

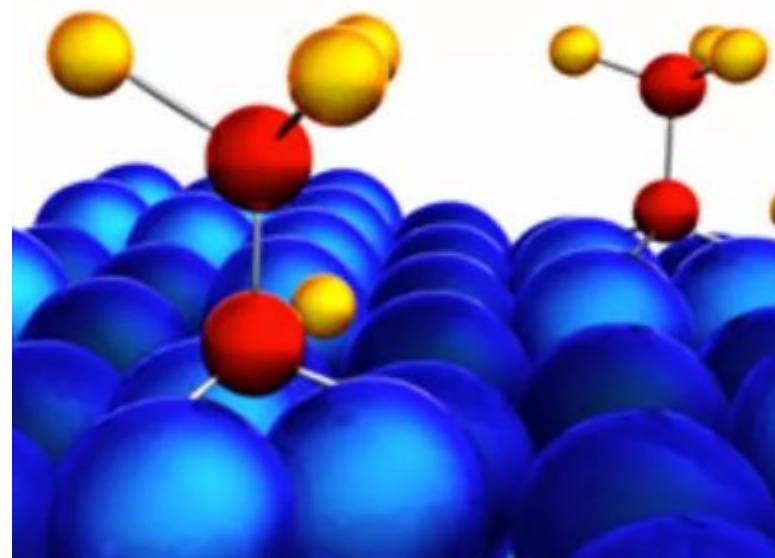


# ХИМИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

АДСОРБЦИЯ

## «Адсорбция»

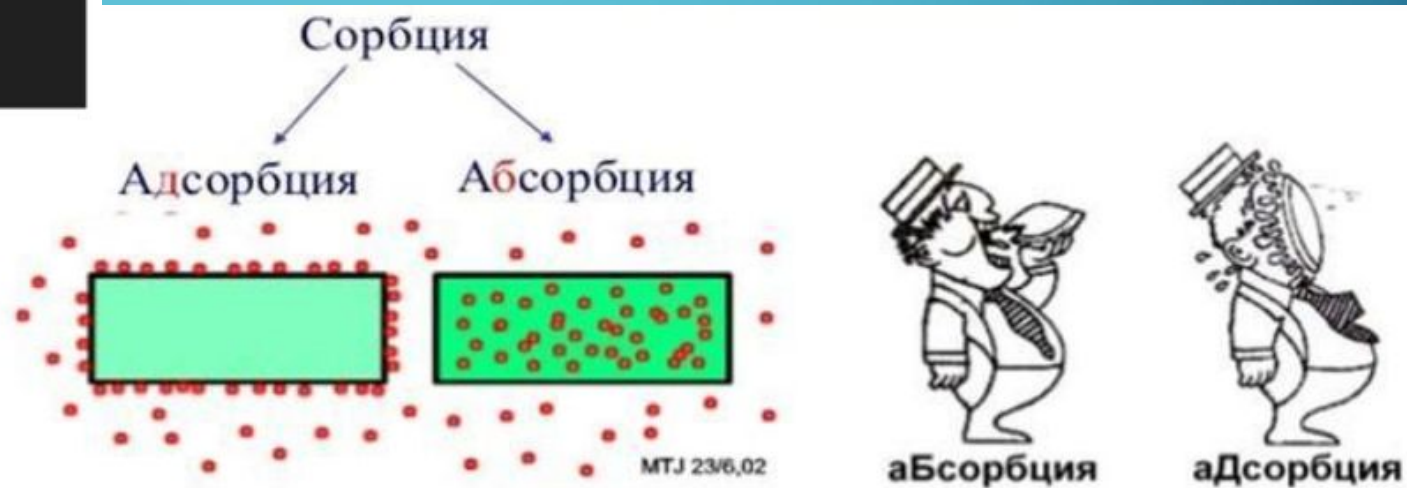
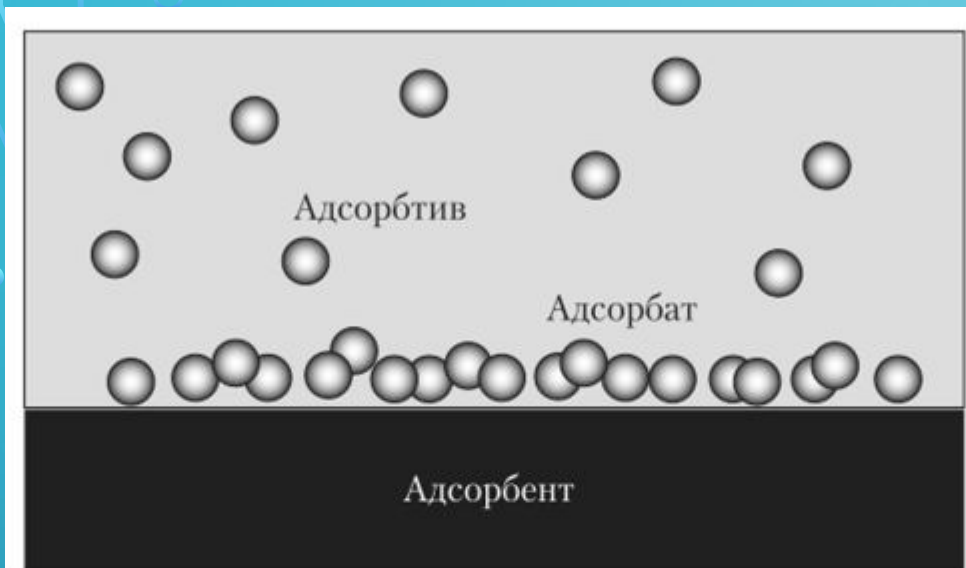
- **Адсорбция** (лат. *ad* — на, при; *sorbeo* — поглощаю) — это, в широком смысле, процесс изменения **концентрации** у поверхности раздела двух **фаз**, а в более узком и употребительном — это повышение концентрации одного вещества (газ, жидкость) у поверхности другого вещества (жидкость, **твёрдое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



