адсорбционного равновесия

$$\theta = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot \theta$$

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

уравнение Лэнгмюра Это уравнение

удовлетворительно описывает адсорбцию на однородной поверхности при низких и высоких концентрациях.

Константы (K и  $A_{\infty}$ ) уравнения Лэнгмюра рассчитывают графическим способом. Для этого уравнение (3.11) приводят к линейному виду. Для этого проводят следующие преобразования:

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

$$\frac{p}{A} = \frac{p(1 + Kp)}{A_{\infty} Kp} = \frac{p + Kp^2}{A_{\infty} Kp} =$$

$$= \frac{p}{A_{\infty} Kp} + \frac{Kp^2}{A_{\infty} Kp} = \frac{1}{A_{\infty} K} + \frac{p}{A_{\infty}}.$$

Получают уравнение мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра в линейной форме:

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{A_{\infty} K} + \frac{1}{A_{\infty}} p \quad (3.14)$$

Строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра (рис. 3.5).

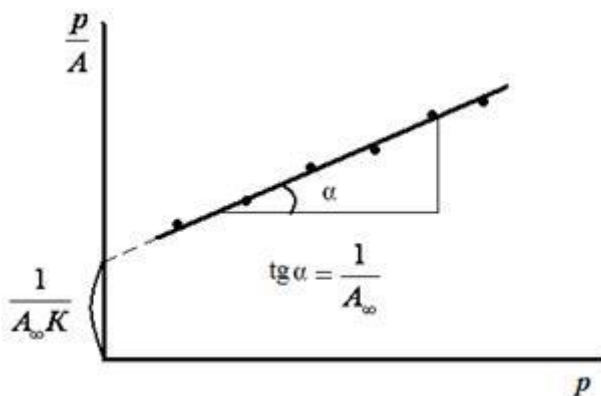


Рис. 3.5. Изотерма адсорбции

в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра

Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный

$$\frac{1}{A_{\infty} K}.$$

Тангенс угла наклона прямой равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{A_{\infty}}. \quad (3.15)$$

Уравнение Лэнгмюра можно использовать только при условии, что адсорбция вещества сопровождается образованием мономолекулярного слоя. Это условие достаточно строго выполняется при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах (в отсутствие конденсации у поверхности адсорбента). В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию и влияние поверхностных сил может распространяться на последующие адсорбционные слои.

Фрейндлих предположил, что масса адсорбированного газа, приходящаяся на единицу массы адсорбента должна быть пропорциональна его равновесному давлению, возведенному в какую-то дробную степень. Другими словами, чем выше давление или чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше вещества будет адсорбироваться на поверхности, однако пропорциональность должна носить не прямой, а степенной характер.

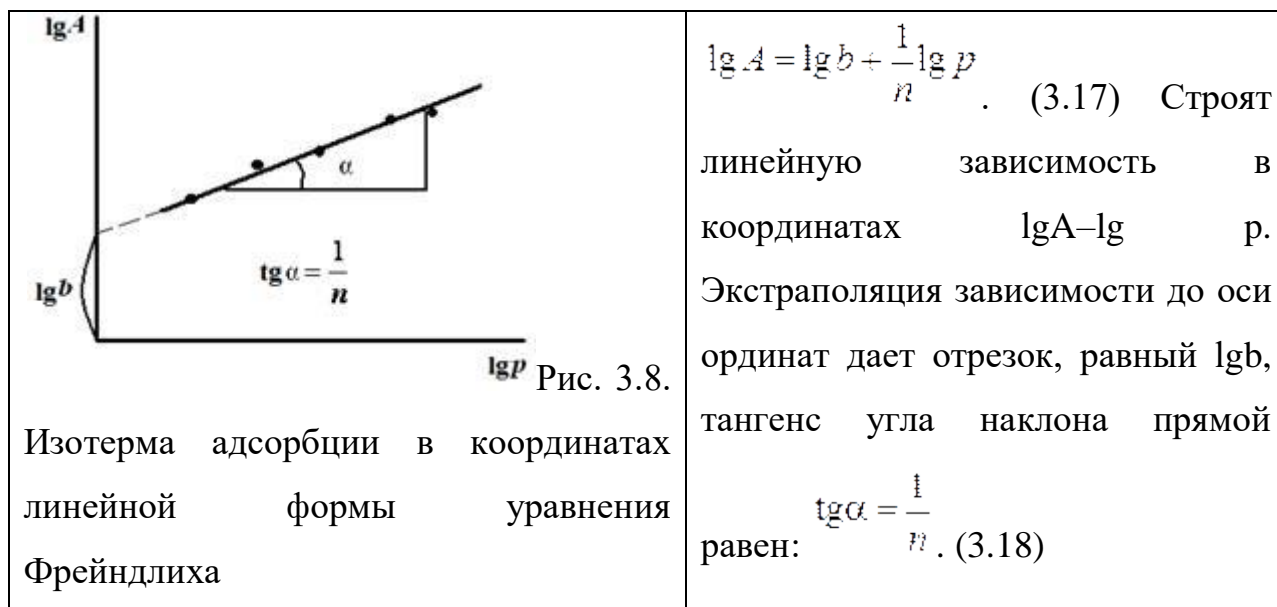
Эмпирическое уравнение Фрейндлиха для адсорбции имеет вид:

$$A = bp^{1/n}, \quad (3.16)$$

где  $A$  – удельная адсорбция;  $p$  – равновесное давление;  $b$  и  $n$  – константы, определяемые опытным путем.

