

## Лекция № 8



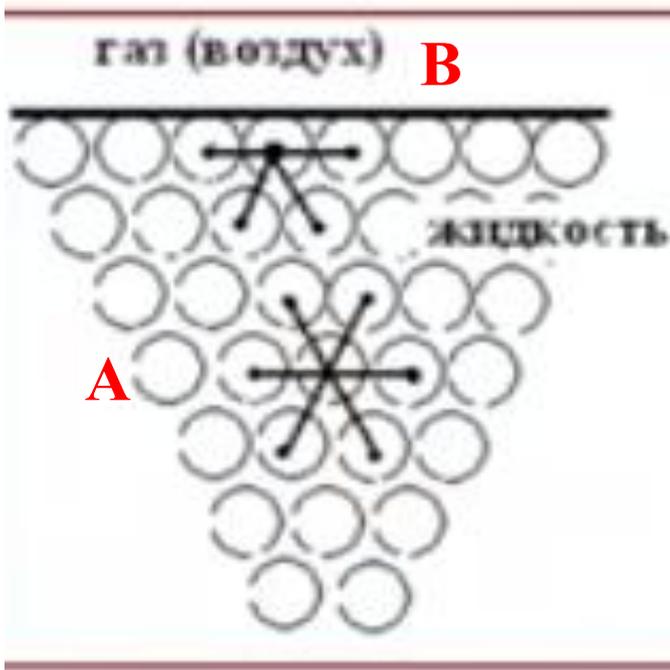
**Поверхностные явления:**

**Адгезия, когезия, смачивание, растекание, адсорбция, сорбция**

# Поверхность

## Типы фазовых равновесий:

Ж-Ж; Г-Ж; Г-Т; Г-Ж; Т-Т



**Поверхностные явления** – процессы, происходящие на границе раздела фаз и возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз. Поверхностные явления обусловлены наличием на границе раздела фаз поля нескомпенсированных межатомных, межмолекулярных сил, которое возникает вследствие разного состава и строения контактирующих фаз, различия в природе связей поверхностных атомов сопряженных фаз.

**Поверхностный слой** – неоднородный тонкий слой, разделяющий объемные фазы и обладающий конечной толщиной и объемом.

- Явления, связанные с изменением формы поверхности раздела фаз (прилипание, капиллярные явления, смачивание и т.п.)

- явления, связанные с изменением состава поверхностного слоя

## классификация поверхностных явлений

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq,$$

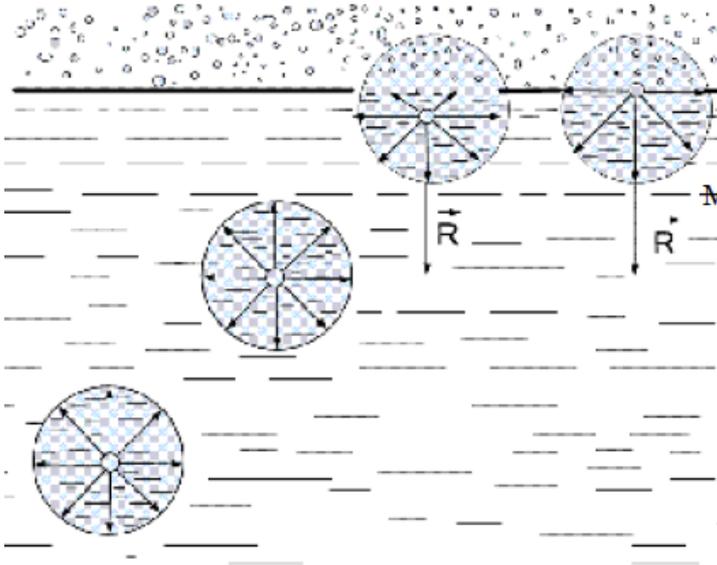
$$(I) \quad (II) \quad (III) \quad (IV) \quad (V) \quad (VI)$$

где  $G$  – энергия Гиббса;  $S$  – энтропия;  $V$  – объем;  $P$  – давление;  $\sigma$  – поверхностное натяжение (удельная поверхностная энергия);  $s$  – площадь межфазной поверхности;  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента;  $n_i$  – количество  $i$ -го компонента;  $\varphi$  – электрический потенциал;  $q$  – заряд

### направления превращения поверхностной энергии

- В **энергию Гиббса** (образование или разрушение межфазной поверхности);
- В **теплоту** (поверхностные явления, протекающие с выделением или поглощением теплоты);
- В **механическую энергию** (адгезия, смачивание, растекание, флотация, физическая адсорбция);
- В **химическую энергию** (химическая адсорбция, адгезия);
- В **электрическую энергию** (ионообменная адсорбция, образование двойного электрического слоя, электроповерхностные явления).

# Поверхностное натяжение как фактор интенсивности поверхностной энергии



Избыточная энергия молекул  
поверхностного слоя называется  
*свободной поверхностной энергией*:

$$F = \sigma \cdot S$$

$S$  – площадь поверхности раздела фаз.

**Поверхностное натяжение ( $\sigma$ )** – фактор  
интенсивности поверхностной энергии,  
обусловленный нескомпенсированным полем  
межмолекулярных сил на межфазной  
поверхности

$$G_S = \sigma \cdot S$$

**поверхностное натяжение** – это работа, затрачиваемая на образование  
единицы межфазной площади поверхности (Дж/м<sup>2</sup>).

Или переноса молекулы из объема к поверхности

# Факторы, влияющие на поверхностное натяжение

## 1) от природы вещества

### Значения $\sigma$ .

расплав железа - 1498 мДж/м<sup>2</sup>

Hg = 486,5 мДж/м<sup>2</sup>.

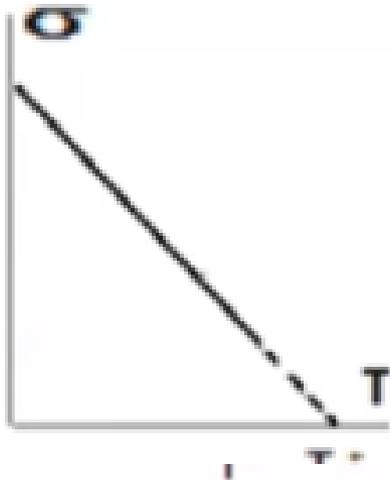
органические жидкости – 15-100 мДж/м<sup>2</sup>.

вода – 72,7 мДж/м<sup>2</sup>.

сжиженные гелий - 0,22 мДж/м<sup>2</sup>



## 2) от температуры



$T^*$  - абсолютная температура кипения (ввел Менделеев). Нет границы раздела фаз

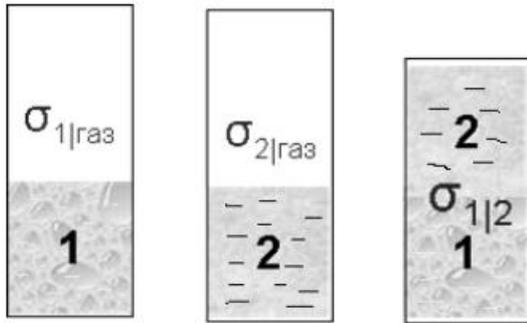
Д.И. Менделеев : «для каждой жидкости должна существовать такая температура, при которой ее поверхностное натяжение становится равным нулю и «вся жидкость должна сделаться телом без сцепления – газом, т.е. превратиться в пар». Эта температура позже получила название «критическая точка» (Авенариус) или критическая температура.»

$$\sigma_T = \sigma_0 + \alpha \cdot \Delta T,$$

где  $\sigma_T$  и  $\sigma_0$  – поверхностные натяжения соответственно при температуре  $T$  и при стандартной температуре  $T_0$ ;  $\alpha$  – температурный коэффициент поверхностного натяжения ( $\alpha = -0,1 \dots - 0,2$  мДж/(м<sup>2</sup>·К));  $\Delta T = T - T_0$ .

