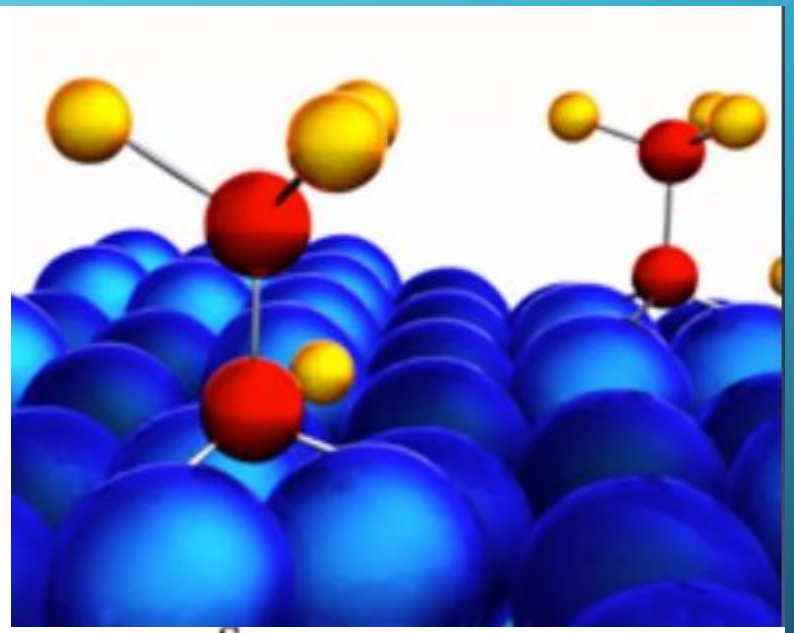
ХИМИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

АДСОРБЦИЯ

«Адсорбция»

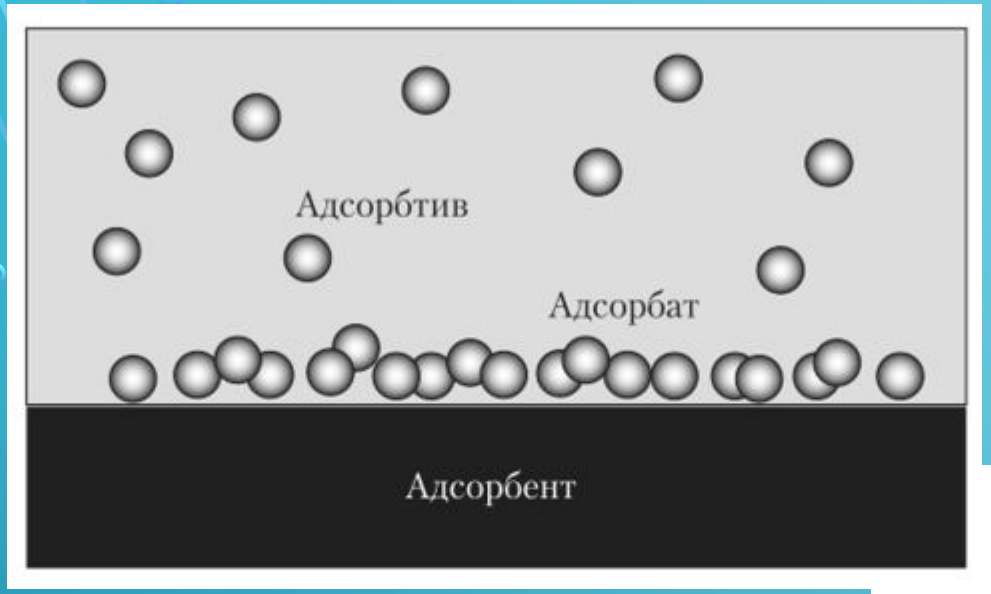
- **Адсорбция** (лат. *ad* — на, при; *sorbeo* — поглощаю) — это, в широком смысле, процесс изменения концентрации у поверхности раздела двух фаз, а в более узком и употребительном — это повышение концентрации одного вещества (газ, жидкость) у поверхности другого вещества (жидкость, твердое тело).