$$\Gamma = \frac{v^s - v}{S}, \text{ МОЛЬ / ДМ}^2$$

$$\alpha = \frac{v^s}{m}, \text{ МОЛЬ / КГ}$$

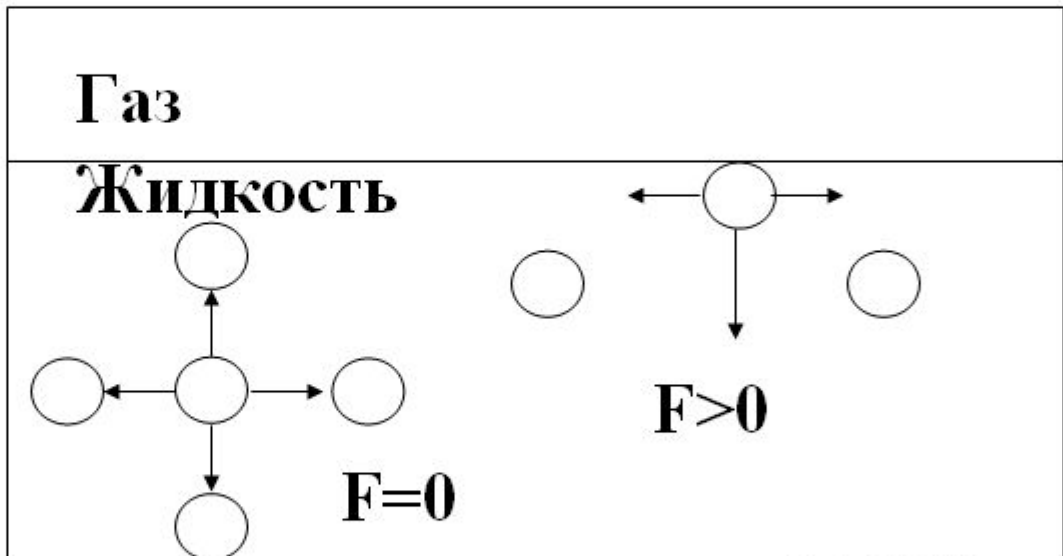
$$\alpha = \frac{m^s}{m}, \text{ КГ / КГ}$$



Сорбент (адсорбент, абсорбент) – поглощающее вещество

Сорбат (адсорбат, абсорбат) – вещество, которое поглотилось

Сорбтив (адсорбтив, абсорбтив) – вещество, которое поглощается



**Внутреннее давление вода 14 800 атм.**

<b>Жидкость</b>	<b><math>\sigma</math> (20<sup>0</sup>C)</b>	<b>Тв. тело</b>	<b><math>\sigma</math> (20<sup>0</sup>C)</b>
<b>Ртуть</b>	<b>485</b>	<b>Алмаз</b>	<b>11400</b>
<b>Вода</b>	<b>73</b>	<b>CaF<sub>2</sub></b>	<b>2500</b>
<b>Бензол</b>	<b>28</b>	<b>PbF<sub>2</sub></b>	<b>900</b>
<b>Спирт</b>	<b>22</b>	<b>CaI<sub>2</sub></b>	<b>130</b>

