

1. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия Гиббса:

Поверхностными явлениями называют процессы, происходящие на границе раздела фаз и зависящие от состава и строения поверхностного слоя.

Взаимодействия между фазами можно охарактеризовать определённым видом энергии. Гетерогенность количественно определяется **поверхностным натяжением (σ) – величиной, характеризующей энергию единицы поверхности** и являющейся фактором интенсивности. Поверхностное натяжение определяет как бы степень гетерогенности, резкость перехода от одной фазы к другой, различие между соприкасающимися фазами. Чем сильнее выражена гетерогенность и чем более резко различаются по природе сопряжённые фазы, тем больше поверхностное натяжение. Отсутствие гетерогенности равнозначно отсутствию поверхностного натяжения. Фактором ёмкости является площадь поверхности. Произведение поверхностного натяжения σ на площадь поверхности S даёт поверхностную энергию:

$$G = \sigma \cdot S$$

Поверхностные явления удобно классифицировать в соответствии с объединённым уравнением первого и второго начал термодинамики, в которое входят основные виды энергии. Для любой гетерогенной системы его можно записать в следующей форме:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \phi dq \quad (1)$$

где G – энергия Гиббса; S – энтропия; T – температура; V – объём; p – давление; σ – поверхностное натяжение; s – площадь поверхности; μ – химический потенциал компонента i ; ϕ – электрический потенциал; q – количество электричества.

Уравнение (1) выражает приращение энергии Гиббса системы через алгебраическую сумму приращений других видов энергии. Стрелки указывают на 5 возможных процессов превращения поверхностной энергии: а) в энергию Гиббса; б) в теплоту; в) в механическую энергию; г) в химическую энергию; д) в электрическую энергию.

Превращение поверхностной энергии в один из представленных видов энергии отвечает определённым поверхностным явлениям, таким как изменение реакционной способности с изменением дисперсности, адгезия и смачивание, капиллярность, адсорбция, электрические явления.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения вытекает из уравнения (1). При постоянных T , p , n и q уравнен. (29-11) преобразуем

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,p,n,q} \quad (2)$$

т.е. поверхностное натяжение есть частная производная от энергии Гиббса по площади поверхности раздела фаз при постоянных температуре, давлении, числе молей компонентов и заряде.

Так как объединённое уравнение термодинамики может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов, то при соответствующих постоянных параметрах получим:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,p,n} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,S,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{S,p,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_{T,V,n} \quad 3$$

Таким образом, поверхностное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах. Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, т.к. условия P и $T = \text{const}$ легко осуществимы экспериментально.

Поверхностное натяжение σ является важной характеристикой любой жидкости. Физический смысл поверхностного натяжения может иметь энергетическое и силовое выражение.

Согласно энергетическому выражению, поверхностное натяжение – поверхностная энергия Гиббса единицы поверхности (т.е. удельная поверхностная энергия Гиббса). В этом случае сравна работе, затраченной на образование единицы поверхности. Энергетической единицей является $[\text{Дж}/\text{м}^2]$.

Согласно силовому определению: σ – это сила, действующая на поверхности по касательной к ней и стремящейся сократить собственную поверхность тела до наименьших возможных размеров при данном объёме. В этом случае единицей измерения σ – является $[\text{Н}/\text{м}]$.

2. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение.

Поверхностная энергия, а, следовательно, и поверхностное натяжение зависят: 1) от природы граничащих сред; 2) от температуры; 3) от природы и концентрации растворённых веществ.

1. а) Так как поверхностное натяжение связано с работой, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей, то у неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи на границе с газовой фазой, меньше, чем у полярных.

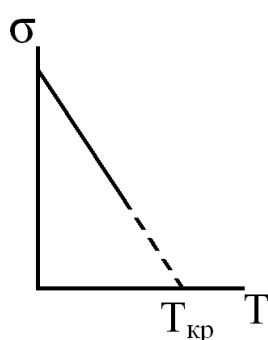
б) Поверхностное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей называется **межфазным поверхностным натяжением**. Чем меньше поверхностное натяжение на границе 2-х жидкостей σ_{1-2} , тем выше взаимная растворимость жидкостей и при критической температуре полного смешения обеих жидкостей $\sigma_{1-2} = 0$.