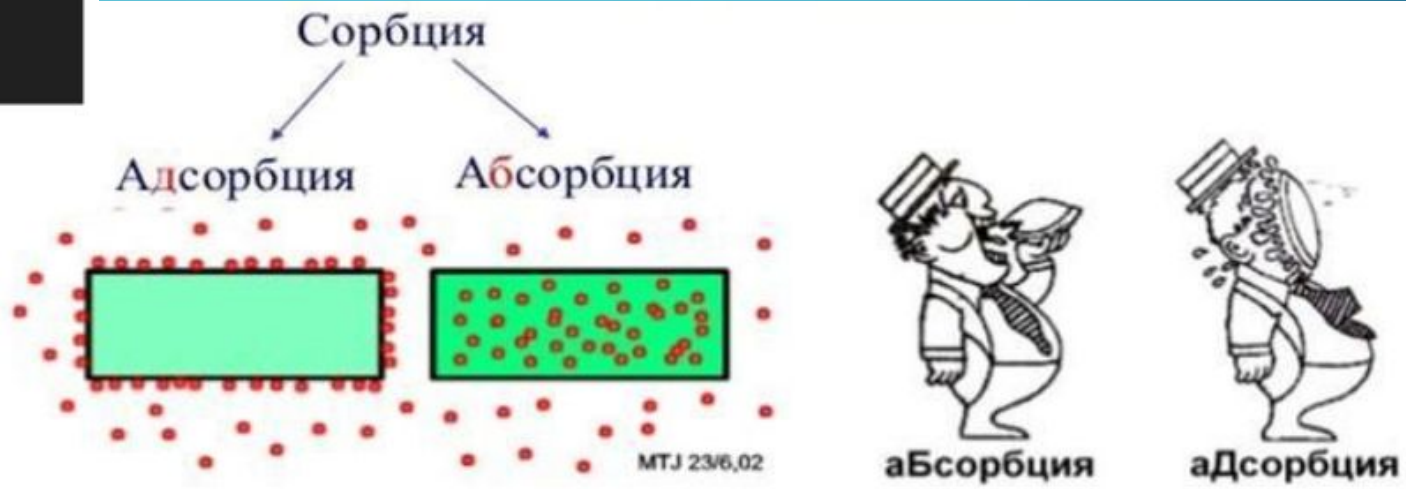


$$\alpha = \frac{\nu^s}{m}, \text{моль / кг}$$

$$\Gamma = \frac{\nu^s - \nu}{S}, \text{моль / дм}^2$$

$$\alpha = \frac{m^s}{m}, \text{кг / кг}$$

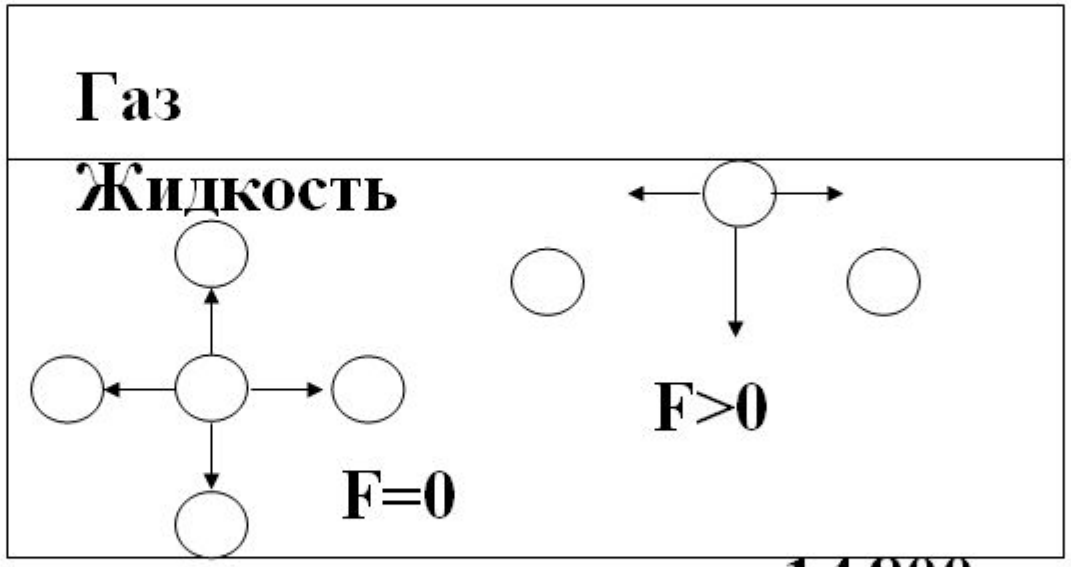




Сорбент (адсорбент, абсорбент) – поглощающее вещество

Сорбат (адсорбат, абсорбат) – вещество, которое поглотилось

Сорбтив (адсорбтив, абсорбтив) – вещество, которое поглощается



Внутреннее давление вода 14 800 атм.

Жидкость	σ (20⁰C)	Тв. тело	σ (20⁰C)
Ртуть	485	Алмаз	11400
Вода	73	CaF_2	2500
Бензол	28	PbF_2	900
Спирт	22	CaI_2	130

Чем сильнее взаимодействие, тем σ>!

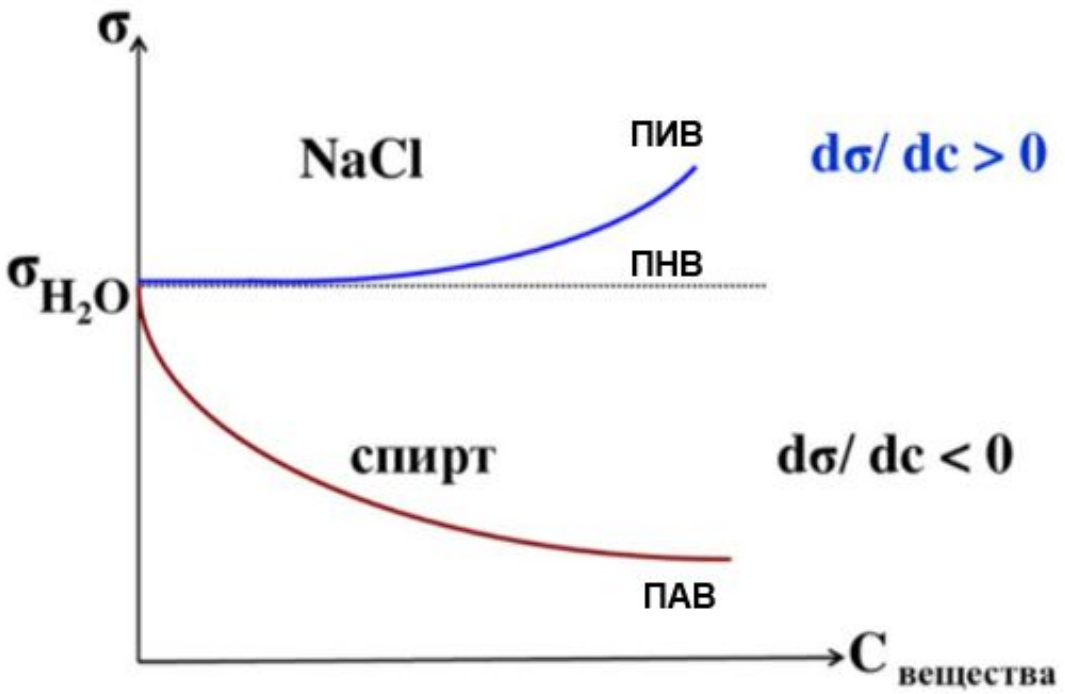
$$\sigma = -\frac{dA}{dS}, [Дж/м^2][Н/м]$$

$$P, T = const$$

$$-\delta A = dG$$

G - свободная энергия Гиббса

$$\sigma = \frac{dG}{dS}, dG = \sigma \cdot dS$$



Самопроизвольно dG<0

- **Укрупнение частиц (коагуляция, рост кристаллов)**
- **Сферическая форма**

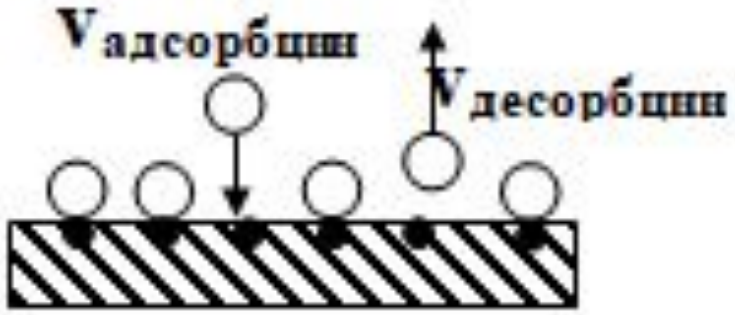
Если S=const, dS=0:

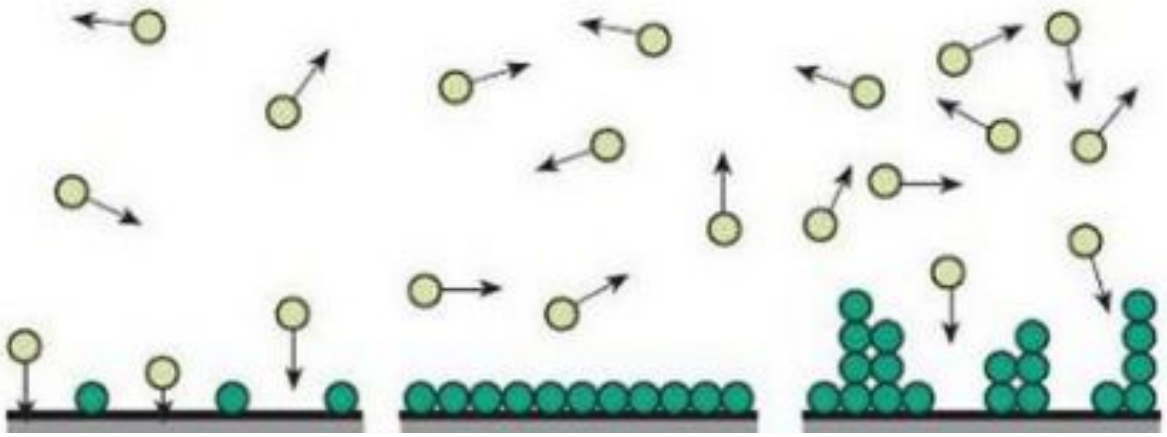
dσ<0 – адсорбция

Поверхность твердого тела

Твердыми телами могут адсорбироваться газы и пары, а также молекулы и ионы растворенных веществ и растворителей. Твердая поверхность неоднородна

- Активные центры – участки поверхности твердого тела, на которых наблюдается концентрация избыточной поверхностной энергии



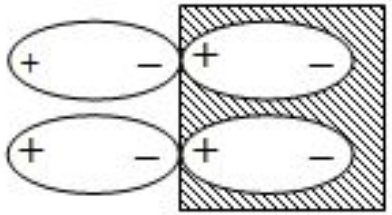


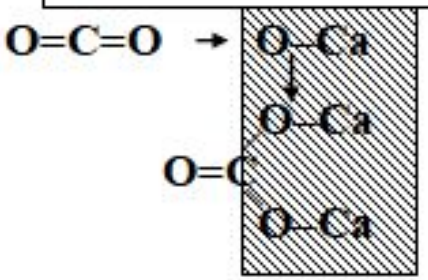
1. **Адсорбция на отдельных центрах**
2. **Центры эквивалентны**
3. **Адсорбция на отдельных центрах (закон Генри)**
4. **Мономолекулярный слой (уравнение Ленгмюра)**
5. **Полимолекулярная адсорбция (теория БЭТ)**
6. **Адсорб. молекулы не вз-ют**
7. **Адсорция Газ+А↔Комплекс**

Адсорбция:

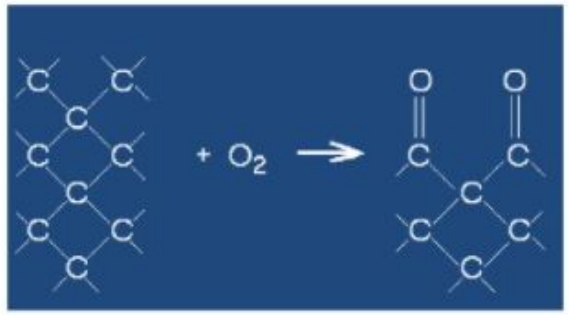
Физическая:
Межмолекулярное вз–ие.
1. Обратимая.
Сорбция↔Десорбция
2. Низкая специфичность. (полярность)
3. Малая теплота адсорбции (≈40 кДж/моль).
4.При ↑ Т, Г↓.

Химическая:
Химическая связь
1. Практически необратима.
$CaO+CO_2 \leftrightarrow CaCO_3$
2. Специфичная.
3. Большая теплота адсорбции (800-1000 кДж/моль).
4. При ↑ Т, Г ↑.



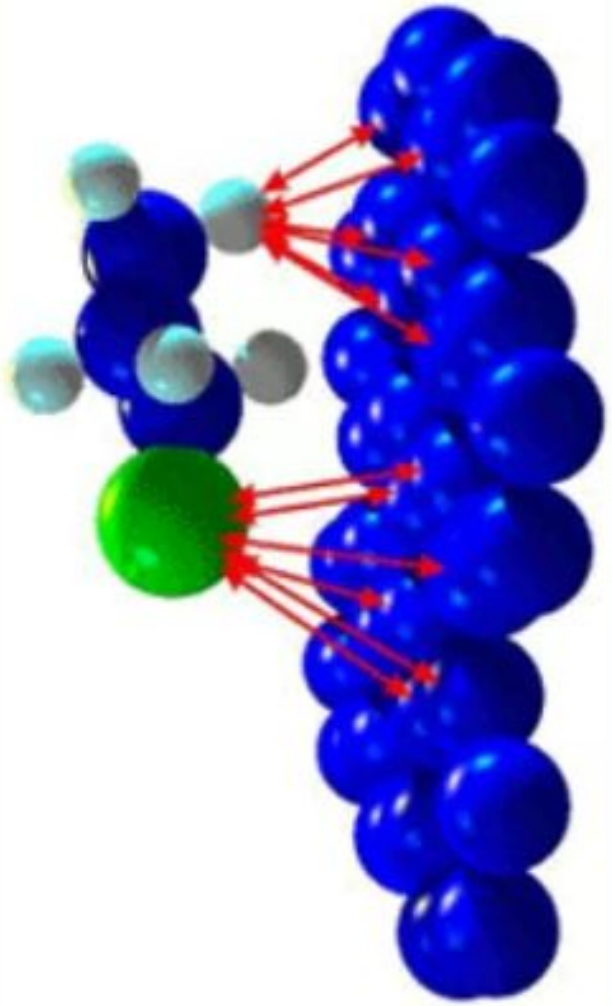


Пример: адсорбция кислорода на активированном угле



Факторы, влияющие на скорость адсорбции газов и паров

- Природа веществ
- Смачивание поверхности
- Величина удельной поверхности
- Температура
- Концентрация и давление пара или газа