**Чем сильнее взаимодействие, тем  $\sigma >$ !**

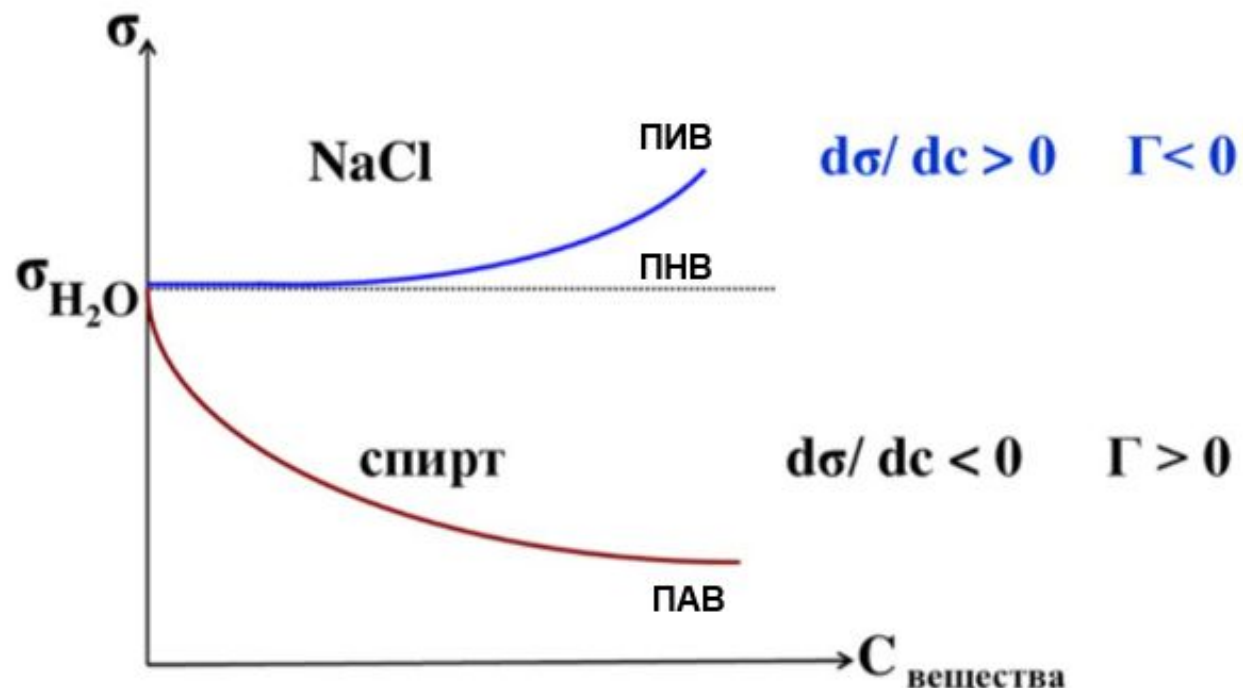
$$\sigma = -\frac{dA}{dS}, [\text{Дж} / \text{м}^2] [\text{Н} / \text{м}]$$

$P, T = \text{const}$

$$-\delta A = dG$$

$G$  - свободная энергия Гиббса

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

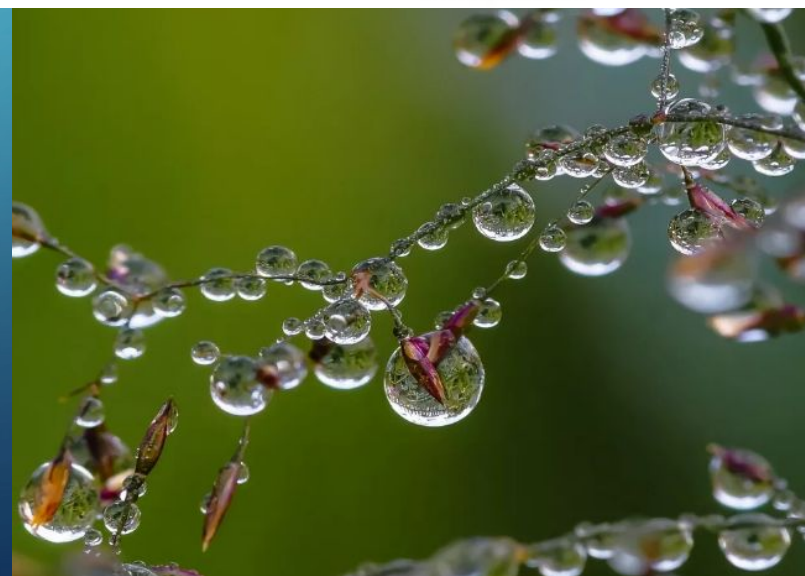


### Самопроизвольно $dG < 0$

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

Если  $S = \text{const}$ ,  $dS = 0$ :

