

Коллоидная химия

ФФХИ, 2019 г., 1 семестр

Лекция 6. Изотерма адсорбции. Связь изотермы, изопикны и изостеры адсорбции. Закон Генри. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ. Влияние природы адсорбента и адсорбата на адсорбцию.

Правило фаз Гиббса при адсорбции

Правило фаз Гиббса: $C = K - \Phi + 2$ (C – число связей (параметров), K – число компонентов, Φ – число фаз. 2 отвечает температуре и давлению (T и p)).

Адсорбция газа на твердой поверхности

газ

адсорбент

$K=2$ (газ, адсорбент)

$\Phi=2$

$$C = K - \Phi + 2 = 2$$

(температура, давление)

$$A = f(p, T)$$

Адсорбция из раствора

раствор

адсорбент

$K=3$ (растворенное вещество, растворитель, адсорбент)

$\Phi=2$

$p=\text{const}$ (считаем жидкость несжимаемой), поэтому

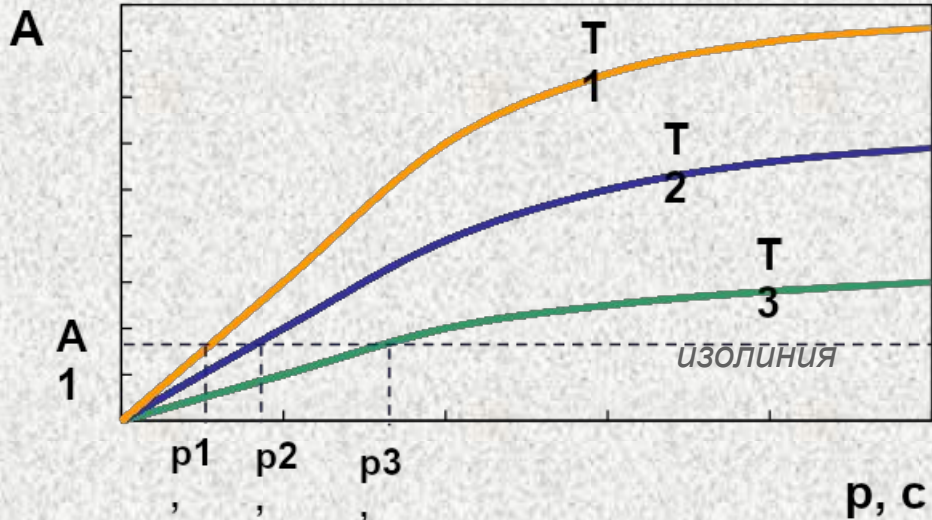
$$C = K - \Phi + 1 = 2$$

(температура, концентрация)

$$A = f(c, T)$$

Термодинамические параметры при адсорбции

$A = f(p, T)$
 $A = f(c, T)$



$T_1 < T_2 < T_3$ (с повышением температуры – десорбция)

$A = f(p)$ или $A = f(c)$ при $T = \text{const}$ – **изотерма адсорбции**
 $c = f(T)$ или $p = f(T)$ при $A = \text{const}$ – **изостера адсорбции**
 $A = f(T)$ при $p = \text{const}$ или $c = \text{const}$ – **изопикна адсорбции.**

Пусть $A = f(c, T)$. Тогда $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T dc + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c dT$. Пусть $A = \text{const}$, тогда $dA = 0$.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T dc = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c dT, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_A = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_A \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_c = -1$$

- **связь изотермы, изостеры и изопикны адсорбции**

Закон Генри

Допущения:

- 1) Поверхность адсорбента однородна;
- 2) Распределение адсорбата происходит в монослое;
- 3) Поверхностный слой рассматриваем как отдельную фазу.

$\mu = \mu_0 + RT \ln a$ - потенциал адсорбата в растворе

$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + RT \ln \bar{a}$ - потенциал адсорбата в поверхностном слое