Согласно **правилу Антонова** межфазное натяжение системы жидкость(1) – жидкость(2) равно разности поверхностных натяжений взаимно насыщенных растворов обеих жидкостей на границе с воздухом.

$$\sigma_{1-2} = \sigma_{1-0} - \sigma_{2-0}$$

где σ_{1-0} , σ_{2-0} – поверхностное натяжение жидкостей 1 и 2 на поверхности раздела жидкость – воздух.

2. В соответствии с известным уравнением Гиббса - Гельмгольца внутреннюю энергию поверхности можно представить как



$$U = \sigma - T \left(\frac{\delta \sigma}{\delta T} \right)_p$$

её называют **полной поверхностной энергией**.

Температурный коэффициент поверхностного натяжения $\left(\frac{\delta \sigma}{\delta T} \right)_p < 0$,

следовательно, поверхностное натяжение индивидуальных веществ на границе с газом (воздухом) **снижается с повышением температуры**. Для большинства неполярных жидкостей эта зависимость линейная и приближенно можно выразить соотношением:

где σ_T и σ_0 – поверхностные натяжения при температуре T и стандартной температуре.

ΔT – разность температур между данной и стандартной температурой.

a – постоянная, равная температурному коэффициенту поверхностного натяжения с обратным знаком.

$$\sigma_T = \sigma_0 - a \Delta T, \quad a = - \frac{\delta \sigma}{\delta T}$$

Полная поверхностная энергия практически не зависит от температуры.

3. Поверхностное натяжение растворов отличается от σ_0 чистого растворителя, т.к. в поверхностном слое раствора присутствуют и молекулы растворителя, и молекулы растворённого вещества.

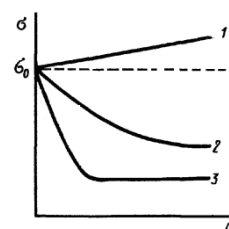
если $\sigma_{(\text{растворенного вещества})} > \sigma_0$, то $\sigma_{\text{р(раствора)}}$ возрастает,

если $\sigma_{(\text{растворенного вещества})} < \sigma_0$, то $\sigma_{\text{р(раствора)}}$ понижается.

Т.к. системы стремятся к снижению поверхностной энергии Гиббса, то перемещение молекул в растворе будет направленным и ведёт к перераспределению концентраций между объёмом и поверхностью раствора. Если $\sigma_{(\text{растворенного вещества})} < \sigma_0$ молекулы растворённого вещества стремятся сосредоточиться в поверхностном слое, если $\sigma_{(\text{растворенного вещества})} > \sigma_0$ – то перейти в глубь раствора.

Зависимость σ раствора от концентрации растворённого вещества при $T = \text{const}$ называют **изотермой поверхностного натяжения**. Для водных растворов различают три основных типа изотермы поверхностного натяжения. Все кривые начинаются в одной точке, которая соответствует поверхностному натяжению чистого растворителя, например, воды.

Вещества типа (1) снижают поверхностное натяжение растворителя. Их называют **поверхностно-активными (ПАВ)**, к ним относятся органические соединения (карбоновые кислоты, их соли, спирты, амины и т.д.). Вещества (2) повышают поверхностное натяжение – **поверхностно-инактивные (ПИАВ)**, к ним относятся почти все водные растворы электролитов (кислоты, щёлочи, соли, т.е. более полярные, чем вода). Вещества (3) – инертные, не изменяют поверхностного натяжения.

