

Поверхностные явления. Адсорбция

Очень краткое введение

Основные определения

Атомы (или молекулы), примыкающие к поверхности, ограничивающей конденсированную фазу, отличаются от расположенных в объеме той же фазы отсутствием части соседей и, соответственно, не полной скомпенсированностью межатомных или межмолекулярных связей.

Особое состояние таких атомов характеризуется величиной *избыточной поверхностной энергией*, которая проявляется во многих явлениях, называемых *поверхностными явлениями*.

Класс поверхностных явлений

К классу поверхностных явлений относятся:

- адсорбция и гетерогенный катализ;
- образование двойного электрического слоя;
- адгезия и когезия;
- смачивание и растекание;
- коррозия;
- фильтрация;
- флотация;
- многие важнейшие биологические процессы, например наше дыхание;
- моющее действие стиральных порошков и т.п.

Понятие адсорбции и адсорбционная терминология

Одной из важнейших особенностей поверхности раздела фаз, обусловленных наличием нескомпенсированного силового поля, является способность поглощать вещество из объема фаз, концентрировать его на поверхности. Это поглощение называется *адсорбция*.

Слово адсорбция образовано из латинского слова *sorbeo* – *поглощение* и приставки *ad* – т.е. *над* или *у*.

Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*.

Абсорбция – в отличие от адсорбции - это поглощение всем объемом фазы.

Еще несколько терминов

- *Адсорбентом* называют вещество, на котором происходит адсорбция;
- *Адсорбатом* называют уже адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объеме пор адсорбента;
- *Адсорбтивом* называют вещество, способное адсорбироваться, но еще не адсорбированное.

Допускается (когда различия между адсорбцией и абсорбцией малы или механизм поглощения не ясен) использование более общих терминов *сорбция, сорбент, сорбат, сорбтив*.

Два предельных случая адсорбции: адсорбцию химическую или *хемосорбцию* и физическую или *физадсорбцию*.

Общая характеристика межмолекулярного взаимодействия при физадсорбции

Адсорбированные молекулы взаимодействуют с молекулами или атомами поверхности и снижают как свободную поверхностную энергию Гиббса конденсированной фазы, так и суммарную энергию системы. Поэтому адсорбция – самопроизвольный процесс, происходящий с выделением тепла.

Взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента имеет ту же природу, что и взаимодействие молекул внутри одной фазы. Однако при адсорбции на границе раздела фаз существует асимметрия сил взаимодействия – взаимодействующие молекулы принадлежат разным фазам.

Адсорбционные силы

При физической адсорбции между молекулами действуют молекулярные ван-дер-ваальсовы силы. Они могут быть трех видов:

- дисперсионные,
- ориентационные,
- индукционные.

Адсорбция как функция 2-х переменных. Изотермы, изобары и изостеры адсорбции.

Адсорбцию выражают обычно в моль/г адсорбента либо моль/кв.м поверхности.

Будем рассматривать в основном адсорбцию газа на твердом адсорбенте.

Для равновесной системы адсорбат-адсорбент адсорбированное количество a является функцией двух переменных – равновесного давления P и температуры T :

$$a = f(P, T).$$

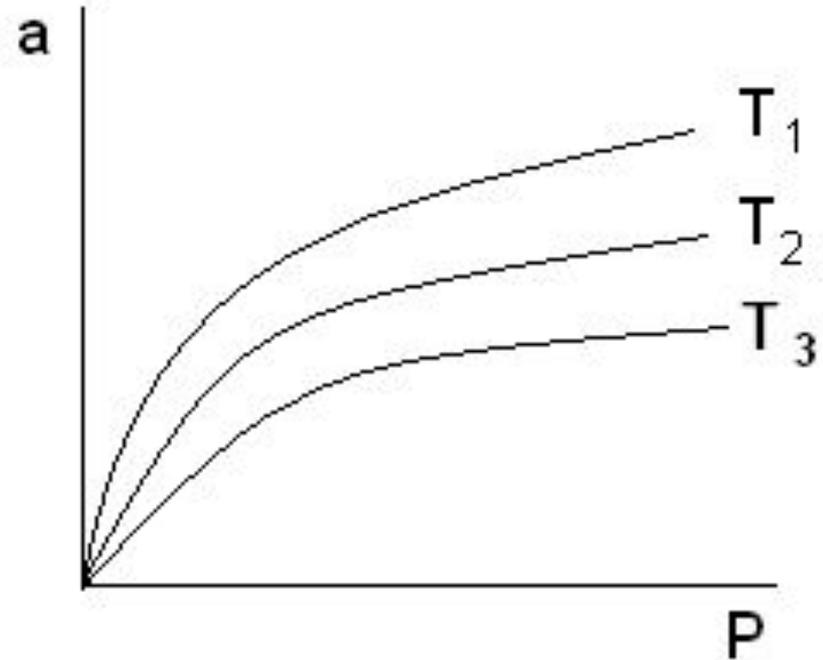
При изучении адсорбции одну из этих трех величин поддерживают постоянной и исследуют функциональную зависимость двух других:

$$a=f(P), T=const; a=\varphi(T), P=const; P=\psi(T), a=const.$$

Рисунки

Семейство изотерм
адсорбции

$$T_1 < T_2 < T_3$$

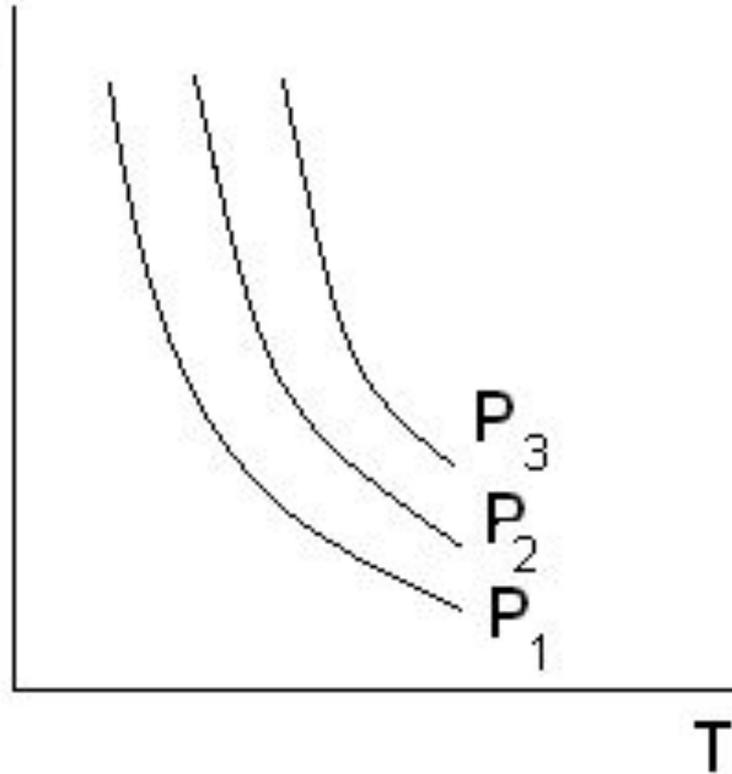


Рисунки

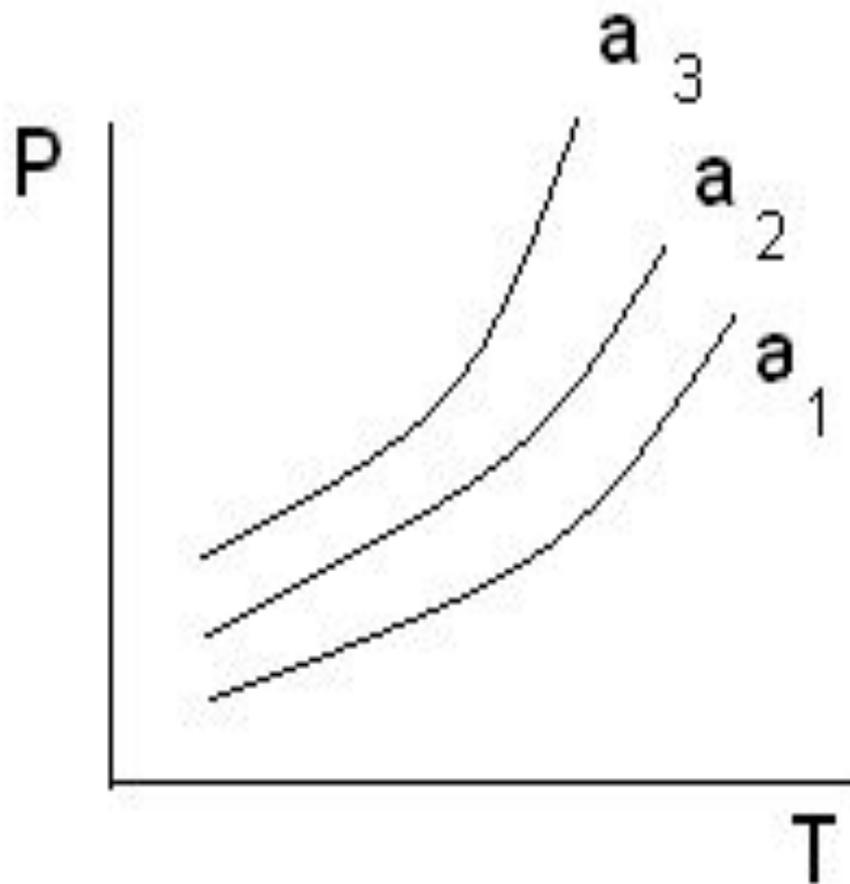
Семейство изобар адсорбции

$$P_1 < P_2 < P_3$$

а



Семейство изостер адсорбции



$$a_1 < a_2 < a_3$$

Уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра

Первое теоретическое уравнение изотермы адсорбции было предложено в 1914 г. Ирвингом Ленгмюром (Нобелевская премия 1932 г.). Это уравнение до сих пор не потеряло своего значения.