В состоянии равновесия: $\mu = \bar{\mu}$

$$\mu_0 + RT \ln a = \bar{\mu}_0 + RT \ln \bar{a}$$

$$\frac{\bar{a}}{a} = \exp\left(-\frac{\bar{\mu}_0 - \mu_0}{RT}\right) = K_{\Gamma} \text{ - константа Генри}$$

$$\frac{\bar{a}}{a} = K_{\Gamma} \text{ - закон Генри}$$

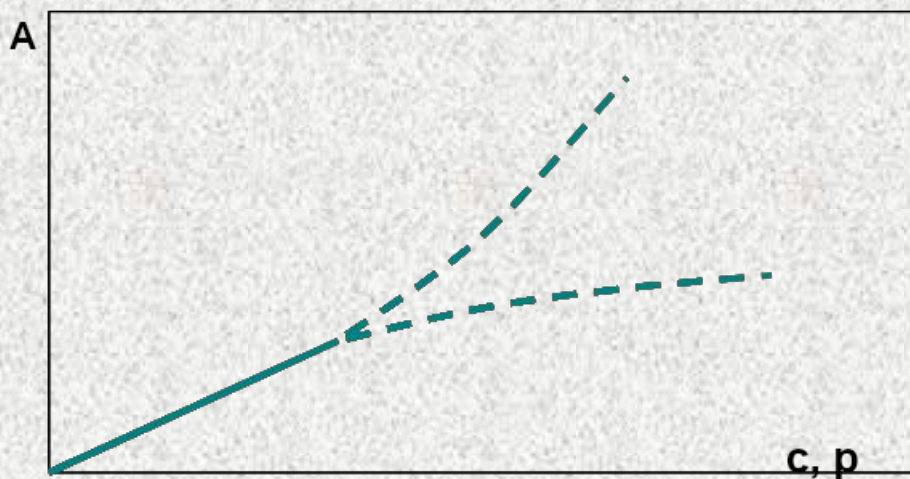
При $c \rightarrow 0$: $\bar{c} = K_{\Gamma}c$. Но $\bar{c} = A$, поэтому:

$$A = K_{\Gamma}c \text{ - только при малых концентрациях (для адсорбции из разбавленных растворов)!!!}$$

$$A = K_{\Gamma}p \text{ - для газов и паров}$$

Закон Генри

$$A = K_{\Gamma}c$$



При больших концентрациях (давлениях) активность существенно отличается от концентрации (давления) – возникают отклонения от линейной зависимости $A(c)$.

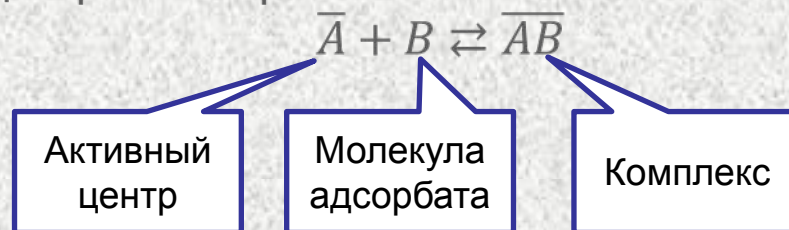
Если когезионное взаимодействие адсорбата больше, чем взаимодействие адсорбат – адсорбент – отрицательное отклонение, если меньше – положительное.

Мономолекулярная адсорбция по Ленгмюру

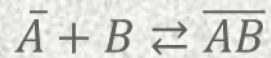
Проблема: отклонения от закона Генри

Модель Ленгмюра

- 1) Поверхность адсорбента содержит активные центры.
- 2) Поверхность адсорбента однородна и эквипотенциальна.
- 3) Число активных центров на поверхности адсорбента постоянно.
- 4) Адсорбированные молекулы на взаимодействуют между собой.
- 5) Процесс адсорбции рассматривается как квазихимическая реакция:



Мономолекулярная адсорбция по Ленгмюру



Обозначения: $\bar{c}_{AB} = A$ – адсорбция, $c_B = c$ – концентрация адсорбата в объеме, A_∞ – общее число активных центров, \bar{c}_A – текущая концентрация незанятых активных центров, $\bar{c}_A = A_\infty - A$.

Константа равновесия:

$$K_c = \frac{\bar{c}_{AB}}{\bar{c}_A c_B} = \frac{A}{(A_\infty - A)c}$$

$$A = A_\infty \frac{K_c c}{1 + K_c c} \quad \text{- уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра}$$

Для пара:

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

Степень заполнения поверхности: $\Theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{K_c c}{1 + K_c c}$