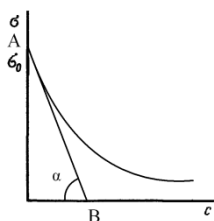


Мерой способности растворённого вещества к понижению поверхностного натяжения раствора является величина производной поверхностного натяжения по концентрации $-\frac{\delta\sigma}{\delta C}$, называемая

поверхностной активностью. В честь Гиббса её обозначают G и выражают в системе СИ в $\left[\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}\right]$ или

$$\left[\frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}\right], \text{ а также в гиббсах } \left[\frac{\text{эрг} \cdot \text{см}}{\text{моль}}\right].$$

$$G = -\frac{\delta\sigma}{\delta C}$$



Физический смысл производной $\frac{\delta\sigma}{\delta C}$ – понижение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации ПАВ на единицу. Поверхностную активность чаще определяют графическим путём. Для этого к изотерме поверхностного натяжения через её начальную точку проводят

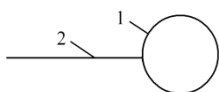
$$\text{tg} \alpha = \frac{OA}{OB} = -\frac{d\sigma}{dC}$$

касательную.

Молекулы ПАВ дифильны, т.к. они состоят из 2-х частей – полярной (1) и неполярной (2).
($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, и др.)

Полярная группа обладает моментом диполя и интенсивным силовым полем.

Все эти группы способны к гидратации и являются **гидрофильными**. Неполярная часть молекулы представляет собой **гидрофобную** углеводородную цепь или радикал.



Правило Дюкло - Траубе. Увеличение длины углеводородного радикала молекулы ПАВ на одну метиленовую группу $-\text{CH}_2-$ приводит к увеличению поверхностной активности в 3-3,5 раза.

Зависимость поверхностного натяжения раствора σ от концентрации для водных растворов ПАВ подчиняется эмпирическому **уравнению Шишковского**:

$$\sigma_0 - \sigma = a \cdot \ln(1 + bc)$$

где a – константа для всего гомологического ряда;

b – постоянная, характеризующая данное поверхностно-активное вещество,

c – концентрация ПАВ; σ_0 и σ – поверхностное натяжение раствора и растворителя.

3. Методы определения поверхностного натяжения.

Существует около 10 различных методов определения поверхностного натяжения. В основе большинства методов лежит измерение энергии и силы разрыва межмолекулярных связей. В биохимических, физиологических и клинических исследованиях чаще всего используют методы отрыва кольца и счета капель (сталагмометрический).

В основе метода **отрыва кольца** лежит измерение усилия, необходимого для отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости. Вместе с кольцом поднимается некоторое количество смачивающей его жидкости. Отрыв кольца происходит в тот момент, когда сила поверхностного натяжения, удерживающая кольцо, и вес поднятой жидкости уравниваются. Максимальное усилие отрыва кольца измеряют при помощи тензиометра Дю Нуи. Для расчета используют формулу:

$$p = m \cdot g = \sigma \cdot 2l$$

где m – масса поднятой жидкости, g – ускорение свободного падения; $l = 2\pi r$ – периметр кольца.

Стагмометрический метод основан на установлении массы капли жидкости, медленно образующейся и отрывающейся с конца капилляра. Масса капли зависит от радиуса капилляра и пропорциональна поверхностному натяжению жидкости на границе капля – окружающая среда.



Капля, образовавшаяся при медленном вытекании жидкости из капилляра, стремится принять форму шара. У шара минимальная поверхность и, следовательно, минимальный изобарно-изотермический потенциал поверхности в сравнении с другими геометрическими фигурами равного объёма. Практически удобнее определять не массу капли, а её объём или число капель в резервуаре с известным объёмом. Число капель подсчитывают при вытекании жидкости через капилляр. Применяют сравнительный метод для определения поверхностного натяжения жидкости. Подсчитывают число капель n_0 эталонной жидкости, поверхностное натяжение σ_0 которой известно, и число капель n испытуемой жидкости с поверхностным натяжением σ_x . Поверхностное натяжение испытуемой жидкости вычисляют по уравнению:

где d_0 – плотность эталонной жидкости; d_x – плотность испытуемой жидкости.

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{n_0 d_x}{n d_0}$$

1. Понятия: сорбция, абсорбция, адсорбция, адсорбент, адсорбат.