# Факторы, влияющие на поверхностное натяжение

## 3) от природы граничащих фаз



### правило Антонова

Пограничное натяжение на границе несмешивающихся жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей на границах с воздухом.

$$\sigma_{\text{Ж1/Ж2}} = \sigma_{\text{Ж1/Г}} - \sigma_{\text{Ж2/Г}}$$

## 4. Влияние pH для амфотерных ПАВ

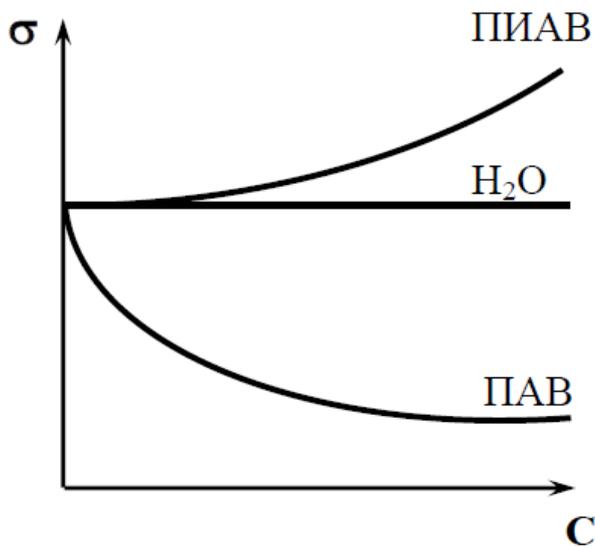
Белки коагулируют при  $\text{pH} < 7$

# Факторы, влияющие на поверхностное натяжение

## 5) от присутствия других веществ

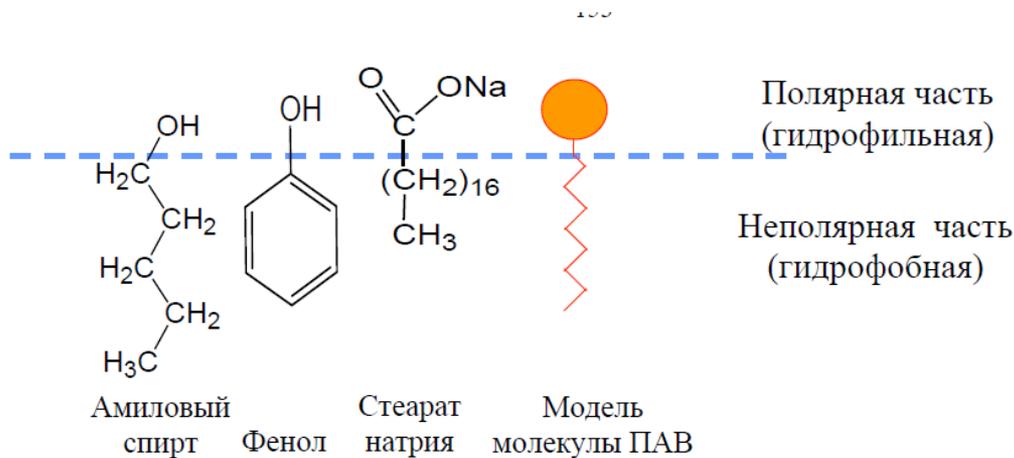
Вещества, имеющие поверхностное натяжение меньше, чем поверхностное натяжение растворителя и способные понижать поверхностное натяжение раствора называются ПАВ (**поверхностно-активными**).

ПИАВ (**поверхностно-инактивные**) – вещества, растворение которых вызывает повышение поверхностного натяжения жидкостей.



Способность вещества понижать поверхностное натяжение данной границы раздела фаз называют **поверхностной активностью**.

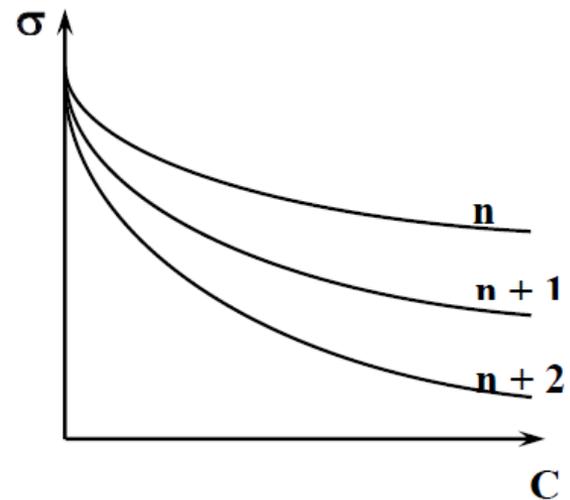
Количественной мерой способности растворенного вещества к понижению поверхностного натяжения раствора является величина производной поверхностного натяжения по концентрации  $d\sigma/dC$ .



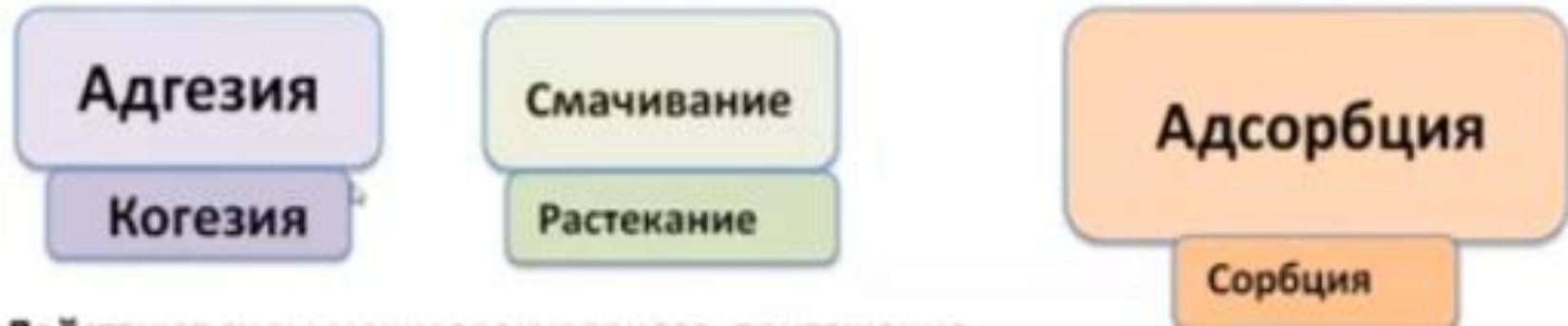
## правило Дюкло-Траубе

Увеличение длины углеводородного радикала молекулы ПАВ на одну  $\text{CH}_2$  – группу приводит к увеличению поверхностной активности в 3,2 – 3,5

К ПАВ относят органические соединения, состоящие из неполярных и полярных групп. Полярными свойствами обладают атомные группировки: карбоксильная, гидроксильная, нитро-, amino-, сульфогруппа и так далее. Эти группы способны к гидратации и являются гидрофильными. Неполярная часть молекул ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь или радикал



# Явления на границе раздела фаз



**Адгезия** (от лат. adhaesio – прилипание) – это межмолекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся **разнородных** твердых или жидких фаз.

**Когезия** (от лат. cohaesus – сцепленный, связанный) – внутрифазное сцепление молекул (ионов) **однородного** физического тела, обусловленное межмолекулярным взаимодействием или химической связью

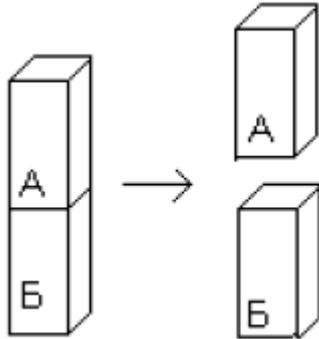
**Смачивание** – адгезия жидкости на твердой поверхности

**Растекание** – предельное смачивание .  
Используется для нанесения пленок и покрытий

**Адсорбция** – увеличение концентрации вещества (газа, пара, растворенного вещества) у границы раздела фаз

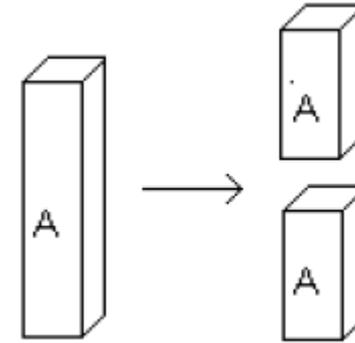
# Характеристика адгезии и когезии

## Уравнение Дюпре



$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{A/Г}} + \sigma_{\text{B/Г}} - \sigma_{\text{A/B}}$$

чем интенсивнее межфазное взаимодействие, тем меньше межфазное натяжение



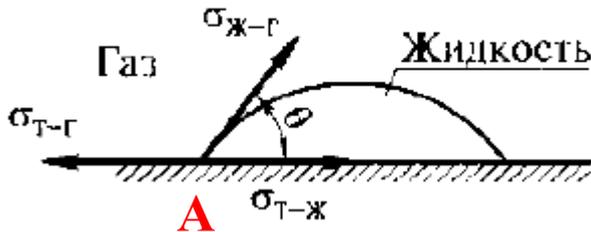
$$A_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{A/Г}}$$

Работа когезии затрачивается на образование двух единичных поверхностей с поверхностным натяжением  $\sigma_{\text{A/Г}}$ :

где  $\sigma$  – удельная свободная поверхностная энергия (для твердых тел) или поверхностное натяжение (для жидкостей) на границе раздела между конденсированной и газовой фазами.