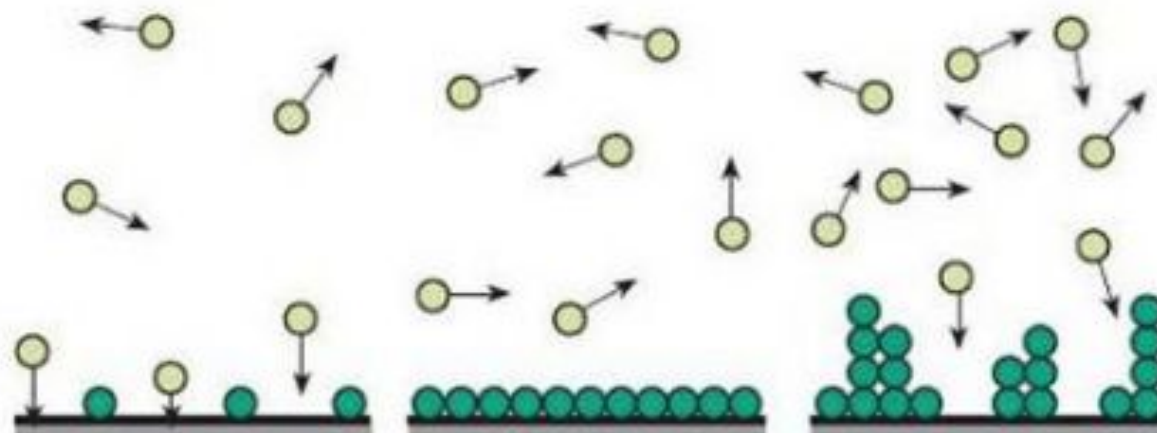
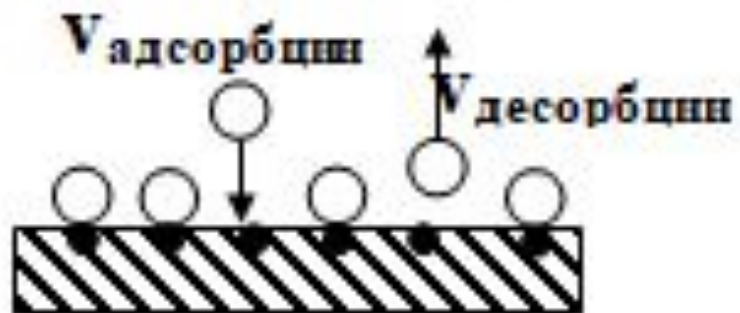
$d\sigma < 0$  – адсорбция



## Поверхность твердого тела

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

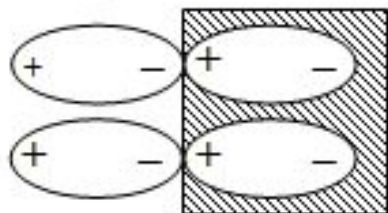
- Активные центры – участки поверхности твердого тела, на которых наблюдается концентрация избыточной поверхностной энергии



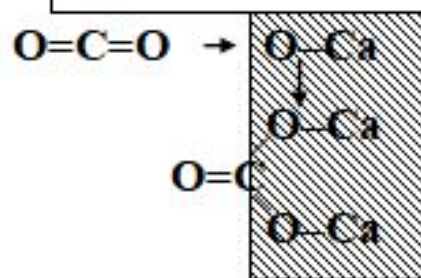
1. Адсорбция на отдельных центрах
2. Центры эквивалентны
3. Адсорбция на отдельных центрах (закон Генри)
4. Мономолекулярный слой (уравнение Ленгмюра)
5. Полимолекулярная адсорбция (теория БЭТ)
6. Адсорб. молекулы не вз-ют
7. Адсорция  $\text{Газ} + \text{A} \leftrightarrow \text{Комплекс}$