Согласно 2-му закону термодинамики процессы, идущие с уменьшением энергии Гиббса, протекают самопроизвольно. В гетерогенных системах G может уменьшаться самопроизвольно либо при сокращении поверхности s , либо при уменьшении поверхностной энергии σ , т.к.

$$G = \sigma \cdot s$$

Поверхность твёрдых тел самопроизвольно не уменьшается, она постоянна, поэтому самопроизвольное уменьшение энергии G может быть результатом снижения σ при поглощении молекул газа или растворённого вещества поверхностью твёрдого тела.

Процесс самопроизвольного поглощения каким-либо веществом других веществ называется **сорбцией**. Если процесс сорбции идёт только на поверхности, то его называют **адсорбцией**, при этом происходит увеличение концентрации вещества на границе раздела фаз. Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объёмную фазу называют **десорбцией**. Если поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя и распределяется по объёму, то это явление называется **абсорбцией**.

Вещество, на поверхности которого идёт адсорбция, называют **адсорбентом**, а вещество, которое адсорбируется – **адсорбатом**.

Адсорбция может идти на поверхности раздела фаз: газ – твёрдое, жидкость–твёрдое, газ–жидкость. Силы взаимодействия адсорбента и адсорбата различны и обычно рассматривают два случая, когда адсорбция характеризуется физическими, либо химическими взаимодействиями.

2. Особенности физической и химической адсорбции.

Физическая адсорбция возникает за счёт ван-дер-ваальсовых сил.

Особенности физической адсорбции

1. Она обратима, с течением времени устанавливается равновесие $V_{ад} = V_{дес}$.
2. Тепловой эффект адсорбции мал, он соизмерим с теплотой конденсации.
3. Энергетический барьер невелик, энергия активации мала, скорости велики.
4. Не специфична.
5. При повышении температуры физическая адсорбция уменьшается.

Химическая адсорбция (хемосорбция) вызывается действием сил, имеющих химическую природу.

Особенности хемосорбции

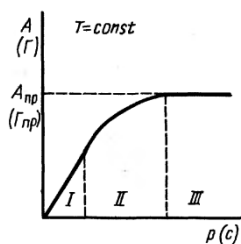
1. В процессе хемосорбции образуются двумерные поверхностные химические соединения, которые не образуют новую фазу, т.к. освобождающейся энергии недостаточно для отрыва этих соединений от поверхности.
2. Хемосорбция необратима.
3. Тепловой эффект процесса значителен, он соизмерим с тепловым эффектом химической реакции.
4. Специфична.
5. С повышением температуры увеличивается.

На практике чаще наблюдается смешанная адсорбция. Адсорбцию (Γ) обычно выражают соотношением адсорбата (x), приходящимся на единицу площади поверхности адсорбента (s), [кмоль/м²].

3. Адсорбция на границах раздела жидкость–газ, жидкость–жидкость. Избыточная адсорбция Гиббса. Изотерма адсорбции. Предельная адсорбция.

При растворении в воде ПАВ накапливаются в поверхностном слое, ПИАВ, наоборот, концентрируются в объеме раствора. В обоих случаях распределение вещества между поверхностным слоем и внутренним объемом подчиняется принципу минимума энергии Гиббса: на поверхности оказывается то вещество, которое обеспечивает наименьшее поверхностное натяжение. Количественное соотношение между адсорбцией (Γ) растворенного вещества (кмоль/м²) и изменением поверхностного натяжения с концентрацией раствора определяется уравнением Гиббса.

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta c} \right)$$

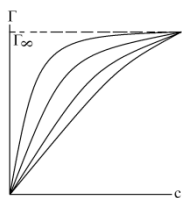


Из уравнения следует, что направление процесса – концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, переход его в объем жидкой фазы –

определяется знаком производной $\frac{\delta\sigma}{\delta c}$. Если $\frac{\delta\sigma}{\delta c} < 0$ – происходит накопление

вещества в поверхностном слое, $\Gamma > 0$ (положительная адсорбция). Если $\frac{\delta\sigma}{\delta c} > 0$,