## Смачивание и растекание

При одновременном контакте трех фаз условия равновесия системы определяются соотношением адгезии трех фаз. При нанесении капли жидкости на твердую поверхность возможны три случая:



- 1) капля неограниченно растекается по поверхности, смачивая ее;
- 2) капля на поверхности сохраняет сферическую форму;
- 3) капля частично разливается по поверхности, образуя с ней угол.

Замкнутая линия смачивания вокруг капли называется **периметром смачивания**.

Количественной мерой процесса смачивания является **краевой угол смачивания** – угол  $\Theta$  (тэтта) между поверхностью капли и поверхностью твердого тела, измеряемый со стороны жидкости

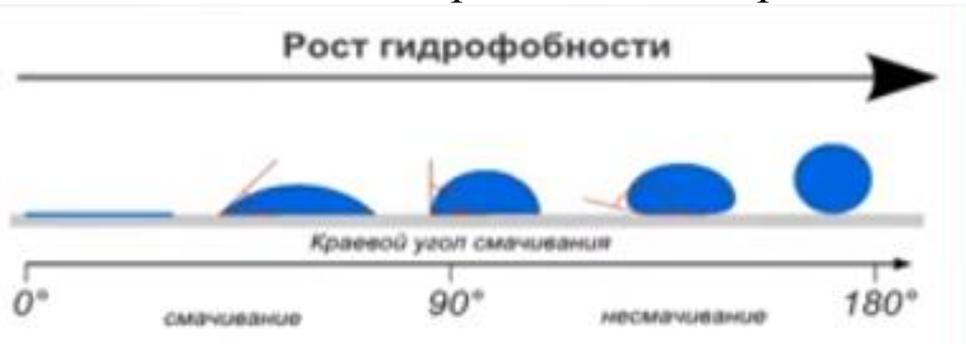
# Смачивание и растекание. Уравнение Юнга - Лапласа

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{Т/Г} - \sigma_{Т/Ж}}{\sigma_{Ж/Г}}$$

где  $\sigma_{Т/Ж}$  – поверхностное (межфазное) натяжение твердого тела на границе с жидкостью;

$\sigma_{Ж/Г}$  – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом;

$\sigma_{Т/Г}$  – поверхностное натяжение твёрдого тела на границе с газом



Растекание (полное смачивание) происходит при  $A_{АДГ} = A_{КОГ}$  или  $A_{АДГ} > A_{КОГ}$ ,  $\theta = 0$ . При этом капля жидкости растекается по поверхности и образует тонкую мономолекулярную пленку.

Если  $\cos \theta > 0$ , то  $\theta < 90^\circ$ ;  $A_{АДГ} > A_{КОГ}/2$  и **жидкость смачивает данную поверхность** – поверхность лиофильная (гидрофильная, если жидкой фазой является вода).

Материалы, хорошо смачивающиеся водой, называются **гидрофильными** (стекло, слюда, кварц.)

Границей смачиваемости и несмачиваемости является  $\cos \theta = 0$  ( $\theta = 90^\circ$ ) и при этом значении происходит инверсия смачиваемости.

## Смачивание и растекание. Уравнение Юнга - Лапласа

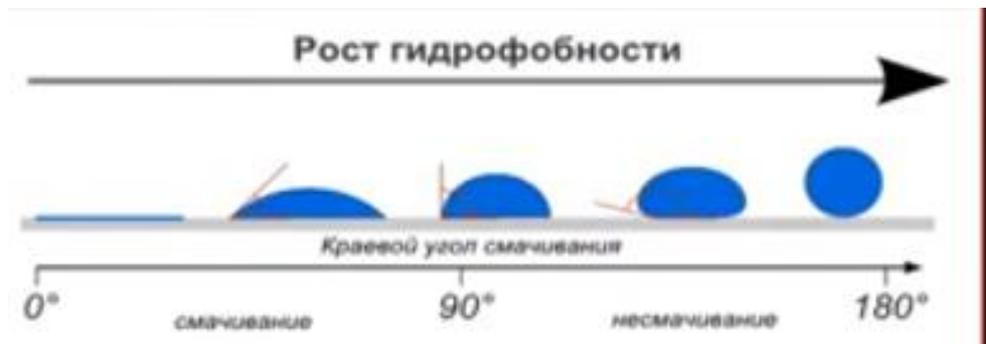
При  $\cos \theta < 0$  значение  $\theta > 90^\circ$   $A_{\text{АДГ}} < A_{\text{КОГ}}/2$  и жидкость не смачивает поверхность – поверхность лиофобная (гидрофобная).

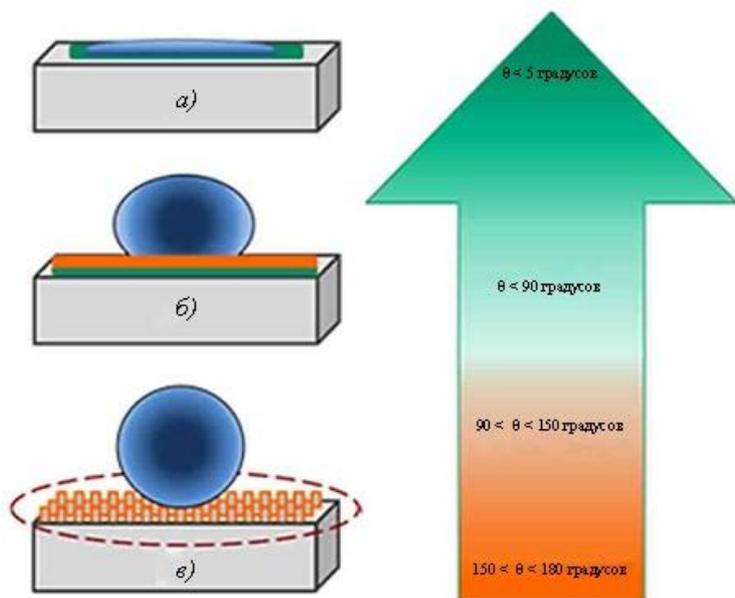
Поверхности, которые плохо смачиваются водой – **гидрофобные** (парафин, жир, тальк, графит). Они хорошо смачиваются неполярными органическими жидкостями.

Мерой растекания ( $S$ ) служит разность работ адгезии и когезии:

$$S = A_{\text{АДГ}} - A_{\text{КОГ}} = \sigma_1 - (\sigma_2 + \sigma_{1/2}).$$

где  $S$  – коэффициент растекания (коэффициент Гаркинса). Если  $S > 0$ , то жидкость с  $\sigma_2$  растекается по поверхности с  $\sigma_1$  неограниченно. При  $S < 0$  растекание не происходит.





**Рис. Схематическое изображение капли воды в зависимости от изменения краевого угла смачивания на гидрофильной (а), гидрофобной (б) и супергидрофобной (в) поверхностях**

**Задача 1.** Рассчитайте работу адгезии  $W_a$  ртути к стеклу при 293 К, если известен краевой угол  $\theta = 130^\circ$ . Поверхностное натяжение ртути  $\sigma = 475$  мДж/м<sup>2</sup>. Найдите коэффициент растекания ртути  $f$  по поверхности стекла.

