



ВОЛГОГРАДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Хроматография как метод разделения, качественного и количественного анализа. Классификация

хроматографических методов по технике выполнения и механизму процесса.

Основное уравнение равновесной хроматографии

д.х.н., заведующий кафедрой химии Брель А.К.

к.х.н., доцент кафедры химии Будаева Ю.Н.

к.фарм.н., доцент кафедры химии Атапина Н.В.

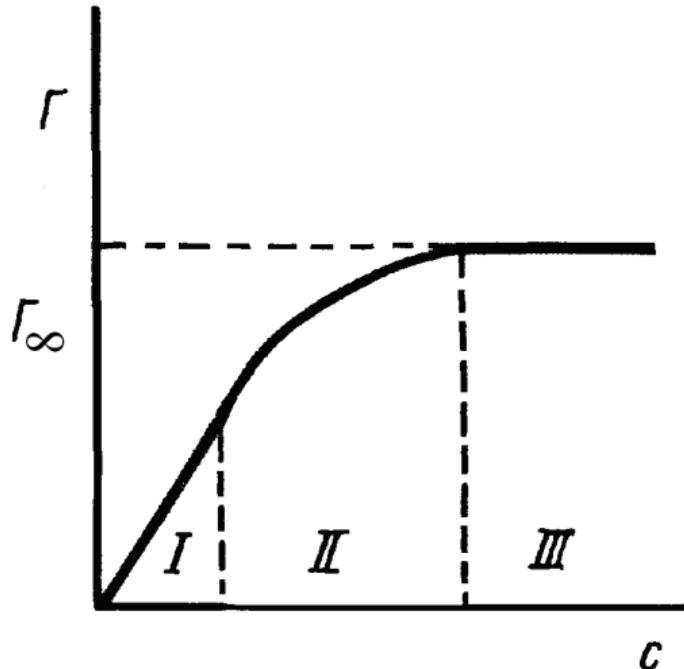


Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра

- 1) На каждом абсорбционном месте на поверхности адсорбента может находиться только одна молекула или адсорбция является локализованной на адсорбционных центрах.
- 2) Адсорбция является мономолекулярной, т.е. осуществляется только в одном слое.
- 3) Адсорбционная поверхность является однородной.
- 4) Между адсорбированными молекулами отсутствует взаимодействие.
- 5) Адсорбция есть процессом обратимым.



Изотерма адсорбции Лэнгмюра



При малых концентрациях, участок I ($bc \ll 1$), уравнение имеет вид:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot bc = kc \quad (\text{уравнение Генри})$$

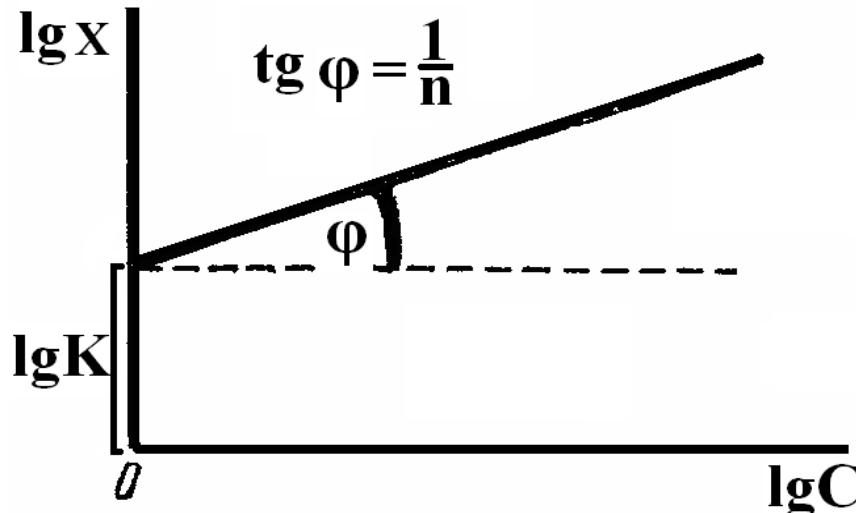


Уравнение Фрейндлиха

Участок II

4.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \cdot K} \cdot \frac{1}{c}.$$



$$\lg A = \lg k + 1/n \lg c$$

$$x = kp^{1/n}$$

или

$$x = kc^{1/n}$$

$$\lg x = \lg k + \frac{1}{n} \lg c$$



Для нахождения констант A_∞ и K используют линейную формулу уравнения Ленгмюра.