Теория Ленгмюра основана на трех основных положениях:

1. Адсорбция происходит на дискретных адсорбционных центрах, которые могут иметь различную природу.
2. При адсорбции соблюдается строгое стехиометрическое условие – на одном центре адсорбируется одна молекула.
3. Адсорбционные центры энергетически однородны и независимы, т.е. адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах.

Вывод уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра

На основе этих трех положений можно различными путями вывести уравнение ИА. Молекулы в газовой фазе находятся в состоянии теплового движения, поэтому они могут сталкиваться с адсорбционными центрами и адсорбироваться на них. Скорость этого процесса v_{ad} (т.е. число молекул, адсорбирующихся за единицу времени) равно

$$v_{ad} = k_{ad} p (a_m - a),$$

где k_{ad} – коэффициент пропорциональности, a_m – общее число центров, $(a_m - a)$ – число свободных центров при адсорбции, равной a , p – давление газа.

Скорость десорбции равна

$$v_{desorb} = k_{desorb} a,$$

где a – число адсорбированных молекул. При равновесии $v_{ad} = v_{desorb}$ или

Вывод уравнения Ленгмюра (продолжение)

$$k_{ad} p (a_m - a) = k_{desorb} a$$

Обозначим $k_{ad}/k_{desorb} = b$ и $a/a_m = \theta$, где θ – относительное заполнение поверхности. Отсюда получаем

$$a = (a_m bp)/(1+bp), \text{ или } \theta = bp/(1+bp) \quad (1).$$

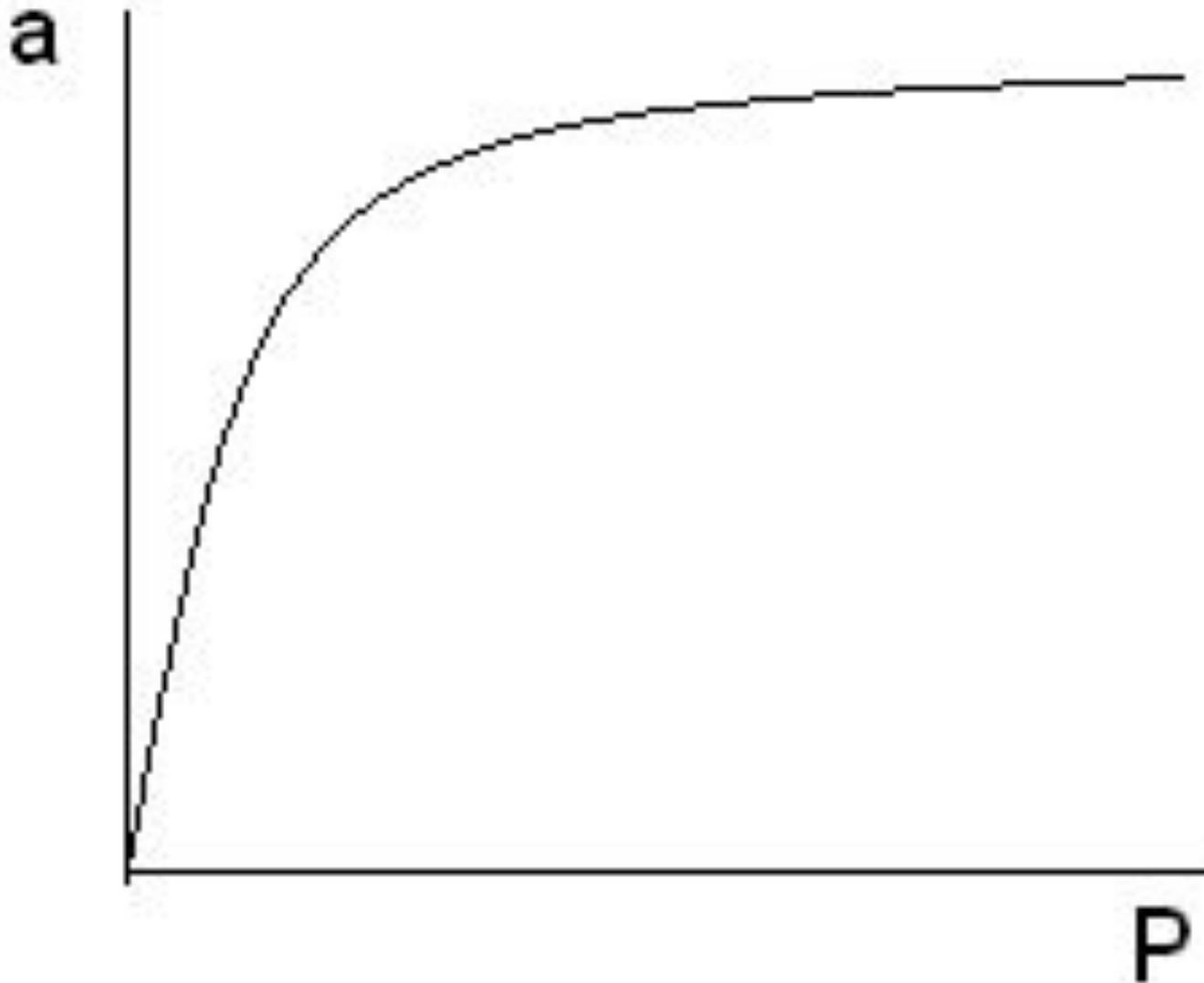
Это и есть уравнение Ленгмюра. Константа b называется адсорбционным коэффициентом или константой адсорбционного равновесия.