происходит уменьшение вещества в поверхностном слое, $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция). Практическое значение имеет только положительная адсорбция, поэтому под термином «адсорбция» имеют в виду именно этот случай. Таким образом, Γ представляет собой разность между концентрацией адсорбата в поверхностном слое и в объеме раствора (избыточная адсорбция). Изотерма адсорбции для жидких поверхностей (ж-г, ж-ж), как правило, имеет вид, приведенный на рисунке. Наибольшее и постоянное значение адсорбции, при котором достигается насыщение адсорбционного слоя, и адсорбция уже не зависит от концентрации, называют **предельной адсорбцией** (Γ_∞). Экспериментально установлено, что с удлинением цепи в гомологическом ряду адсорбция возрастает, но для всех членов ряда кривые стремятся к одному и тому же предельному значению Γ_∞ , т.е. на единице площади поверхностного слоя в пределе помещается одно и то же число адсорбированных молекул, независимо от их длины. Лэнгмюр объяснил этот факт и сформулировал **принцип независимости поверхностного действия**: при адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе – воде, втягивается в воду, в то время как неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу. При малых концентрациях углеводородные цепи, вытолкнутые в воздух «плавают» на поверхности воды, а полярная группа погружена в воду, такое положение возможно из-за гибкости углеводородной цепи. С ростом концентрации число молекул в поверхностном слое увеличивается, цепи поднимаются и в пределе приобретают положение – «часть Лэнгмюра».



В насыщенном адсорбционном слое поверхность воды оказывается сплошь покрытой углеводородными цепями; значение σ при этом уменьшается, приближаясь к значению, характерному для чистого жидкого ПАВ на границе с воздухом. Существование такого «плотнупакованного» мономолекулярного слоя объясняет постоянство Γ_∞ для всех членов гомологического ряда. Предельная адсорбция связана с константой, а в уравнении Шишковского соотношением

$$\Gamma_\infty = \frac{a}{RT}$$

Используя представления Лэнгмюра о строении поверхностного слоя, можно рассчитать размеры ПАВ. Площадь поперечного сечения молекулы ПАВ

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}$$

где N_A – число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$

Длина молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое, равная толщине этого слоя l , вычисляется по уравнению

$$l = \frac{\Gamma_\infty M}{d}$$

где M – молекулярная масса ПАВ, d – плотность ПАВ, кг/м³.

4. Адсорбция на границах раздела твердое тело–газ и твердое тело–жидкость.

Адсорбция газов и жидкостей на твердых адсорбентах наиболее практически важный и наиболее сложный для теоретического описания вид сорбционных явлений. Это связано со сложностью структуры твердых тел, неоднородностью их поверхности и химического состояния, наличием примесей и т.д. В настоящее время нет общей теории, которая описывала бы все виды адсорбции на различных адсорбентах. Рассмотрим наиболее распространённые теории.

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра

В основе этой теории лежат следующие допущения:

1. Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.
2. Адсорбция происходит на активных центрах- пиках, возвышениях.
3. Активные центры характеризуются большой ненасыщенностью силового поля, благодаря чему на центрах удерживаются налетающие молекулы газа.
4. Каждый активный центр обладает малым радиусом действия и способен насыщаться, он может взаимодействовать лишь с одной молекулой адсорбента, в результате этого на поверхности адсорбента образуется только один (**мономолекулярный**) слой адсорбента.
5. Адсорбированные молекулы удерживаются активным центром только в течении определённого времени. Время пребывания молекулы в адсорбированном состоянии зависит от температуры.

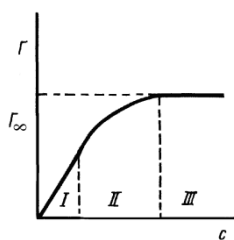
$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

где τ_0 – период колебания молекулы адсорбата перпендикулярно поверхности адсорбента; ΔH – теплота адсорбции.

6. Силы взаимодействия между адсорбированными молекулами не учитываются.

На основании этих положений было выведено уравнение изотермы локализованной адсорбции (**уравнение Лэнгмюра**).

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bp}{1+bp} \qquad \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1+bc} \qquad (4)$$



где Γ – адсорбция; Γ_{∞} – адсорбция при насыщении мономолекулярного слоя; c , p – равновесные концентрация и давление; b – константа адсорбционного равновесия ($b = K_{ад} / K_{дес}$).