Константа  $b$  по своему физическому смыслу – значение адсорбции при равновесной концентрации адсорбата, равной единице (при  $C = 1$ ,  $A = b$ ). Эта константа для различных адсорбционных систем изменяется в пределах  $2 \div 2,5$ . Показатель  $1/n$  характеризует степень отклонения изотермы адсорбции от прямой линии ( $1/n \approx 0,2-0,7$ ).

Константы уравнения Фрейндлиха из опытных данных определяют графически. Для этого уравнение (3.16) логарифмируют:



В реальных условиях поверхность неоднородна и для описания чаще используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха.

### 3.2. Адсорбция на границе раздела твердое тело – раствор

Твердый адсорбент может поглощать растворенные вещества из раствора. Процесс осложняется присутствием третьего компонента – растворителя. Адсорбцию из раствора определяют по разности концентраций растворенного вещества.

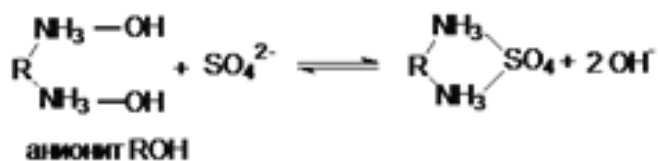
$$\Gamma = \frac{(c_0 - c)V}{m}$$

$C_0$  – исходная концентрация, моль/л  $C$  – равновесная концентрация, моль/л  $V$  – объем раствора, л  $m$  – раствора адсорбента, кг. Адсорбция зависит от природы и концентрации адсорбата, природы и удельной поверхности адсорбента, от температуры.

Правило выравнивания полярностей. Полярные адсорбенты лучше адсорбируются полярные вещества из неполярных растворителей. неполярные адсорбенты лучше адсорбируют неполярные вещества из полярных растворителей. Например, активированный уголь хорошо адсорбирует органические вещества из водных растворов. Из раствора лучше адсорбируются вещества, которые плохо растворимы в данном растворителе. Адсорбционная техника используется в медицине, где она служит для извлечения растворенных вредных веществ из крови (гемосорбция) и других физиологических жидкостей. Высокие требования к стерильности ставят очень трудную задачу подбора подходящих адсорбентов. К ним относятся специально подобранные активные угли.

Ионообменная адсорбция. Особый случай представляет адсорбция ионов электролитов из водных растворов на поверхности специальных ионообменных смол. Этот вид получил название ионообменной адсорбции. Ионообменной адсорбцией называют процесс, в котором адсорбент и раствор обмениваются между собой в эквивалентных количествах одноименно заряженными ионами. Адсорбенты, содержащие катионы или анионы и способные к обмену соответственно с катионом и анионом в растворе, получили название ионитов. Это твердые природные или синтетические вещества, практически нерастворимые в воде и органических растворителях. Иониты обладают сетчатой структурой (каркас, матрица). В сетке закреплены группы атомов, несущих положительный или отрицательный заряд (фиксированные ионы). Этот заряд компенсируется так называемыми

противоионами). Фиксированные ионы вместе с подвижными противоионами называют ионогенными или функциональными группировками ионита. По типу ионогенных групп иониты делят на катиониты (кислотные иониты, обменивающие катион) и аниониты (основные иониты, обменивающие анион). Ионит, помещенный в воду или водный раствор, поглощает значительное количество воды (иногда до 50%), увеличиваясь при этом в объеме. Поглощенная вода гидратирует ионогенные группы и вызывает их ионизацию. По степени ионизации ионогенных групп иониты делят на сильно- и слабокислотные катиониты и сильно- и слабоосновные аниониты. Сильнокислотные катиониты в качестве ионогенных групп содержат остатки серной, фосфорной и других кислот. Слабокислотные — карбоксильные, сульфгидрильные и другие группы. Ионогенные группы сильноосновных анионитов представляют собой обычно группы аммониевых или сульфониевых оснований, а слабоосновные — аминогруппы различной степени замещения, пиридиновые основания. Зерно катионита можно рассматривать как гигантский поливалентный анион, отделенный физической поверхностью раздела от окружающей среды. Внутренняя часть такого поливалентного аниона пропитана раствором, содержащим большое число ионов водорода (или других катионов), способных обмениваться на катионы, находящиеся в жидкости, окружающей зерно катионита. Зерно анионита можно рассматривать как гигантский поливалентный катион, противоионами которого являются гидроксильные ионы (или другие анионы), способные обмениваться на анионы из раствора. Ионообменные реакции более детально можно представить следующими уравнениями:



где R — матрица ионита.

Ионный обмен — обратимый процесс, что дает возможность регенерировать использованные иониты. Регенерацию катионитов производят обычно промыванием раствором какой-либо кислоты, анионита — раствором щелочи. Для характеристики ионитов важно знать поглощающую способность ионита, которую характеризуют обменной емкостью: Обменная емкость измеряется количеством ионов (ммоль), поглощенных 1 г сухого ионита из раствора в равновесных условиях. Иониты широко используют как катализаторы реакций этерификации, гидратации и дегидратации; для обессоливания воды; для очистки сточных вод; в ионообменной хроматографии; для выделения и очистки аминокислот, для консервирования крови. Аниониты применяют в качестве антацидных средств, а катиониты — для предупреждения и лечения отеков, связанных с декомпенсацией сердечной деятельности, для предотвращения ацидоза и др.