## Адсорбция:

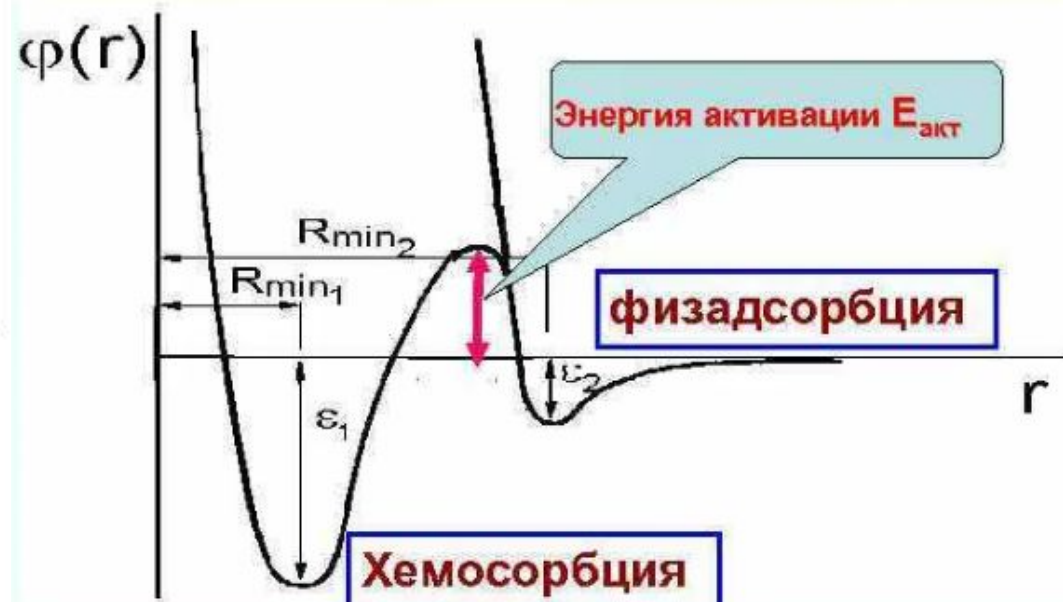
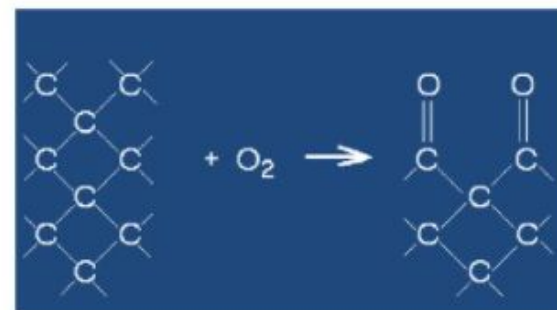
**Физическая:**  
Межмолекулярные взаимодействия.  
1. Обратимая. Сорбция ↔ Десорбция  
2. Низкая специфичность. (полярность)  
3. Малая теплота адсорбции ( $\approx 40$  кДж/моль).  
4. При  $\uparrow T$ ,  $\Gamma \downarrow$ .



**Химическая:**  
Химическая связь  
1. Практически необратима.  
 $\text{CaO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3$   
2. Специфичная.  
3. Большая теплота адсорбции (800-1000 кДж/моль).  
4. При  $\uparrow T$ ,  $\Gamma \uparrow$ .