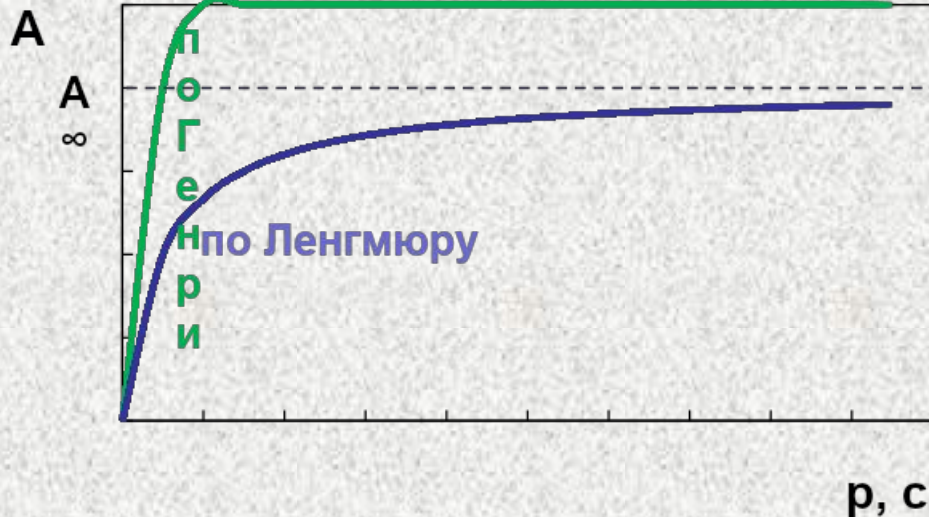
Мономолекулярная адсорбция по Ленгмюру

$$A = A_{\infty} \frac{K_c c}{1 + K_c c} \quad \text{- уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра}$$

Если c мало: $A \approx A_{\infty} K_c c$ – закон Генри!!!. Тогда:

$$K_{\Gamma} = A_{\infty} K_c \quad \text{- выражение для константы Генри}$$

При больших c : $A = A_{\infty}$ - сформирован монослой, все активные центры заняты

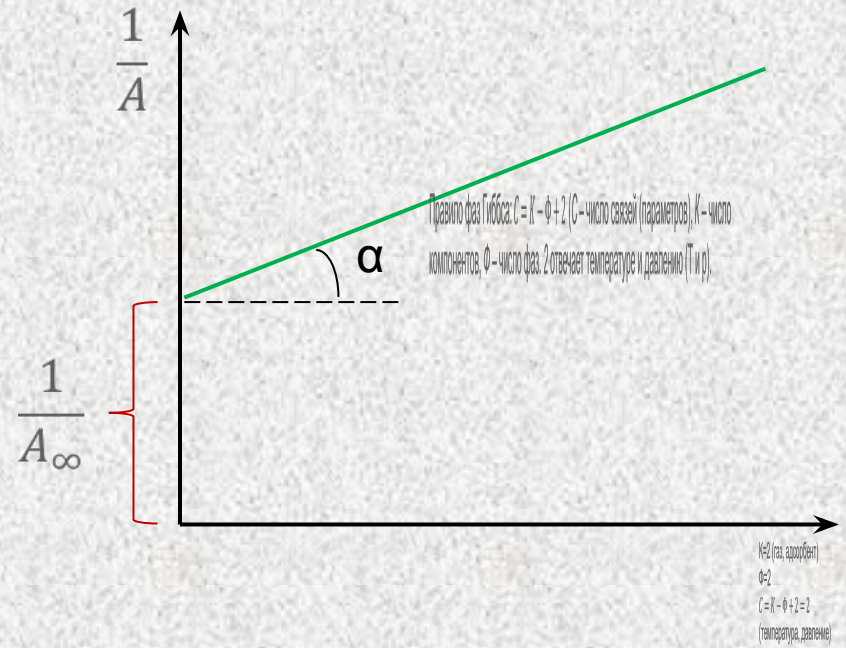


Мономолекулярная адсорбция по Ленгмюру

$$A = A_{\infty} \frac{K_c c}{1 + K_c c} \quad \text{- уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра}$$

Линейная форма уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K_c c}$$



Полимолекулярная адсорбция по БЭТ

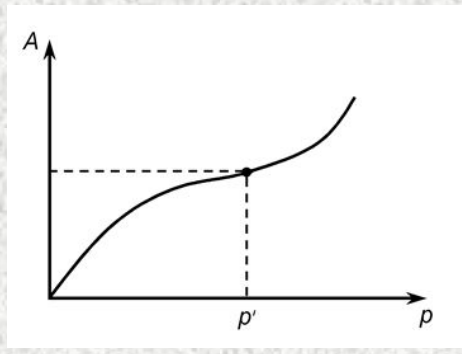
$K=3$ (растворенное вещество, растворитель, адсорбент)