**Решение.** Значение работы адгезии через краевой угол определяется уравнением :

$$W_a = \sigma_{10} (1 + \cos\theta) = 475 (1 + \cos 130^\circ) = 475 (1 - 0,64) = 171 \text{ мДж/м}^2.$$

Известно, что коэффициент растекания есть разность между работами адгезии и когезии :

$$f = W_a - W_k.$$

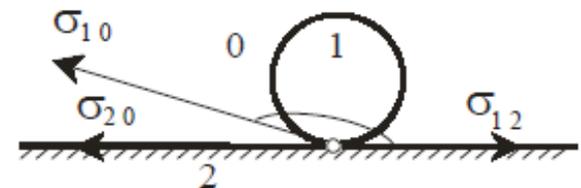
Работа когезии связана с поверхностным натяжением следующим соотношением :

$$W_k = 2 \sigma_{10}.$$

Таким образом, коэффициент растекания  $f$  равен :

$$f = 171 - 2 \cdot 475 = - 779 \text{ мДж/м}^2,$$

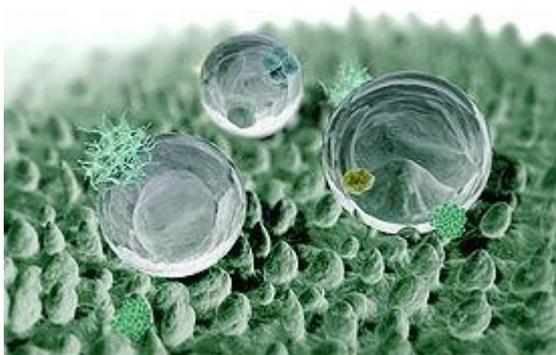
$f < 0$  , т.е. растекания нет.





## Практическое использование явления смачивания

Отмывка, стирка, крашение волокон и тканей требуют хорошего смачивания. При распылении инсектицидов требуется, чтобы распыляемая жидкость хорошо смачивала поверхность листьев и хитиновый покров насекомых.



Эффект лотоса — самоочищение ворсистой поверхности от частиц грязи по причине крайне низкой смачиваемости поверхности, который можно наблюдать на листьях и лепестках растений рода Лотос, и других растений, как например настурция, тростник обыкновенный и водосбор.

Смачивание играет важную роль в различных технологических процессах, например, при обогащении руд, углей. К

Смачивание или несмачивание находит также своё проявление в капиллярных явлениях, когда жидкость смачивает либо не смачивает стенки капилляра.

Уже в XVIII веке Франклин установил, что для успокоения волн на поверхности пруда площадью 0,2 га, достаточно одной чайной ложки масла.

## **Классификация сорбционных процессов:**

I. В зависимости от степени связывания поглощаемого вещества сорбентом сорбция может быть:

обратимой и необратимой

II. По характеру взаимодействия сорбата и сорбента различают:

- физическую сорбцию: сорбат на сорбенте

удерживается за счет Ван-дер-Ваальсовых сил;

- химическую сорбцию (хемосорбцию): сорбат на сорбенте удерживается за счет химических связей;

III. В зависимости от того, насколько глубоко проникают частицы сорбата в сорбент различают:

- **адсорбцию**, если происходит концентрирование сорбата (адсорбата) на поверхности сорбента (адсорбента);

- **абсорбцию**, если происходит поглощение сорбата (абсорбата) всем объемом сорбента (абсорбентом).



## Сорбция

### Адсорбция

Изменение концентрации  
компонента у поверхности  
раздела фаз

### Абсорбция

Увеличение концентрации  
компонента в объёме одной из фаз  
(пары  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2 / \text{Pt}$ )

Абсорбция и адсорбция это две разновидности процесса сорбции, то есть поглощения газов, если мы говорим о газоочистных процессах. Разница заключается в том, что в первом случае вредные вещества поглощаются жидкостями, то есть **абсорбентами**, а во втором случае — твердым телом, то есть **адсорбентом**. Абсорбент или адсорбент выбирается в зависимости от того, какой именно компонент нужно извлечь.

# Абсорбция

**Абсорбция** - это химический или физический процесс впитывания одного вещества другим. При этом поглощаемое вещество полностью пропитывает поглощающее.

Возможно поглощение газа жидкостью, как в случае с углекислым газом и гидроксидом натрия, а также поглощение жидкости или газа твердым веществом, как при проникновении воды в гель. Процесс находит широкое промышленное применение, например, при очистке природного газа сероводород абсорбируется водным раствором этаноламина. Абсорбция известна во всех отраслях науки; в частности, в ядерной физике нейтроны, образовавшиеся при распаде, поглощаются такими элементами, как бор.

Часто в процессе абсорбции происходит:

- увеличение массы абсорбирующего материала,
- существенное увеличение его объема (набухание),
- изменение его физических характеристик – вплоть до агрегатного состояния.

## **Адсорбция на границе жидкий раствор-газ.**

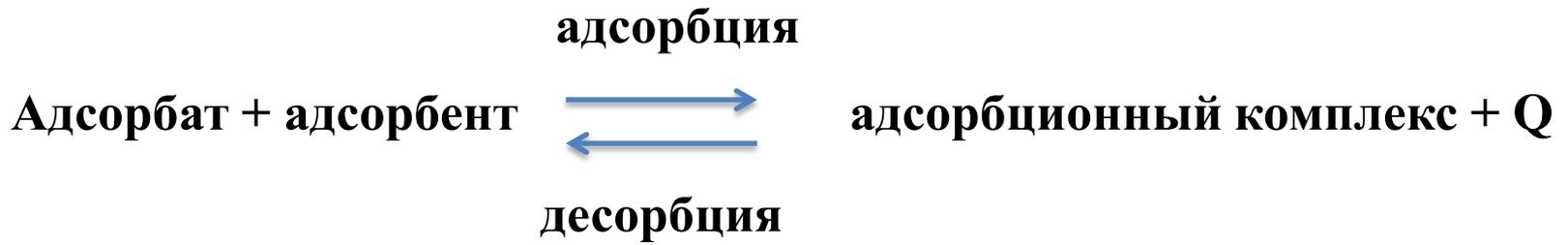
**Адсорбция** - самопроизвольное изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме фазы.

**Адсорбент** - фаза, на поверхности которой происходит адсорбция. **Вещество**, молекулы которого могут адсорбироваться — **адсорбтивом**, уже адсорбированное вещество - **адсорбатом**. Процесс, обратный адсорбции, называют **десорбцией**.

## Виды адсорбции

Физическая адсорбция	Химическая адсорбция (хемосорбция)
Обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса.	возникает в результате химической реакции между адсорбтивом и адсорбентом с образованием нового поверхностного соединения. $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$
Обратимость. Сорбция $\rightleftharpoons$ Десорбция. Десорбция обусловлена тепловым движением. Например, при адсорбции уксусной кислоты на угле на поверхности возникает адсорбционный комплекс: $C + CH_3COOH \rightleftharpoons C \cdot CH_3COOH$ адсорбент адсорбтив комплекс При десорбции комплекс разрушается и адсорбтив выделяется в химически неизменном виде.	Необратимость. При десорбции с поверхности уходит поверхностное соединение. Десорбция обусловлена какими-то внешними воздействиями. Например, адсорбция кислорода на угле: $C + O_2 \rightarrow C \cdot CO_2$ . адсорбент адсорбтив комплекс При нагревании происходит десорбция: $C \cdot CO_2 \rightarrow C + CO_2$ адсорбционный комплекс новое химическое соединение
Малая специфичность. На полярных адсорбентах адсорбируются полярные вещества, на неполярных — неполярные.	Специфичность. Адсорбция происходит, только если возможна химическая реакция.
Незначительная теплота адсорбции (теплота, которая выделяется при адсорбции). Она составляет всего 8-40 кДж/моль, т. е. соизмерима с теплотой конденсации.	Высокая теплота адсорбции, которая может достигать 800-1000 кДж/моль, т. е. сопоставима с тепловыми эффектами химических реакций.
С повышением температуры адсорбция уменьшается: $\frac{d\Gamma}{dT} < 0$ , так как увеличивается скорость десорбции.	Повышение температуры приводит к увеличению хемосорбции, так как увеличивается скорость химического взаимодействия.

**Физическая адсорбция** – процесс всегда экзотермический. Теплота, выделяющаяся в процессе адсорбции, называется **теплотой адсорбции**



При **химической адсорбции** между молекулами адсорбата и адсорбента образуется прочная химическая связь. Поэтому в отличие от физической адсорбции хемосорбция необратима.