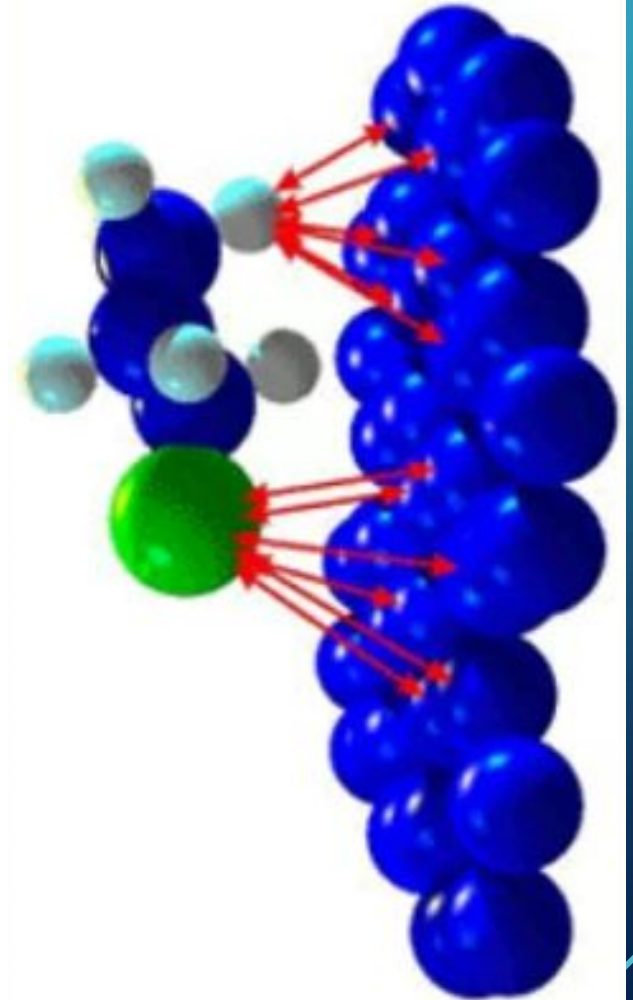


## Пример: адсорбция кислорода на активированном угле



## 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



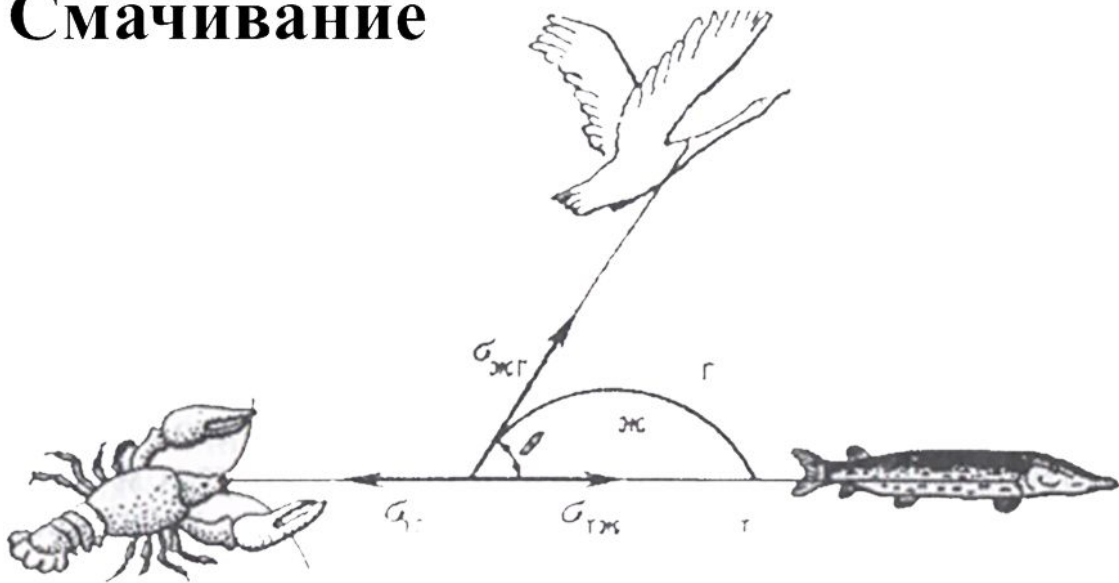
## Полярные

- силикагель ( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub>
- алюмогель ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- глины,
- оксиды
- карбонаты

## Неполярные

- сажу (аморфный углерод),
- активированный уголь,
- тальк ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),
- фторопласты