$\Phi=2$

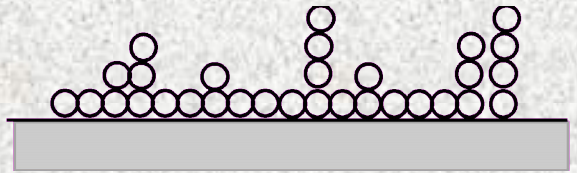
$v=\text{const}$ (считаем жидкость несжимаемой), поэтому

$$C = K - \Phi + 1 = 2$$

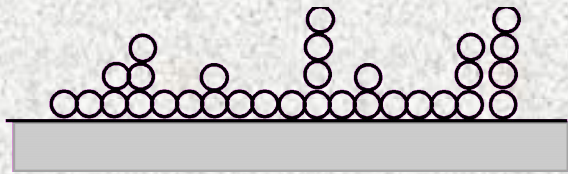
(температура, концентрация)



из теории Ленгмюра



Полимолекулярная адсорбция по БЭТ



Пусть A_0 – концентрация незанятых центров

И Т.Д.	И Т.Д.

$$A = f(c, T)$$

$A = f(p)$ или $A = f(c)$ при $T = \text{const}$ – изотерма адсорбции
 $c = f(T)$ или $p = f(T)$ при $A = \text{const}$ – изостера адсорбции
 $A = f(T)$ при $p = \text{const}$ или $c = \text{const}$ – изопикна адсорбции.
 Пусть $A = f(c, T)$. Тогда $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T dc + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c dT$. Пусть $A = \text{const}$, тогда $dA = 0$.
 $\left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T dc = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c dT$, $\left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_A = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_A \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_c = -1$$

$\mu = \mu_0 + RT \ln a$ - потенциал адсорбата в растворе
 $\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + RT \ln \bar{a}$ - потенциал адсорбата в поверхностном слое
 В состоянии равновесия: $\mu = \bar{\mu}$
 $\mu_0 + RT \ln a = \bar{\mu}_0 + RT \ln \bar{a}$
 $\frac{\bar{a}}{a} = \exp\left(-\frac{\bar{\mu}_0 - \mu_0}{RT}\right) = K_r$ - константа Генри

$$\frac{\bar{a}}{a} = K_r$$

Полимолекулярная адсорбция по БЭТ

При $c \rightarrow 0$: $\bar{c} = K_T c$. Но $\bar{c} = A$, поэтому:

$$A = K_T c$$

$$A = K_T p$$

$$A = K_T c$$

Общее число активных центров на поверхности сорбента (емкость монослоя) A_∞ :

$$A_\infty = [A_0] + [\overline{AB_1}] + [\overline{AB_2}] + [\overline{AB_3}] + \dots = [A_0] \left(1 + \underbrace{Cx + Cx^2 + Cx^3 + \dots}_{\text{Геометрическая прогрессия, знаменатель}} \right) \quad (1)$$

Геометрическая прогрессия, знаменатель

$$x = \frac{p}{p_s} \leq 1, \text{ сумма ряда } \frac{Cx}{1-x}$$

$$A_\infty = [A_0] \left(1 + \frac{Cx}{1-x} \right) = [A_0] \frac{1-x+Cx}{1-x}$$

$$A_0 = \frac{A_\infty(1-x)}{1-x+Cx} \quad (2)$$

Полимолекулярная адсорбция по БЭТ

Адсорбция:

$$A = \overline{[AB_1]} + 2\overline{[AB_2]} + 3\overline{[AB_3]} + \dots = C[A_0]x + 2C[A_0]x^2 + 3C[A_0]x^3 + \dots \\ = [A_0]x(C + 2Cx + 3Cx^2 + \dots)$$

Производная от ряда в выражении (1), сумма $\frac{C}{(1-x)^2}$

$$A = \frac{[A_0]Cx}{(1-x)^2}$$

Подставляем $[A_0]$ из (2):

$$A = \frac{A_\infty(1-x)Cx}{(1-x)^2(1-x+Cx)} = \frac{A_\infty Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} = \frac{A_\infty Cx}{(1-x)(1+(C-1)x)}$$

$$A = \frac{A_\infty C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + (C-1) \frac{p}{p_s}\right)}$$