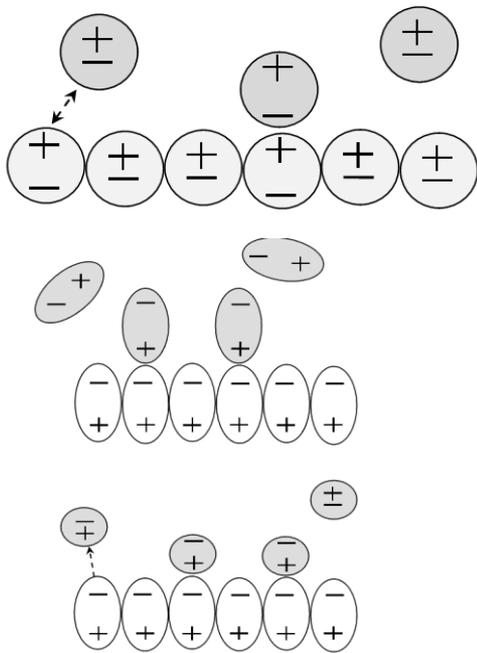
**Химическая адсорбция**, подобно химическим реакциям, может быть как экзотермической, так и эндотермической

# Адсорбция из газов на твердом адсорбенте

В зависимости от природы адсорбционных сил, адсорбция может быть физической и химической.

При **физической адсорбции** взаимодействие адсорбента и адсорбата осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей. Эти адсорбционные силы обеспечивают притяжение атомов (молекул).

Силы Ван-дер-Ваальса включают три вида взаимодействия



## **Дисперсионное взаимодействие**

между молекулами, которые не обладают постоянным дипольным моментом, обусловленное наличием у них внешних слабосвязанных электронов. Мгновенный диполь этой молекулы индуцирует дипольный момент в соседней.

**Диполь-дипольное взаимодействие** (действие сил Кeesома) называется ориентационным эффектом – взаимодействие двухдиполей.

**Индукционное взаимодействие** (индукционные силы Дебая) возникает между полярной и неполярной молекулами. Оно обусловлено наведением (индукцией) в адсорбированных неполярных молекулах дипольных моментов под влиянием зарядов поверхности в частицах адсорбента.

## Виды адсорбции

В зависимости от **агрегатного состояния** адсорбента и адсорбтива различают следующие виды адсорбции:

- Адсорбция на границе жидкость / газ (воздух);
- Адсорбция на твердом адсорбенте: а) газов; б) жидкостей

Адсорбция на границе раздела жидкость – газ и адсорбции на гладких поверхностях величину адсорбции ( $\Gamma$ ) определяют относительно единицы площади границы раздела фаз:

$$\Gamma = \frac{n}{S}, \text{ моль} / \text{м}^2$$

где  $n$  – количество адсорбтива;  $S$  – площадь адсорбента.

Для твердого и особенно пористого порошкообразного адсорбента, имеющего значительную поверхность раздела фаз, адсорбцию выражают по отношению к единице массы адсорбента ( $\tau$ )

$$\Gamma = \frac{n}{m}, \text{ моль} / \text{кг}$$

# Адсорбция газов твёрдыми адсорбентами

На поверхности твердых тел при их контакте с газом или паром происходит положительная адсорбция, т. е. в условиях равновесия концентрация газа на поверхности выше, чем в объеме системы.

## Особенности адсорбции газа на твёрдом адсорбенте



1. Поверхность твердого тела, в отличие от поверхности жидкости, имеет сложный, неоднородный характер.
2. Адсорбция происходит не на всей поверхности, а лишь на активных центрах.
3. Адсорбция кинетически обратима — наряду с адсорбцией газа происходит его десорбция.

Величина адсорбции газа на твердом адсорбенте зависит от

- температуры;
- давления газа в поверхностном слое;
- природы твердого тела;
- природы газа.

# Адсорбция на границе жидкий раствор-газ.

## Уравнение Гиббса

Исходя из второго закона термодинамики американский ученый Дж. Гиббс в 1876г. вывел важное уравнение, связывающее величину адсорбции со способностью растворенного вещества изменять поверхностное натяжение раствора

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC_i}$$

где  $\Gamma_i$  — избыточная адсорбция  $i$ -го компонента – это избыток  $i$ -того компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объёме фазы, приходящийся на единицу площади поверхности;  $C_i$  – его молярная концентрация в растворе,  $T$  — температура, при которой происходит адсорбция,  $R$  – газовая постоянная,  $d\sigma/dC$  – изменение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации на  $dC_i$ , т.е. поверхностная активность.

Если  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ , то  $\Gamma_i > 0$ , т. е. наблюдается положительная избыточная адсорбция,

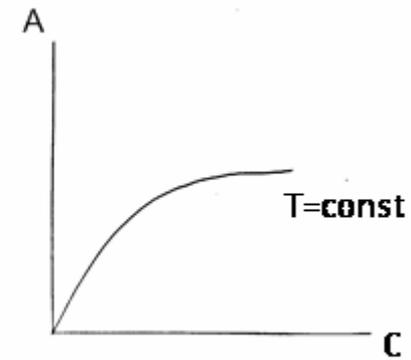
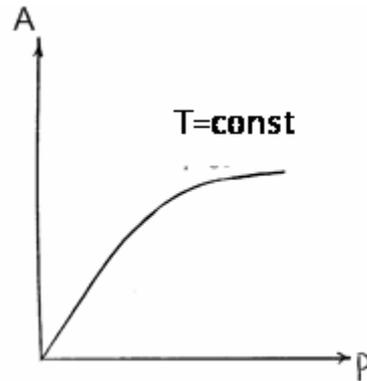
т.е.  $i$ -тое вещество, понижающее  $\sigma$ , концентрируется на поверхности раствора;

если  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ , то  $\Gamma_i < 0$ , т. е. наблюдается отрицательная избыточная адсорбция

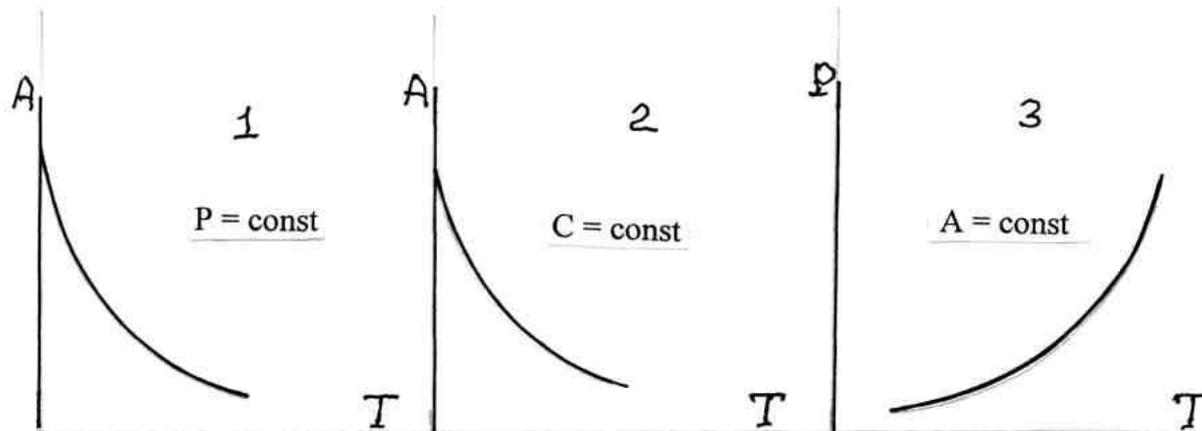
–  $i$ -е вещество уходит с поверхности в объём раствора.