На рисунке представлена кривая, выражающая изотерму адсорбции по Лэнгмюру.

При малых концентрациях, участок I ($bc \ll 1$), уравнение (31) имеет вид:
 $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot bc = kc$ (уравнение Генри).

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

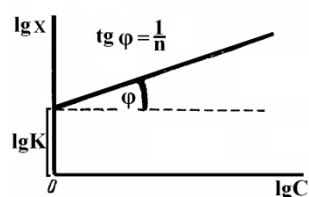
$$\Gamma = \Gamma_{\infty},$$

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра справедливо для границ раздела (ж-г, ж-ж, т-г, т-ж).

Уравнение Фрейндлиха

Теория Лэнгмюра упрощает процесс адсорбции. На самом деле поверхность большинства адсорбентов неоднородна, адсорбированные молекулы взаимодействуют между собой, и адсорбция часто не ограничивается образованием мономолекулярного слоя.

Фрейндлих предложил рассчитывать адсорбцию не по отношению к единице площади, а по отношению к единице массы адсорбента.



$$x = kp^{1/n} \quad \text{или} \quad x = kc^{1/n},$$

где x – масса адсорбированного вещества, приходящаяся на 1 г адсорбента, p – равновесное давление; c – равновесная концентрация; k и n – константы. В логарифмической форме уравнение имеет вид:

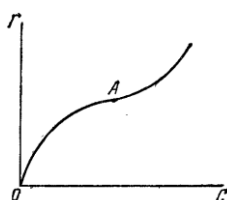
$$\lg x = \lg k + \frac{1}{n} \lg c$$

Для расчета адсорбции на участке (II) (Рис. XX) изотермы пользуются чаще уравнением Фрейндлиха.

Теория полимолекулярной адсорбции

Эксперименты показали, что на практике, особенно при адсорбции паров, встречаются изотермы, правая часть которых круто поднимается вверх. Это говорит о наслаивании молекул друг на друга. Поляни предложил теорию **полимолекулярной** адсорбции, объясняющую это явление. В основе теории лежат следующие положения:

1. Адсорбция создаётся 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 действует на расстояниях, которые больше, чем размеры отдельных молекул адсорбата.
4. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объёме других молекул, поэтому возможна полимолекулярная адсорбция.
5. Адсорбционные силы не зависят от температуры.



Теория БЭТ

Теории Лэнгмюра и Поляни не могут описать точно процесса адсорбции, т.к. в реальных условиях те допущения, на которых основаны теории, не выполняются строго.

Бренауэр проанализировал многочисленные реальные изотермы адсорбции и предложил их классификацию:



Он выделил 5 основных типов изотерм.

Изотерма I отражает мономолекулярную адсорбцию Лэнгмюра.

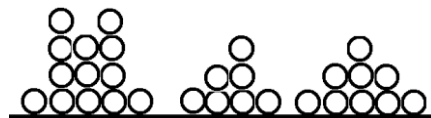
Изотермы II и III — описывают полимолекулярную адсорбцию Поляни. Различия между изотермами связаны с различным соотношением энергии взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат. Эти изотермы обычно характерны для адсорбции на непористых адсорбентах.

Изотермы IV – V отличаются от изотерм II–III тем, что в первых случаях адсорбция возрастает бесконечно при приближении давления пара (p) к давлению насыщения (p₀), а в других случаях наблюдается конечная адсорбция при давлении насыщения. Эти изотермы характерны для адсорбции на пористом теле.

Все 5 типов изотерм описываются теорией полимолекулярной адсорбции «БЭТ», названной так по начальным буквам фамилии её авторов (Бренауэр, Эммет, Теллер).

Основные положения теории БЭТ

1. На поверхности адсорбента имеется определённое число равноценных в энергетическом отношении активных центров.
2. Взаимодействия соседних адсорбированных молекул в первом и последнем слоях отсутствуют.
3. Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой активный центр для адсорбции следующего адсорбционного



слоя. Предполагается, что все молекулы во втором и более далёких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.