Константа равновесия связана со стандартным изменением энергии Гиббса $RT \ln u = -\Delta G^0$, а так как $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, то $\ln b = (\Delta S^0/R) - (\Delta H^0/RT)$ (2).

Следовательно,

$$b = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT} \quad (3).$$

График уравнения Ленгмюра



Термодинамика поверхностных избытков Гиббса. Уравнение адсорбции Гиббса.

Существуют два принципиально разных подхода в построении термодинамики поверхностных явлений:

- метод полного содержания,
- метод поверхностных избытков.

Первоначально метод Гиббса был разработан для поверхностей раздела п/ж и ж/ж. Он основан на сопоставлении реальной двухфазной системы с модельной, которая имеет тот же объем.

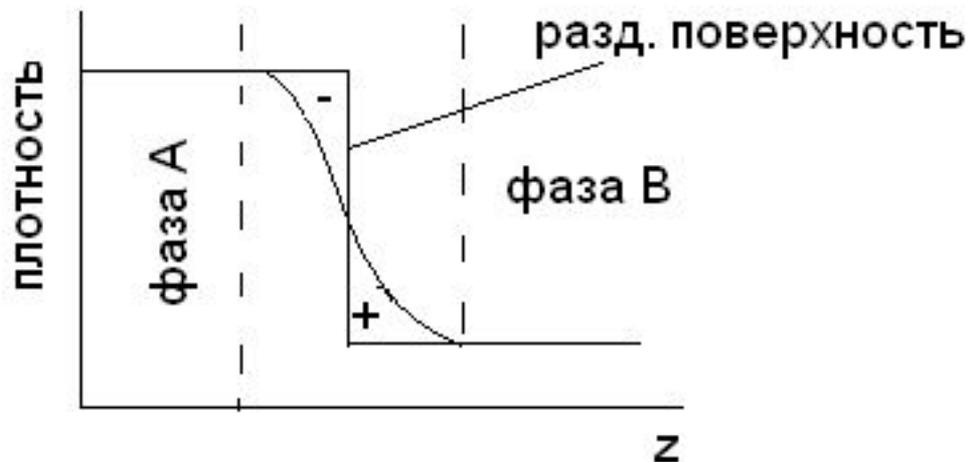
По Гиббсу адсорбцией данного компонента на границе раздела двух фаз называется разность между фактическим количеством этого компонента в системе и тем его количеством, которое было бы в системе, если бы

Адсорбция по Гиббсу (продолжение)

концентрации в обеих сосуществующих фазах были бы постоянны вплоть до некоторой геометрической поверхности, разделяющей их.

Эта разность может быть «+» или «-». Она обозначается символом Γ (прописная греческая буква «гамма»), имеет размерность моль/м² и называется *избыточной адсорбцией по Гиббсу*.

Схема расчета поверхностных избытков



Уравнение адсорбции Гиббса

Уравнение, устанавливающее связь между величиной поверхностного натяжения σ , концентрацией компонента c в одной из фаз, его адсорбцией Γ для системы, состоящей из двух компонентов 1 и 2 и двух фаз α и β имеет вид:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2, \text{ где } \mu_i \text{ — химический потенциал } i\text{-ого компонента.}$$

Так как положение разделяющей поверхности условно, то можно выбрать положение, при котором $\Gamma_1 = 0$. Тогда $d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2$ (4). Так как для компонента реального раствора $\mu = \mu_0(T) + RT \ln a$ (где a — активность), то $d\mu = RT d \ln a$. Подставляя это значение в (4), получим:

$$\Gamma = -(a/RT)(d\sigma/da) \quad (5).$$