# Графическая характеристика адсорбции

**Изотерма адсорбции**  
 $A = f(P), A = f(C)$

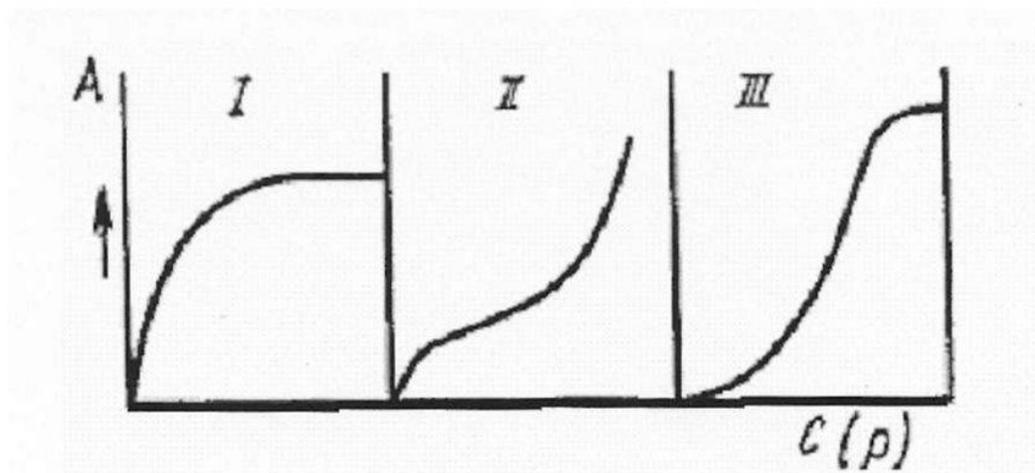


**Изобара (1), изопикна (2), изостера (3) адсорбции**



# Графическая характеристика адсорбции

Изотермы адсорбции: I - изотерма мономолекулярной адсорбции и хемосорбции;  
II - изотерма полимолекулярной адсорбции;  
III - изотерма капиллярной конденсации



## изотерма адсорбции

**изотерма адсорбции** - зависимость количества адсорбированного вещества от равновесного давления  $a=f(p)$  при  $T=\text{const}$

Изотермы имеют три участка

**I** – при малых давлениях адсорбция практически пропорциональна давлению (когда поверхность адсорбента практически свободна).

Величина адсорбции при малых давлениях газа прямо пропорциональна давлению (закон Генри).  $a = k \cdot p$  (k – постоянная Генри)

Промежуточный криволинейный участок кривой **II** соответствует частичному заполнению поверхности и описывается с помощью эмпирического уравнения Фрейндлиха:

$$a = \beta \cdot p^{1/n}$$

где  $\beta$  и  $1/n$  – эмпирические константы, зависящие от природы газа и температуры и не зависящие от равновесного давления газа в системе.

Горизонтальный участок **III** показывает, что при больших давлениях  $a$  практически не зависит от  $P$ . Это связано с тем, что поверхность уже насыщена адсорбтивом.

# Практическое применение адсорбции газов



Адсорбция газов на твердых адсорбентах применяется для

- извлечения отдельных компонентов из газовых смесей и для полного разделения смесей;
- поглощения отравляющих газов;
- улавливания различных промышленных выбросов, очистки воздуха от агрессивных газов;
- осушки газов в различных целях: повышения теплотворной способности природного газа, предотвращения образования ледяных «пробок» в трубопроводах, обеспечения сухой атмосферы в производствах и т. д;
- осуществления разнообразных гетерогенных реакций на границах раздела фаз.



## Адсорбция из растворов

**Классификация** адсорбции из жидких растворов на твердых адсорбентах в зависимости от природы адсорбтива: -

- молекулярная адсорбция;
- ионная адсорбция;
- адсорбция коллоидных частиц.

**Молекулярная адсорбция** — адсорбция из растворов неэлектролитов или слабых электролитов, при которой одновременно с растворенным веществом адсорбируются молекулы растворителя.

### **Закономерности молекулярной адсорбции**

1. молекулы адсорбтива и молекулы растворителя являются конкурентами при адсорбции
2. адсорбция на твердом адсорбенте идет лучше из водных растворов и хуже из органических растворов;
3. правило Шилова: чем лучше растворитель растворяет вещество, тем хуже вещество адсорбируется из раствора
4. на адсорбцию влияют его полярность и пористость.
5. Неполярные твердые тела лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы и наоборот.
6. Чем лучше вещество адсорбируется в чистом виде, тем лучше оно адсорбируется из смеси

# Ионная адсорбция

**Ионная адсорбция** — адсорбция ионов из растворов сильных электролитов

## Факторы, влияющие на ионную адсорбцию:

1. Химическая природа адсорбента

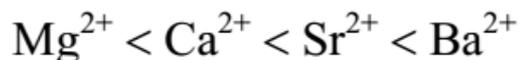
Чем более полярным является адсорбент, тем лучше он адсорбирует ионы из водных растворов.

2. Химическая природа ионов

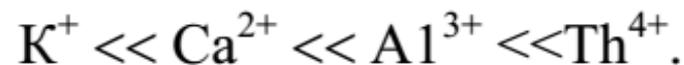
На адсорбцию ионов большое влияние оказывает величина радиуса и заряд иона.

Чем больше радиус иона, тем лучше он адсорбируется.

## лиотропные ряды или ряды Гофмейстера



адсорбционная способность возрастает

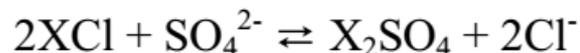
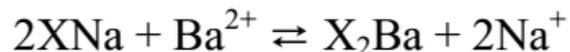
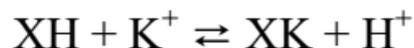


усиление адсорбции

# Ионообменная адсорбция

**Ионообменная адсорбция** — это процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора.

английские ученые Томпсон и Уэем, изучая способность почв к поглощению удобрений и их вымыванию дождем, обнаружили обмен ионами между почвой и водными растворами солей.



где X - силовые (вакантные) точки на поверхности адсорбента, на которых ионы удерживаются действием силового поля.

Ионообменная адсорбция в которой принимают участие ионы водорода сопровождается изменением реакции раствора, а в согласии с первым уравнением реакции раствор будет подкисляться.

## Ионообменная адсорбция

Вещества, проявляющие способность к ионному обмену, называются **ионитами**.

адсорбенты, поверхность которых заряжена отрицательно, адсорбируют катионы и их называют **катионными ионитами**, или **катионитами**.

иониты с положительно заряженной поверхностью способны адсорбировать из раствора анионы и их называют **анионными ионитами** или **анионитами**.



Константин  
Козтанович.Гедройц  
1872-1932

Процессы ионного обмена первоначально были хорошо изучены для почв (К. К.Гедройц ).

**Почвенный поглощающий комплекс** — это смесь нерастворимых в воде сложных алюмосиликатных, органоминеральных и органических веществ переменного состава, обладающих кислыми свойствами.

# Ионообменная адсорбция

Вещества, проявляющие способность к ионному обмену, называются **ионитами**.



**природные неорганические иониты**, обменивающиеся катионами: кристаллические силикаты типа цеолитов: шабазит, глауконит и др.; к природным анионитам — некоторые минералы, например, апатит.



Первыми **синтетическими ионитами** были плавленные и гелеобразные пермутиты — алюмосиликаты, подобные природным цеолитам. Гелеобразные пермутиты сравнительно долго применяли для умягчения воды.

Широкое распространение получили иониты на основе органических смол — синтетические ионообменные смолы

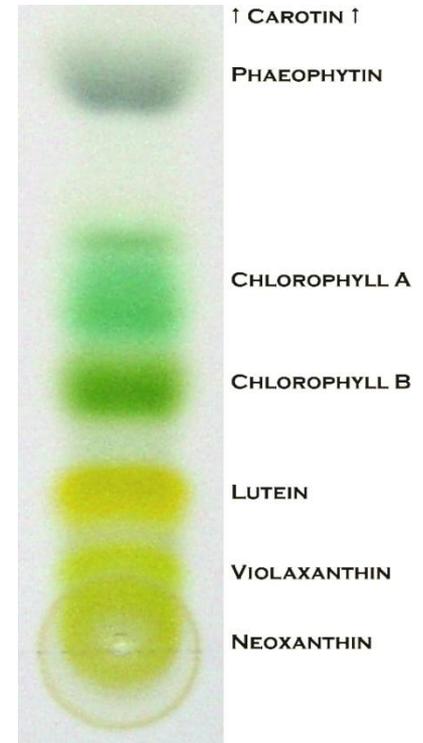
# хроматография.

**Хроматографический анализ** — это физико-химический метод разделения и анализа многокомпонентных смесей, который основан на распределении компонентов между двумя фазами - неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную.



Метод разработал М.С. Цвет в 1903 г. М.С. Цвет впервые разделил пигмент растительного листа на три части: хлорофилл, ксантофилл и каротин.