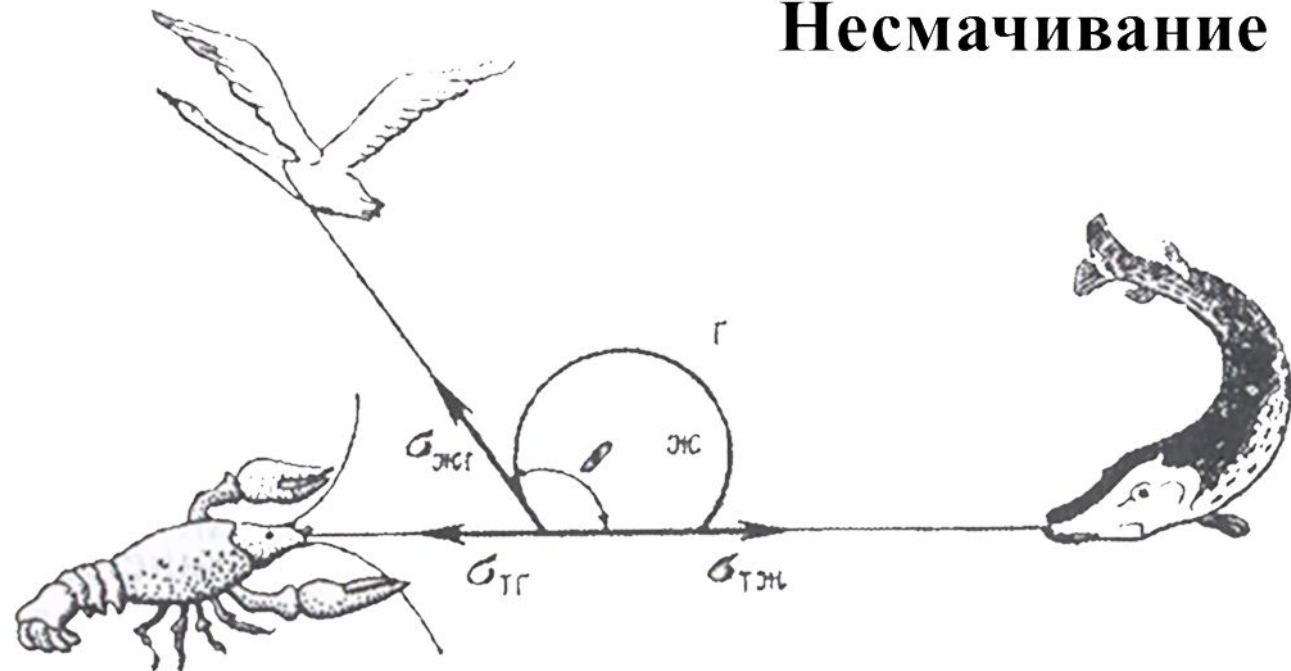
## Смачивание



$$\theta \rightarrow 0^\circ \quad (\sigma_{ТВ/\Gamma} - \sigma_{ТВ/Ж}) > \sigma_{Ж/\Gamma}$$