Природа веществ

- Неполярные адсорбенты хорошо адсорбируют неполярные вещества
- Полярные адсорбенты хорошо адсорбируют полярные вещества
- Чем больше величина смачиваемости сорбента веществом, тем лучше оно будет адсорбироваться на нем

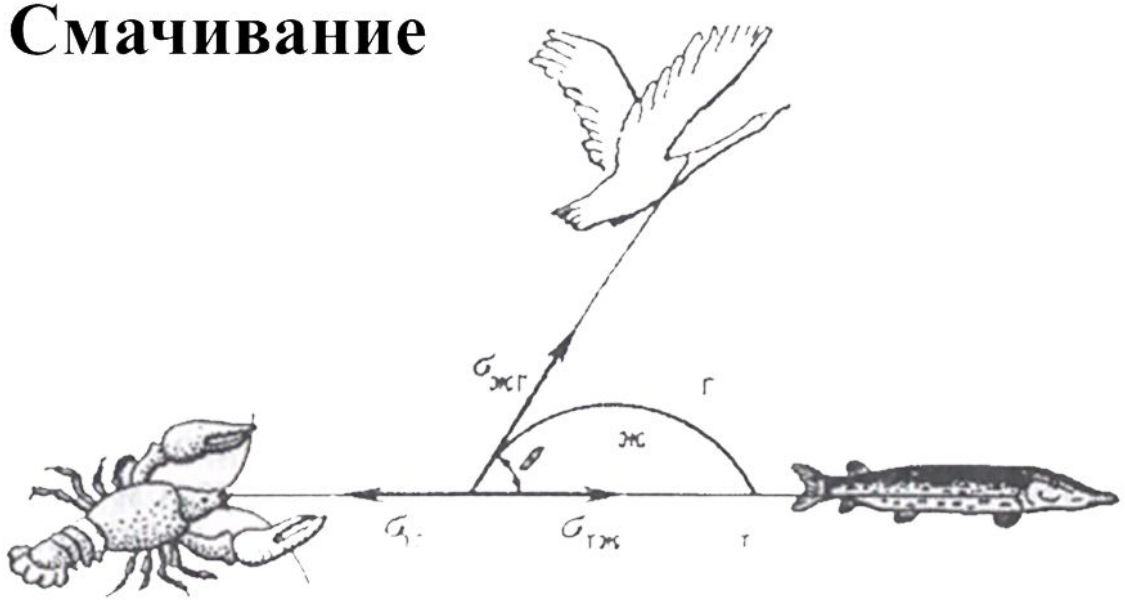
Полярные

- силикагель $(SiO_2)n$
- алюмогель (Al_2O_3)
- глины,
- оксиды
- карбонаты

Неполярные

- сажу (аморфный углерод),
- активированный уголь,
- тальк $(3MgO\text{-}4SiO_2 \cdot H_2O)$,
- фторопласты