**Михаил Семёнович  
Цвет  
1872- 1919**



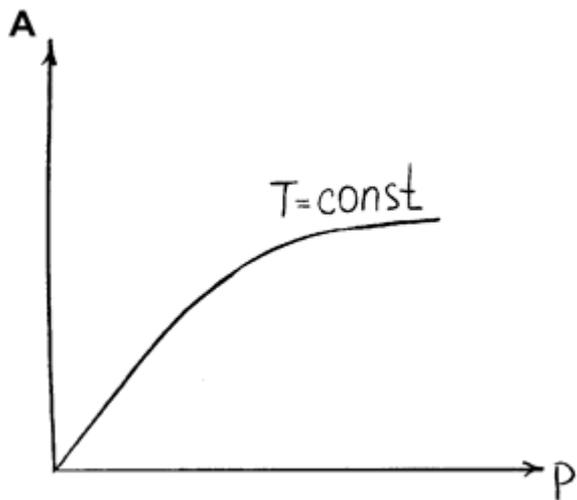
# Хроматография.

**Хроматографический анализ** — это физико-химический метод разделения и анализа многокомпонентных смесей, который основан на распределении компонентов между двумя фазами - неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную.

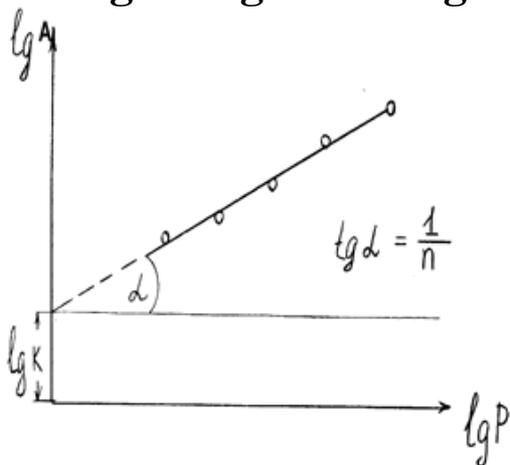
Разделение компонентов смеси может происходить по различным признакам: по адсорбционной способности, растворимости, по способности к ионному обмену.

Сущность метода заключается в следующем. Раствор, содержащий несколько веществ, пропускают через слой адсорбента достаточной толщины. Отдельные вещества в растворе обладают различной адсорбируемостью и поэтому располагаются в разных частях адсорбционного слоя. Вещества, обладающие наилучшей адсорбируемостью на данном адсорбенте, задерживаются в верхней части слоя, вещества с меньшей адсорбируемостью опускаются ниже и т.д.

# Эмпирическое уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха



$$\lg A = \lg K + \frac{1}{n} \lg P$$



Графически изотерма адсорбции напоминает параболу

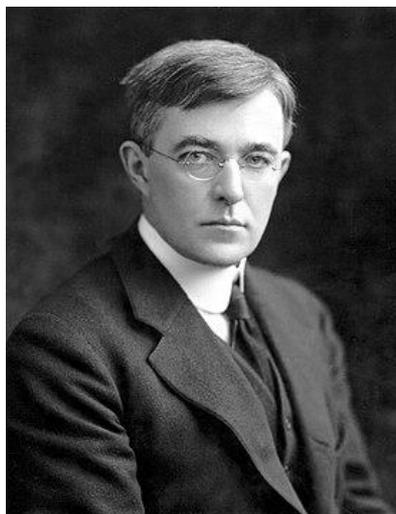
$$A = kP^{\frac{1}{n}},$$

где  $A$  – адсорбция (моль/г);  
 $P$  – равновесное давление адсорбата;  
 $k$ ,  $1/n$  – константы.

уравнение Фрейндлиха описывает лишь часть изотермы адсорбции, область средних давлений (или концентраций). В области низких и высоких давлений (или концентраций) это уравнение неприменимо.

# Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (Ж-Ж, Ж-Г, Т-Г, Т-Ж)

Первое теоретическое уравнение изотермы адсорбции было предложено И. Ленгмюром в 1914 г.



**Ирвинг Ленгмюр  
1881-1957**

## **допущения**

- молекулы адсорбата не перемещаются по поверхности, а локализованы на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует лишь с одной молекулой газа; в результате образуется мономолекулярный слой;
- - адсорбционные центры энергетически эквивалентны – адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах.

## Допущения

- 1) адсорбция происходит под действием сил, близких по своей природе к химическим;
- 2) адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а лишь на отдельных участках – активных центрах (это углы и ребра кристаллов, впадины и выступы на поверхности, дефекты кристаллической решетки );
- 3) активный центр способен адсорбировать только одну молекулу;
- 4) адсорбированная молекула может переходить в газовую фазу, а ее место может занять другая молекула адсорбата;
- 5) молекулы газа на поверхности адсорбента не взаимодействуют друг с другом.

Если общее число активных центров адсорбента принять равным единице, а через  $\Theta$  обозначить долю занятых активных центров, то  $(1 - \Theta)$  – доля свободных активных центров.

За единицу времени число адсорбированных молекул  **$n$**  пропорционально давлению адсорбата  **$P$**  и доле свободных активных центров  **$(1 - \Theta)$** :

$$n_{\text{ад}} = k_1 (1 - \Theta) P$$

Число молекул, переходящих с поверхности в газовую фазу в единицу времени (число десорбирующихся молекул), пропорционально числу занятых активных центров:  $n_{\text{дес}} = k_2 \Theta$

При установившемся равновесии

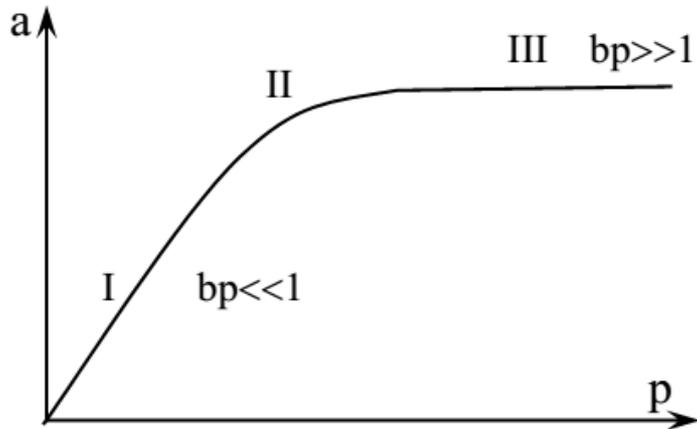
$$n_{\text{дес}} = n_{\text{ад}} \text{ или } k_1(1 - \Theta) P = k_2 \Theta \quad \Theta = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P} = \frac{(k_1/k_2)P}{1 + (k_1/k_2)P} = \frac{bP}{1 + bP}, \quad \Theta = \frac{A}{A_\infty}$$

где  $A$  – величина адсорбция при доле занятых активных центров  $\Theta$ ;

$A_\infty$  – предельная адсорбция при  $\Theta = 1$  (когда все активные центры адсорбента заняты молекулами адсорбата).

$$\Theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{bP}{1 + bP} \quad A = A_\infty \frac{bP}{1 + bP}$$

# Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1915)



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

В области низких давлений  $bP \ll 1$ ,

$$A = A_{\infty} b P.$$

В области высоких давлений  $bP \gg 1$ ,

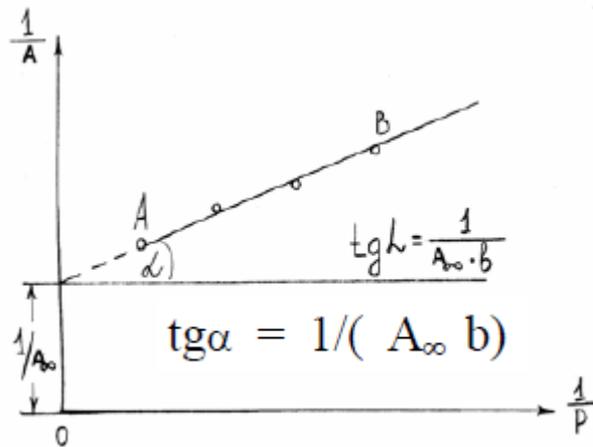
$$A = A_{\infty} = k \cdot P^0$$

В области

средних давлений адсорбция пропорциональна давлению в дробной степени

$$P^{1/n}$$

## Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1915)



$$A = A_{\infty} \frac{bP}{1 + bP} \quad \frac{1}{A} = \frac{(1 + bP)}{A_{\infty} bP}$$

Тогда:  $1/A = 1/A_{\infty} + [1/A_{\infty} b](1/P)$

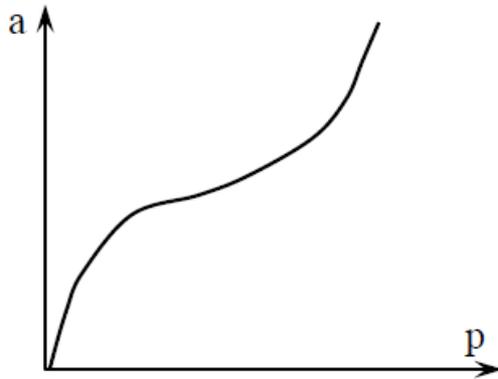
Полученное уравнение – прямая линия в координатах  $1/A = f(1/P)$ .