Подставляя экспериментальные данные графически легко найти необходимые константы.

- Теория Ленгмюра справедлива при условии образования мономолекулярного слоя.

При очень высоких концентрациях, участок III ($bc \gg 1$), адсорбция стремится к предельному значению $\Gamma = \Gamma_\infty$

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

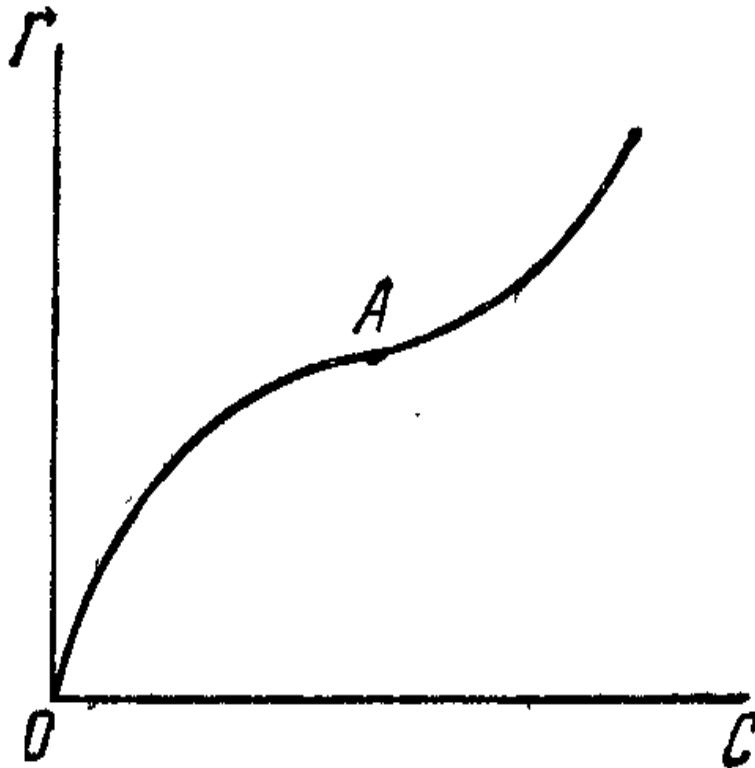
$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bc}{1 + bc}$$



Теория полимолекулярной адсорбции Поляни

В основе этой теории лежали следующие положения.

1. Адсорбция создается чисто физическими силами.



2. На поверхности адсорбента нет активных центров, а адсорбционные силы действуют вблизи от поверхности адсорбента, образуя непрерывное силовое поле.



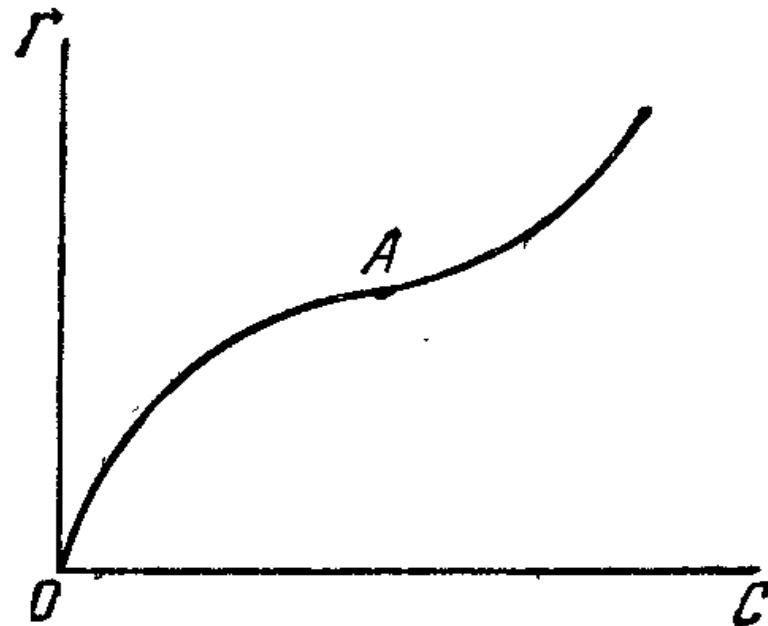
3. Силовое поле, обуславливающее адсорбцию, действуют на расстояния, которые больше, чем размеры отдельных молекул адсорбата. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует так называемый адсорбционный объем, который заполняется при адсорбции молекулами адсорбата. По природе адсорбционные силы являются силами Ван-дер-Ваальса. Молекулы газа, попадая в адсорбционное поле, притягиваются поверхностью адсорбента. Образуется полимолекулярный слой, плотность которого убывает по мере удаления от поверхности адсорбента (подобно атмосфере воздуха).



4. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.

5. Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется.

Обе рассмотренные теории адсорбции – теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и теория полимолекулярной адсорбции не могут описать с достаточной полнотой сложного процесса адсорбции.

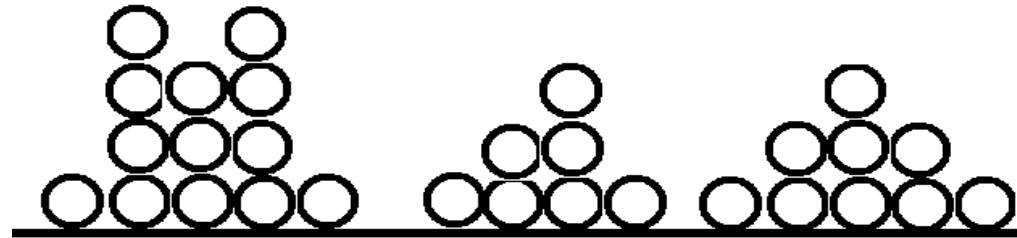


Эксперименты показали, что на практике, особенно при адсорбции паров, встречаются изотермы, правая часть которых круто поднимается вверху. Это говорит о наслаживании молекул друг на друга. Поляни предложил теорию **полимолекулярной** адсорбции, объясняющую это явление.



Теория БЭТ

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров.
2. Взаимодействие соседних адсорбционных молекул в первом и последнем слоях отсутствует.
3. Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой возможный активный центр для адсорбции следующего адсорбционного слоя.
4. Предполагается, что все молекулы во втором и более далеких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.



$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{\left(1 - \frac{c}{c_h}\right) \left[1 + bc - \frac{c}{c_h}\right]}$$

При уменьшении концентрации ($c/c_h << 1$) уравнение БЭТ превращается в уравнение мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра:

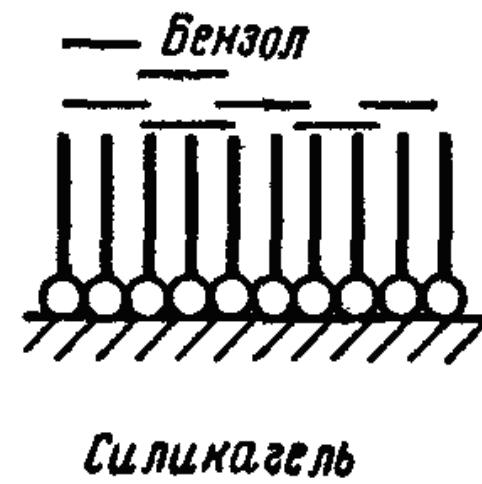
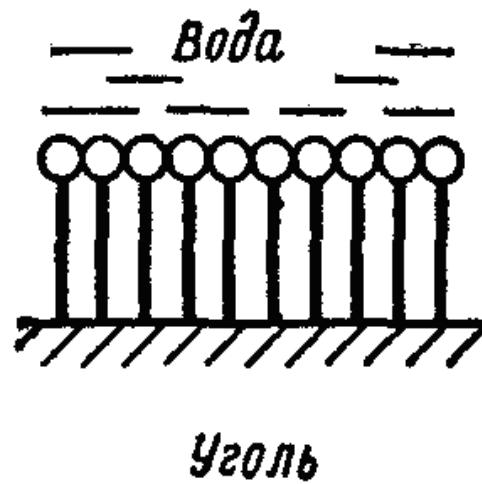
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}$$

при дальнейшем уменьшении концентрации, переходит в уравнение Генри:

$$\Gamma = k_c$$



Адсорбция на границе твёрдое тело – раствор





ВОЛГОГРАДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Благодарю
за внимание!