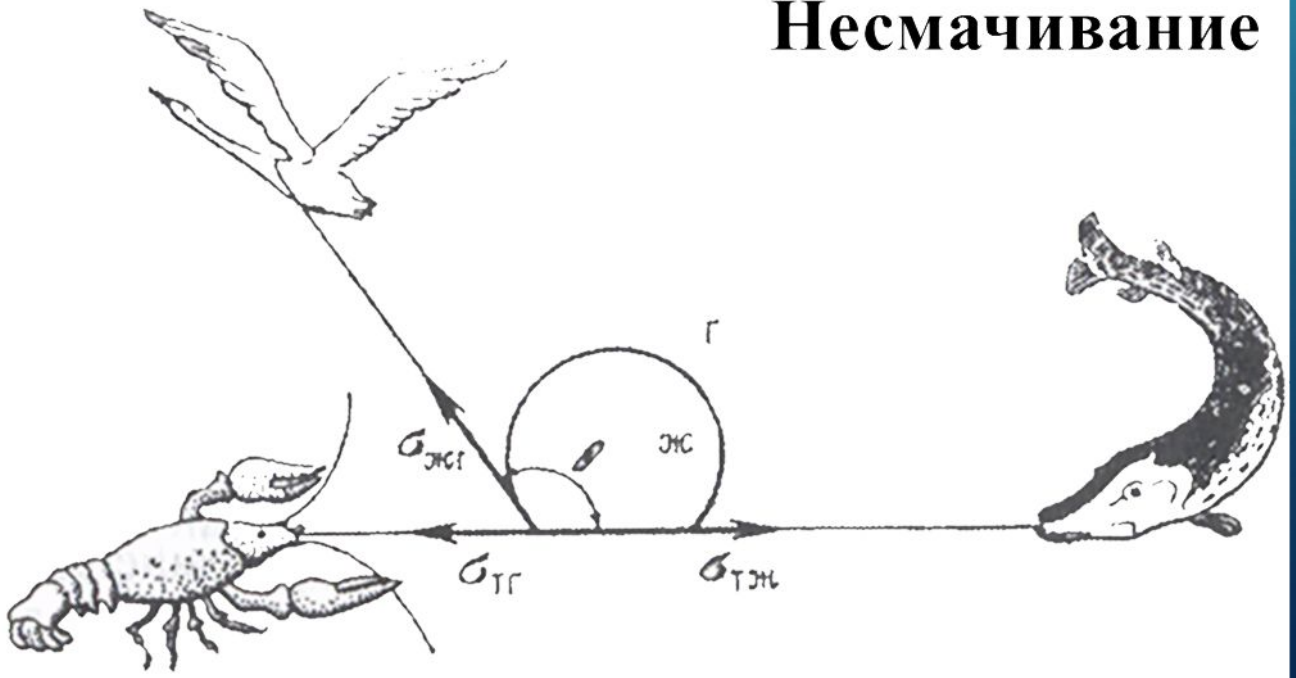
Смачивание



$\theta \to 0^0$ $(\sigma_{тв/г} - \sigma_{тв/ж}) > \sigma_{ж/г}$

$\theta < 90^0$ гидрофильная

Несмачивание



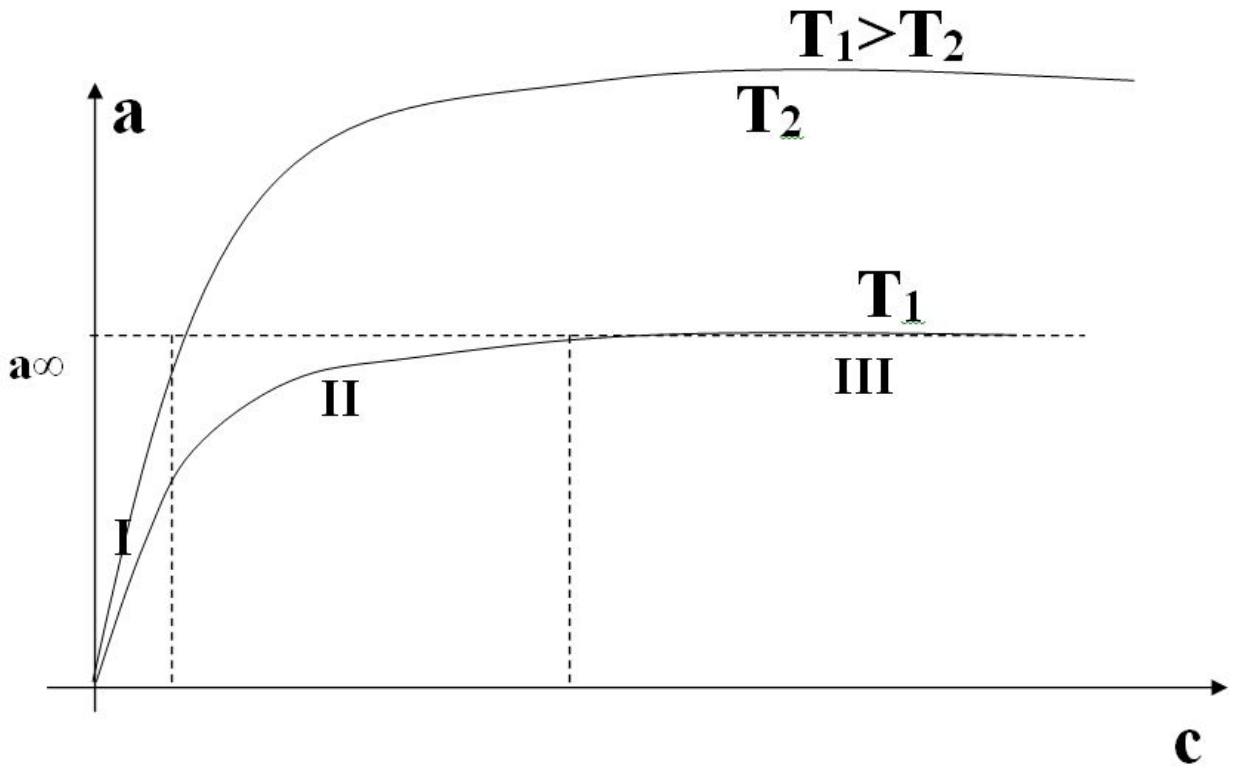
$\sigma_{тв/г} < \sigma_{тв/ж}$

$\theta > 90^0$ гидрофобная

θ – определяется экспериментально

Температура и давление

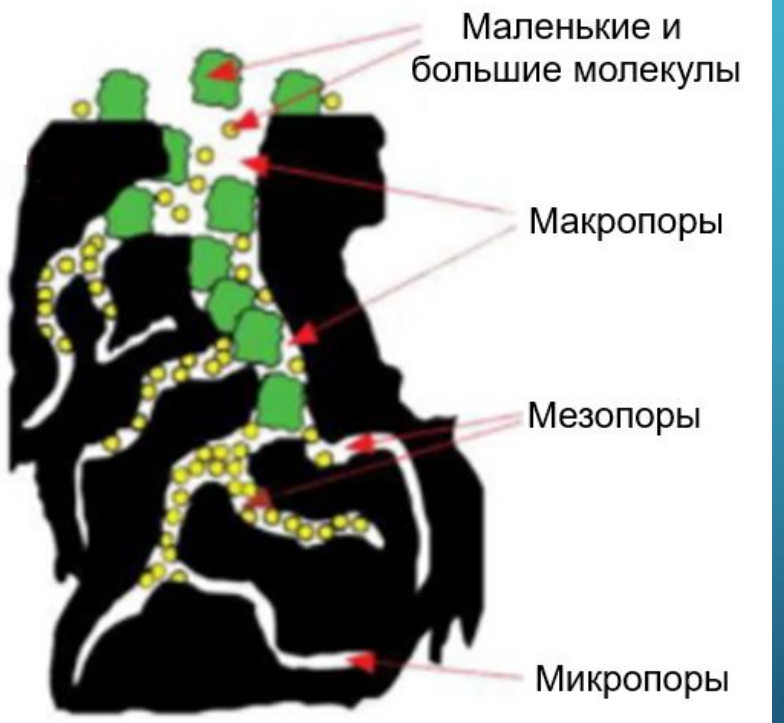
- Адсорбция – процесс экзотермический; повышение температуры снижает величину адсорбции
- При повышении концентрации, давления пара или газа, величина адсорбции увеличивается

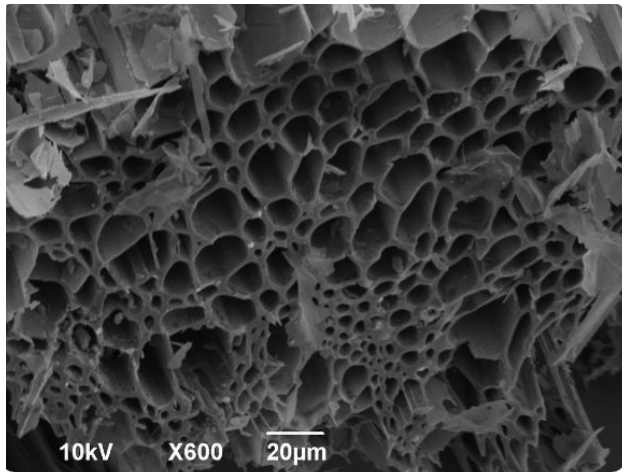


Величина удельной поверхности

$$S_{удель} = \frac{S}{m}$$

- Чем выше величина удельной поверхности, тем лучше идет адсорбция (активированный уголь, высокодисперсные металлы и их оксиды, силикагель)