Таким образом, адсорбированную фазу можно рассматривать как совокупность адсорбционных комплексов – цепей молекул, первая из которых связана с поверхностью адсорбента. Авторы теории вывели уравнение

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

где c – равновесная концентрация пара (жидкости), c_n – концентрация пара (жидкости) при насыщении.

При уменьшении концентрации ($c/c_n \ll 1$) уравнение БЭТ превращается в уравнение мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра:

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

а при дальнейшем уменьшении концентрации, переходит в уравнение Генри:

$$\Gamma = kc$$

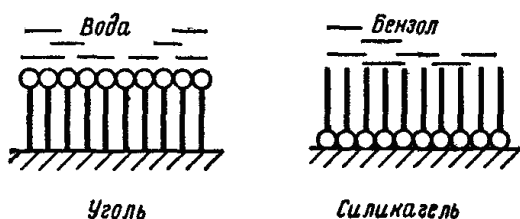
5. Особенности адсорбции на границе твёрдое тело-раствор.

Различают молекулярную адсорбцию (неэлектролитов) и адсорбцию ионов (электролитов).

Молекулярная адсорбция. Изотермы адсорбции из раствора в общем по своему виду аналогичны изотермам Лэнгмюра и Фрейндлиха. Однако адсорбция из растворов более сложное явление и имеет свои особенности:

1. На поверхности адсорбента может одновременно происходить адсорбция адсорбата и растворителя, в результате чего адсорбция адсорбата уменьшается, что приводит к искажению изотермы.
2. Адсорбция из раствора идёт медленнее адсорбции газа, т.к. она лимитируется диффузией растворённого вещества. Для ускорения применяется перемешивание.
3. На адсорбцию влияет способность растворителя растворять адсорбат. Чем лучше растворитель растворяет адсорбат, тем хуже идёт адсорбция из раствора.
4. С повышением температуры адсорбция обычно уменьшается, однако не так сильно, как адсорбция газов.
5. При адсорбции на твёрдом адсорбенте органических соединений дифильные молекулы растворённого вещества ориентируются на его поверхности так, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной.

Так, при адсорбции органической кислоты из водного раствора на неполярном адсорбенте – угле молекулы её будут ориентироваться «хвостами» к адсорбенту. При адсорбции этой же кислоты из раствора в бензоле (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте – силикагеле, ориентация будет другой.



Следовательно, гидрофобные адсорбенты (талк, уголь) лучше адсорбируют органические (дифильные) вещества из **водных растворов**, а гидрофильные (силикагель, глины) лучше адсорбируют их из неполярных и слабополярных жидкостей.

6. Адсорбция из растворов электролитов.

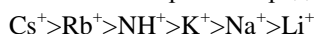
В растворах сильных электролитов растворённое вещество находится в полностью ионизированном состоянии. Поэтому их адсорбция обладает рядом характерных особенностей. Ионы адсорбируются лишь на полярных адсорбентах.

Основными факторами, влияющими на адсорбцию, являются:

1. знак заряда поверхности адсорбента.
2. величина и знак заряда иона.
3. радиус иона.
4. степень сольватации иона.

Адсорбционная способность ионов возрастает с увеличением их заряда; при одинаковых зарядах адсорбционная способность больше у тех ионов, радиус которых в сольватированном состоянии меньше.

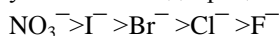
Ионы по их адсорбционной способности располагаются в определённой последовательности, получившей название лиотропного ряда. Лиотропный ряд адсорбции ионов в воде имеет вид:



уменьшение кристаллохимического радиуса ионов

увеличение степени гидратации иона в растворе

уменьшение адсорбции



Различают 3 вида адсорбции сильных электролитов: 1) эквивалентную; 2) ионообменную; 3) избирательную.

Эквивалентная адсорбция – катионы и анионы адсорбируются на твёрдой поверхности в эквивалентных соотношениях, т.к. молекула электролита адсорбируется полностью, то электронейтральность на границе раздела фаз не нарушается.