*Удельная поверхность – это поверхность 1г адсорбента:*

$$S_{\text{уд}} = A_{\infty} N_A S_0 ,$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $S_0$  – площадь одной молекулы адсорбата на поверхности адсорбента (справочная величина).

# Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1015)



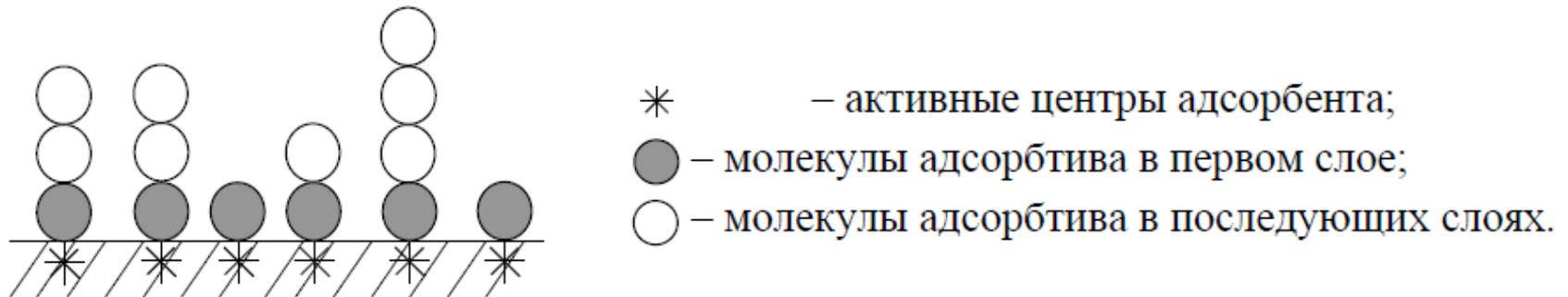
адсорбция  $\text{CCl}_4$  на силикагеле

В реальных случаях адсорбции допущения Ленгмюра не выполняются вполне строго: поверхность твёрдого тела не вполне однородна энергетически и взаимодействие адсорбированных молекул всегда имеет место.

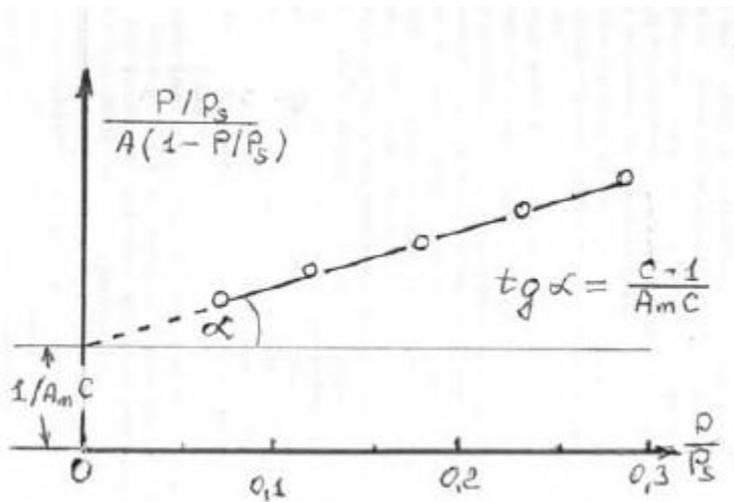
связывание адсорбтива с адсорбентом после образования молекулярного слоя не прекращается.

# Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Брунауэр, Эммет и Теллер (1935–40) разработали теорию применительно к адсорбции паров



1. Адсорбция многослойна, т.к. вызывается физическими силами. Молекулы из газовой фазы могут адсорбироваться поверх уже адсорбированных молекул. Первый слой адсорбата удерживается в результате межмолекулярного адгезионного взаимодействия разнородных молекул, второй и последующие слои – путем обычной конденсации пара (газа)
2. Когезионное взаимодействие между молекулами адсорбата отсутствует
3. Процесс адсорбции находится в динамическом равновесии с процессом десорбции



где  $A_m$  – ёмкость монослоя (моль/г)

$C$  – константа,  $C = K \exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right)$

$K$  – константа,

$Q_1 - Q_L$  – чистая теплота адсорбции.

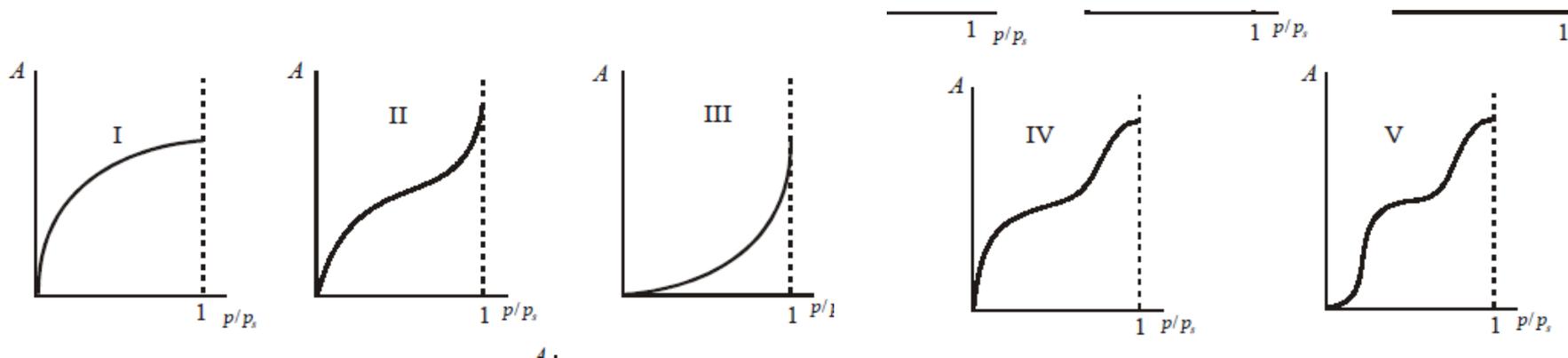
$$\frac{P/P_s}{A(1 - P/P_s)} = \frac{1}{A_m C} + \frac{C-1}{A_m C} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Из этих значений можно найти величину  $A_m$ , а зная ее рассчитать по уравнению  удельную поверхность адсорбента. Стандартной методикой для определения удельной поверхности адсорбентов принято считать измерение изотермы адсорбции азота при 77 К. В этом случае  $w_0 = 0.162 \text{ нм}^2$ .

Площадь занимаемую одной молекулой на поверхности адсорбента  $S_0$

$$S_0 = 1.091 \left( \frac{M}{\rho \cdot N_A} \right)^{\frac{2}{3}} 10^{16} \text{ \AA}^2$$

# Основные типы изотерм адсорбции



Изотермы типа I отражают мономолекулярную адсорбцию. Изотермы типа II и III обычно связывают с образованием при адсорбции многих слоев, то есть, с полимолекулярной адсорбцией. Причем, в случае (II) взаимодействие адсорбент - адсорбат сильнее взаимодействия адсорбат - адсорбат, а в случае (III) - наоборот. Изотермы типа IV и V отличаются тем, что для них характерна конечная адсорбция при приближении давления пара к давлению насыщения  $p_s$ . Изотермы типа II и III характерны для адсорбции на непористом адсорбенте, а типа IV и V - на пористом твердом теле. Все пять типов изотерм адсорбции описываются теорией полимолекулярной адсорбции "БЭТ", названной так по начальным буквам фамилий ее авторов.