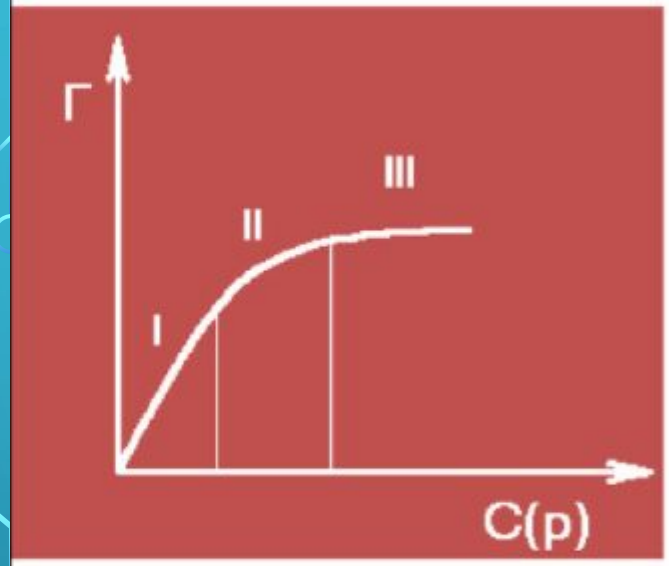
Адсорбенты

Непористые
TiO_2 SiO_2
$BaSO_4$
$ZnSO_4$

Пористые:
1. Макропористые (r>100-200нм, S 0,5-2 м²/г) Ленгмюр
2. Переходноропористые (r1,5 - 100нм, S10-500 м²/г)
3. Микропористые (r0,5-1,5нм, S500-1000м²/г)

Сахарная пудра 500 м²/кг,
Акт. уголь 500000 м²/кг, 1 таб. 125 м².

Изотерма адсорбции



- I – адсорбция прямо пропорциональна концентрации
- II –скорость адсорбции уменьшается, зависимость теряет прямопропорциональный характер
- III – скорость адсорбции не увеличивается, величина адсорбции максимальна

Уравнение Ленгмюра и его анализ

$$Г = Г_{\infty} \cdot \frac{C}{K_{Л} + C}$$

$K_{Л}$ – константа Ленгмюра

Г – величина адсорбции

$Г_{\infty}$ – предельная адсорбция

- При $C \to 0$

$$Г = Г_{\infty} \cdot \frac{C}{K_{Л}}$$ – первый участок

- При $C >> K_{Л}$

$Г = Г_{\infty}$ – третий участок

- Промежуточные значения могут быть рассчитаны

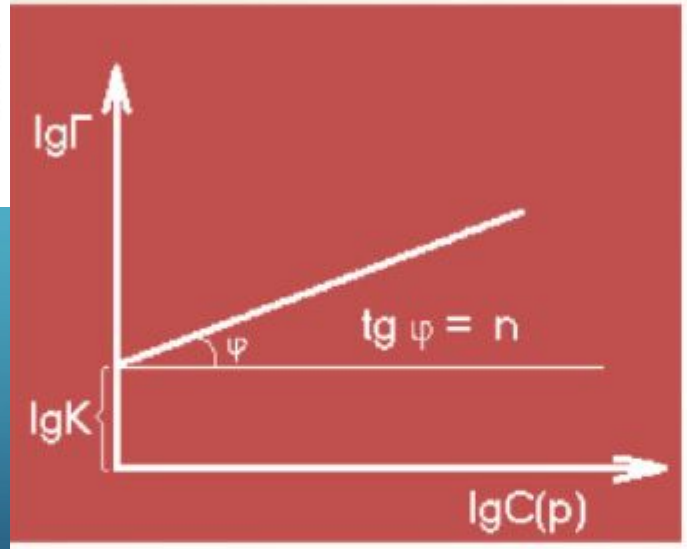
Уравнение Фрейндлиха

$\Gamma = K_{ф} \cdot C^{n}$

$K_{ф}$ – константа Фрейндлиха

C – концентрация растворенного вещества или давление газа

n – константа, характерная для определенного процесса ($0{,}1 \leq n \leq 0{,}6$)



$\lg\Gamma = \lg K_{ф} + n \lg C$

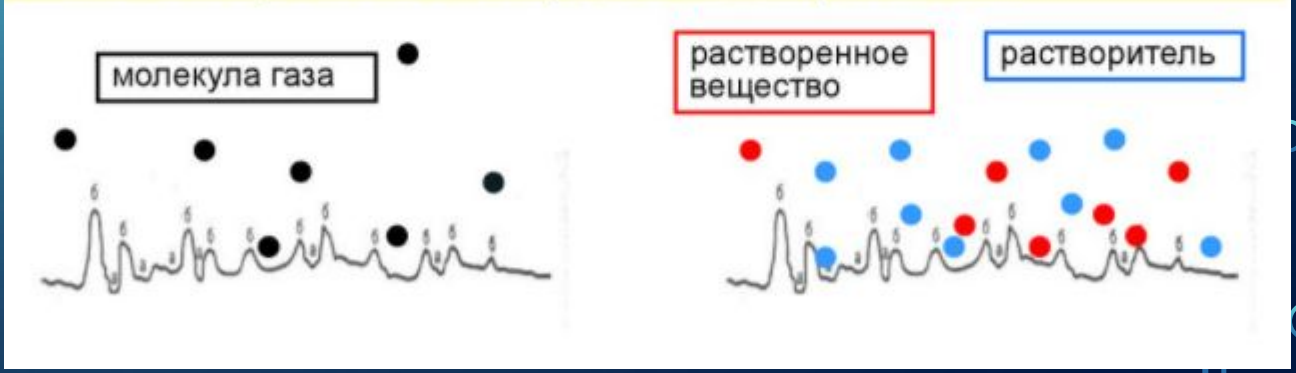
Недостатки уравнения:

- Не соответствует данным опыта в области больших и малых концентраций (справедливо для средних концентраций)
- Константы $K_{ф}$ и n являются эмпирическими и не имеют реального физического смысла

Особенности адсорбции из растворов

- Зависит от способности к адсорбции растворенного вещества и растворителя
- Чем лучше вещество растворяется, тем хуже оно адсорбируется
- Более полно происходит адсорбция из растворов низкой концентрации
- Температура уменьшает адсорбцию, но если повышение температуры уменьшает растворимость вещества, адсорбция может увеличиваться

Отличие от адсорбции газов – это **конкуренции** между **растворителем** и **растворенным веществом** за возможность адсорбироваться на поверхности твердого адсорбента.