- уравнение полимолекулярной адсорбции по БЭТ

Уравнение БЭТ в пределе при низких p переходит в уравнение Генри

Полимолекулярная адсорбция по БЭТ

$$A = \frac{A_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right)}$$

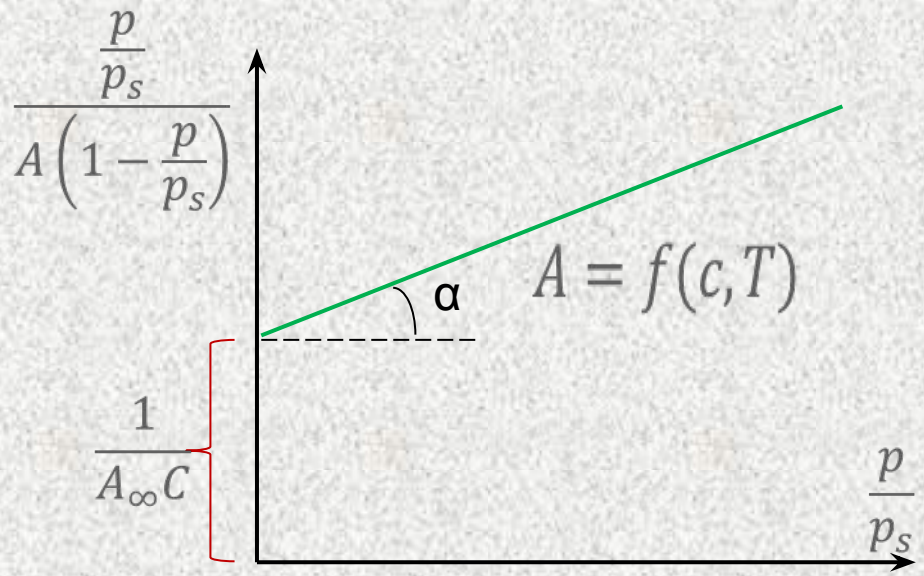
- уравнение полимолекулярной адсорбции по БЭТ

$$\frac{1}{A} = \frac{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right)}{A_{\infty} C \frac{p}{p_s}}$$

$$A = f(p, T)$$

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{(C - 1) \frac{p}{p_s}}{A_{\infty} C}$$

- линейная форма уравнения БЭТ



Определение удельной поверхности по БЭТ

$$S_{уд} = A_{\infty} N_A W_0$$

«посадочная площадка» молекулы. Для N₂
 $W_0 = 16,2 \text{ \AA}^2$

Энергетические параметры адсорбции

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{- уравнение изобары Вант-Гоффа. Пренебрегая зависимостью энтальпии от температуры:}$$

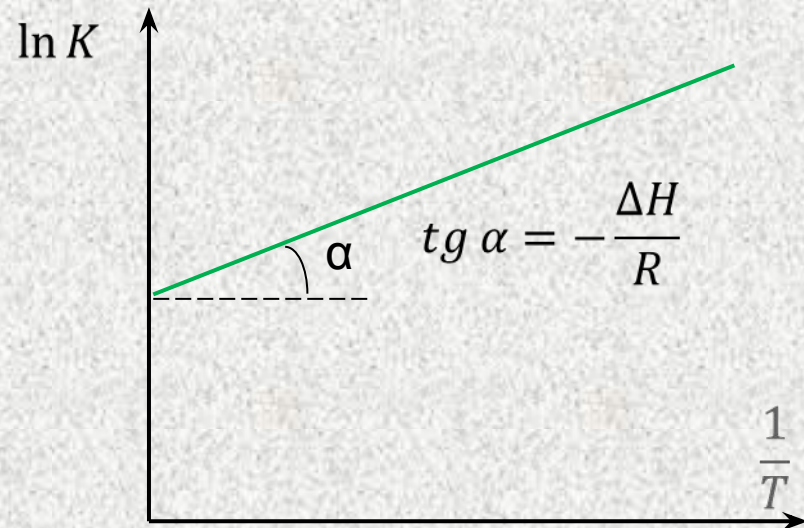
$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + B$$

Константа интегрирования

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

При физической адсорбции: $\Delta G < 0$ (самопроизвольный процесс), $\Delta S < 0$ (упорядочение, снижение термодинамической вероятности), значит $\Delta H < 0$

$$\Delta S = \frac{\Delta H + RT \ln K}{T}$$



Влияние природы адсорбента и адсорбата

Чем больше взаимодействие адсорбент – адсорбат, тем выше K , больше адсорбция.

Чем больше склонность адсорбента и адсорбата к образованию связей одной природы, тем выше адсорбция, «подобное адсорбируется на подобном».

Повышение молекулярной массы затрудняет десорбцию.

Чем больше когезионное взаимодействие между молекулами адсорбата, тем ниже адсорбция (кроме полимолекулярной адсорбции).

Хемосорбция часто необратима.

Хемосорбции часто предшествует физическая адсорбция.