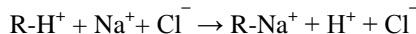
Ионообменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твёрдой фазой – адсорбентом. При этом адсорбент поглощает из раствора ионы одного знака (катионы или анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов того же знака.

Особенности ионообменной адсорбции

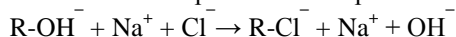
1. Специфична, т.е. для данного адсорбента к обмену способны только определённые ионы. Различают **кислотные и основные** адсорбенты. Кислотные – способны обменивать с растворами катионы, основные – анионы. Существуют также амфотерные адсорбенты (амфолиты), которые в одних условиях обменивают катионы, а в других – анионы.
2. Обменная адсорбция не всегда обратима.
3. Обменная адсорбция протекает медленнее, чем молекулярная, т.к. время обмена лимитируется скоростью диффузии ионов из раствора к адсорбенту.
4. При обменной адсорбции может изменяться pH раствора. Вещества, проявляющие способность к ионному обмену называются **ионитами**. Они состоят из жёсткой высокомолекулярной матрицы (каркаса), включающей фиксированные ионы одного знака и пропитанной раствором, который содержит в основном подвижные противоионы. Если подвижными ионами являются ионы H^+ , то иониты называются **катионитами**, если OH^- – **анионитами**.



Схематически обмен ионов можно представить следующими реакциями:



катионит электролит электролит



анионит электролит электролит

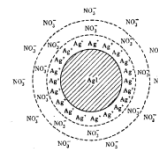
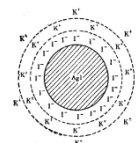
К обмену ионов способны ряд природных силикатов, почва, а также синтетические иониты. Природные иониты не нашли широкого применения, т.к. они химически нестойки и не обладают достаточной механической прочностью. Широкое распространение получили синтетические иониты на основе органических смол – ионообменные смолы. Они обладают хорошей способностью поглощать ионы и высокой химической стойкостью.

Важнейшей характеристикой ионита является его **обменная ёмкость** – число моль солевых ионов, поглощённых 1 г ионита при заданных значениях pH, концентрации и состава раствора. Наиболее высокоёмкие иониты могут поглощать 6-10 ммоль/г. Т.к. ионный обмен – обратимый процесс, это даёт возможность регенерировать использованные иониты. Регенерацию катионитов производят промыванием раствором какой-либо кислоты, анионита – раствором щёлочи.

Избирательная или специфическая адсорбция – на твёрдом адсорбенте из раствора адсорбируются преимущественно ионы одного знака. Преимущественная адсорбция или катиона, или аниона зависит от природы адсорбента и от природы ионов (их заряда, радиуса и степени гидратации). Чем больше заряд иона, тем лучше он адсорбируется. Из ионов с одинаковым зарядом лучше адсорбируется ион, имеющий наибольший радиус, т.к. он имеет наименьшую степень гидратации.

Рассмотрим адсорбцию ионов раствора KJ на поверхности кристалла AgI.

На поверхности кристаллов иодида серебра в определённом порядке расположены ионы Ag^+ и I^- . Ионы I^- могут образовывать с ионами Ag^+ малорастворимое соединение, они



адсорбируются на твёрдой поверхности, создавая на ней избыток отрицательных зарядов. Ионы калия не адсорбируются, т.к. они не образуют с ионами йода нерастворимое соединение, но под действием электростатического притяжения они располагаются вблизи поверхности. Ионы I^- , сорбированные поверхностью, и ионы калия, находящиеся в жидкой фазе, образуют **двойной электрический слой**. Если кристаллы AgI находятся в контакте с раствором $AgNO_3$, то на поверхности кристаллов будут адсорбироваться ионы Ag^+ , ионы NO_3^- остаются в жидкой фазе.

Таким образом, на поверхности кристаллического твёрдого тела из раствора адсорбируется тот ион, который входят в состав кристаллической решётки или может образовывать с одним из ионов решётки малорастворимое соединение. Это правило Фаянса – Панета