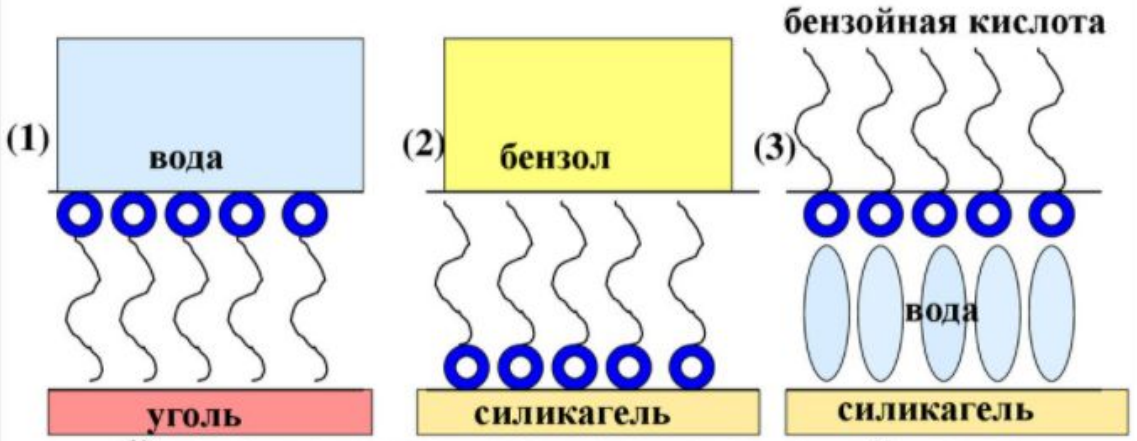


Правило Ребиндера

Адсорбция идет в сторону выравнивания полярностей контактирующих фаз и тем сильнее, чем больше исходная разность полярностей

- **На полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей; на неполярных адсорбентах – неполярные адсорбаты из полярных растворителей.**
- **Чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбат, тем он хуже адсорбируется;**

Это правило позволяет сделать оптимальный выбор твердого адсорбента для адсорбции бензойной кислоты:



1) из водного раствора – это неполярный уголь;

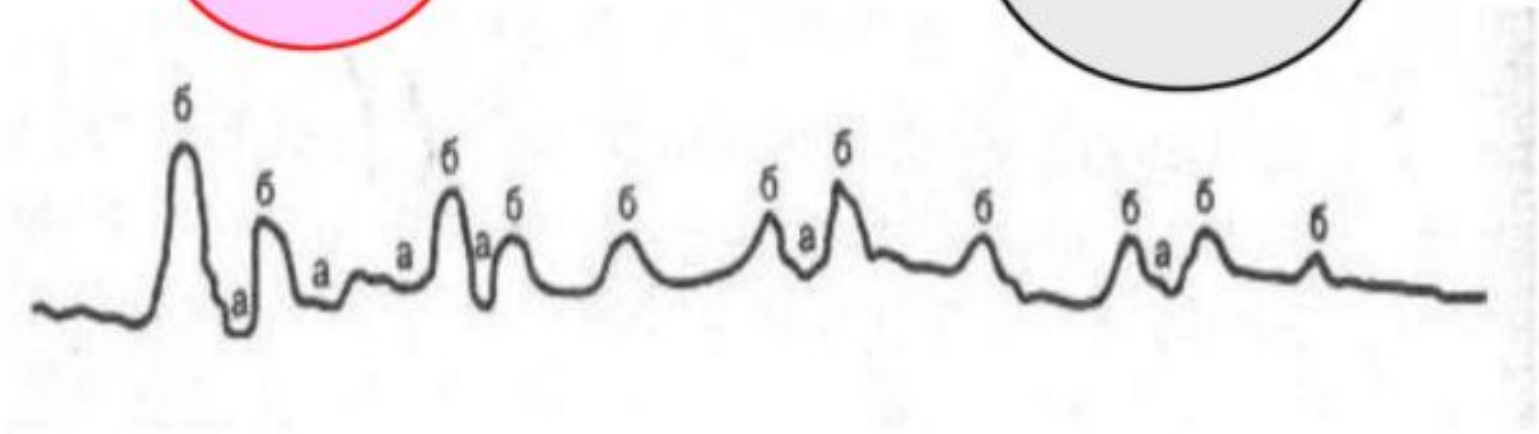
2) из раствора в бензоле – это полярный силикагель;

3) а если для водного раствора C_6H_5COOH применить полярный силикагель, то адсорбироваться на нем будет уже не бензойная кислота, а вода.

Ионная адсорбция

По сравнению с молекулярной адсорбцией более сложный процесс.

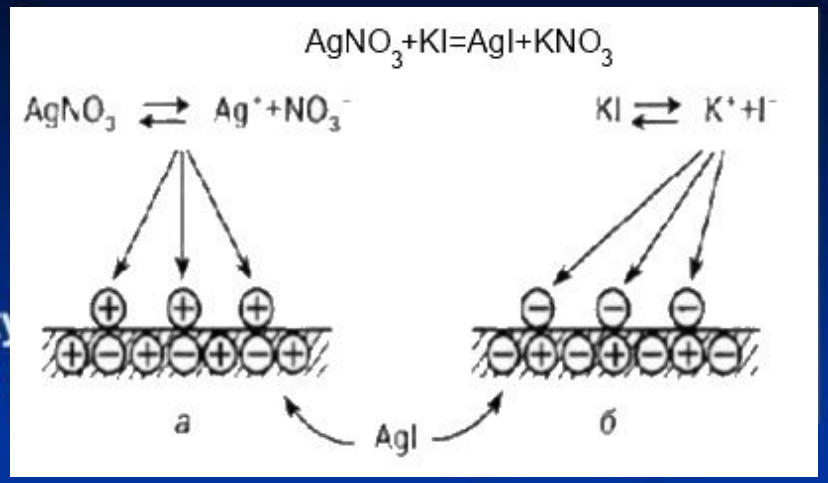
В растворе 3 вида частиц конкурирующих за возможность адсорбироваться на поверхности твердого адсорбента.



Механизм адсорбции ионов

Эмпирические правила адсорбции ионов:

1.Правило Фаянса-Панета: адсорбируются те ионы, которые находятся в избытке и способны достраивать кристаллическую решетку твердого тела с образованием трудно растворимых соединений.



2. Чем больше радиус иона (при одинаковом заряде), тем лучше он адсорбируется.

$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$

$Cl^- < Br^- < NO_3^- < J^- < NCS^-$

3. Чем больше заряд иона, тем лучше он адсорбируется.

$K^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Ti^{4+}$

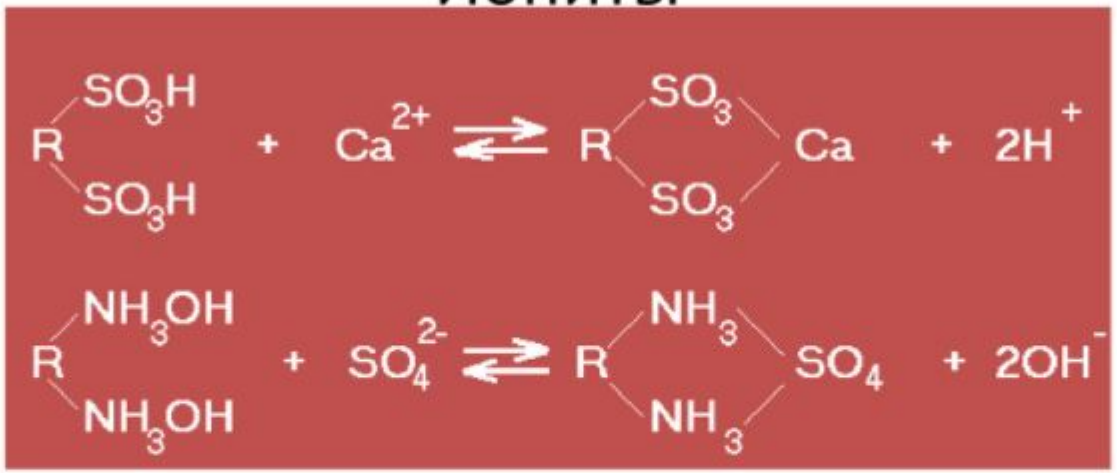
Обменная адсорбция

- Вытеснение одного сорбтива другим более сильным сорбтивом

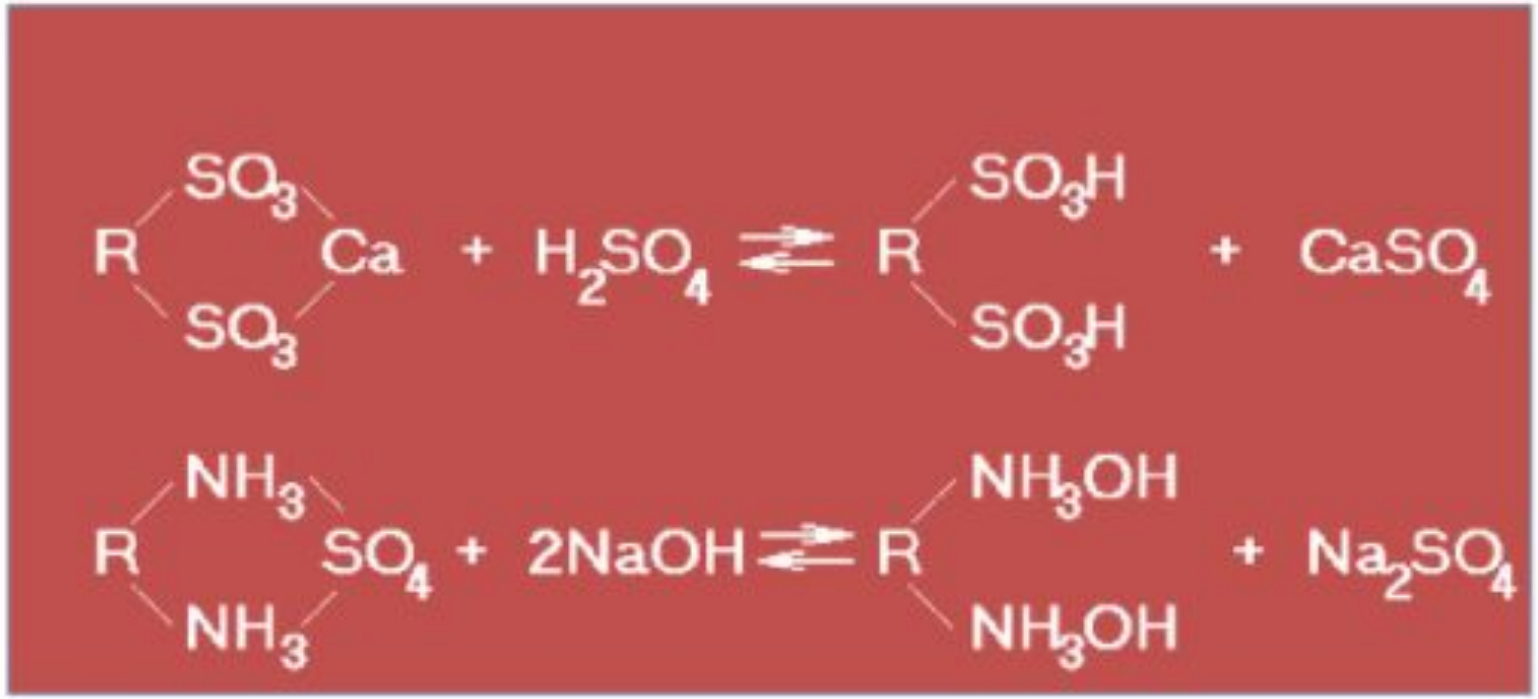
<u>Ионообменная</u> – замена на адсорбенте одного иона другими ионами, содержащимися в растворе

- Аниониты – ионообменные вещества, обменивающиеся анионами (– NH_2, – $N(CH_3)_2$, – OH)
- Катиониты – ионообменные вещества, обменивающиеся катионами (– COOH, OH, – SO_3H)

Иониты



- <u>Обменная емкость ионитов</u> – количество ммоль ионов, поглощенных 1 г сухого ионита

Регенерация

- Катиониты – обычно промывают кислотой
- Аниониты – обычно промывают щелочью