$\theta < 90^\circ$  гидрофильная

## Несмачивание



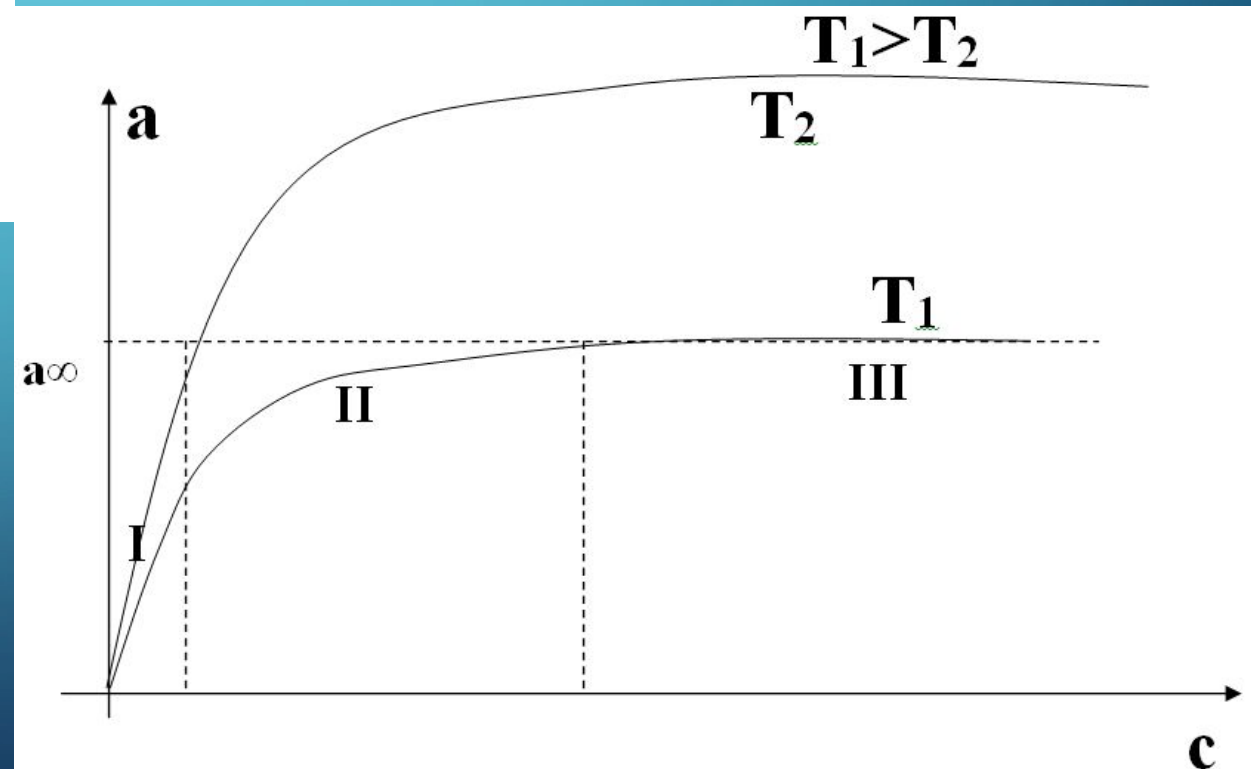
$$\sigma_{ТВ/\Gamma} < \sigma_{ТВ/Ж}$$

$\theta > 90^\circ$  гидрофобная

$\theta$  – определяется экспериментально

## Температура и давление

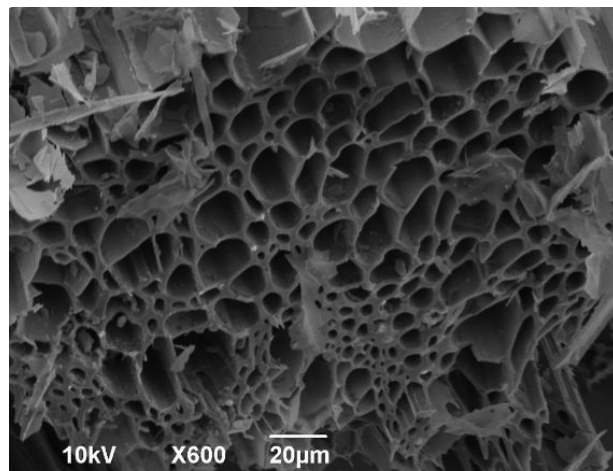
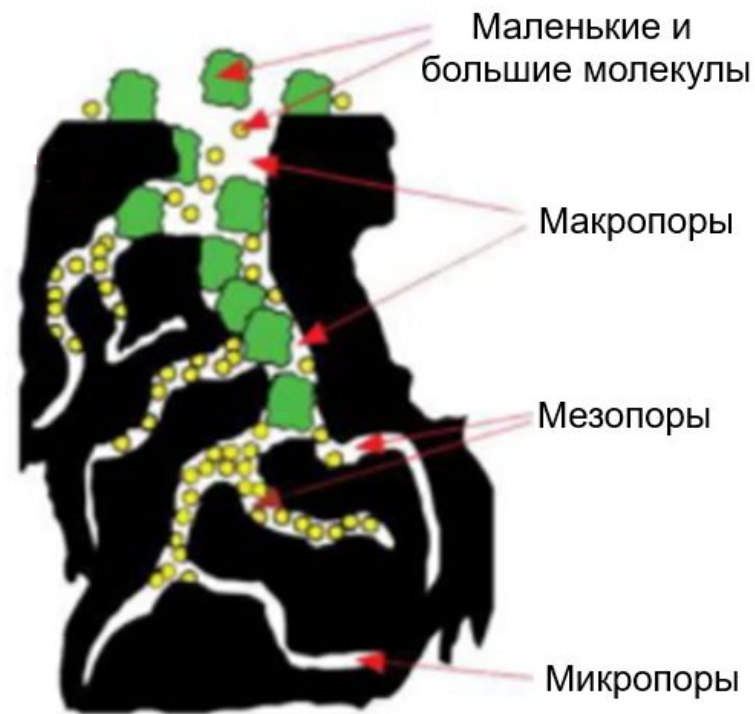
- Адсорбция – процесс экзотермический; повышение температуры снижает величину адсорбции
- При повышении концентрации, давления пара или газа, величина адсорбции увеличивается



# Величина удельной поверхности

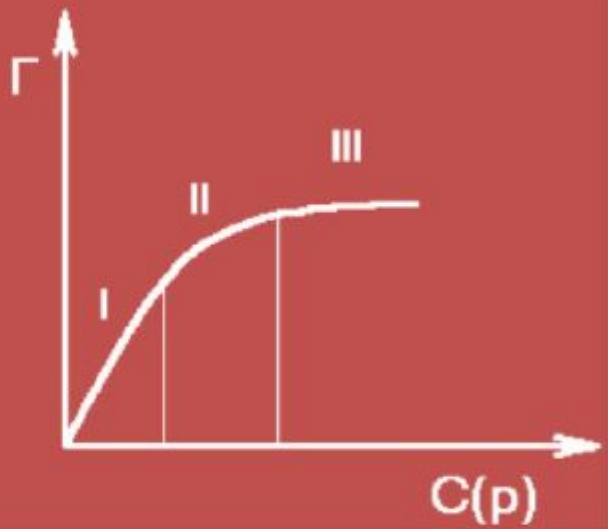
$$S_{\text{удель}} = \frac{S}{m}$$

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



Сахарная пудра 500 м<sup>2</sup>/кг,  
Акт. уголь 500000 м<sup>2</sup>/кг, 1 таб. 125 м<sup>2</sup>.

# 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

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K_L + C}$$

$K_L$  – константа Ленгмюра  
 $\Gamma$  – величина адсорбции  
 $\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция

- При  $C \rightarrow 0$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K_L}$$

– первый участок

- При  $C \gg K_L$

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

– третий участок

- Промежуточные значения могут быть рассчитаны

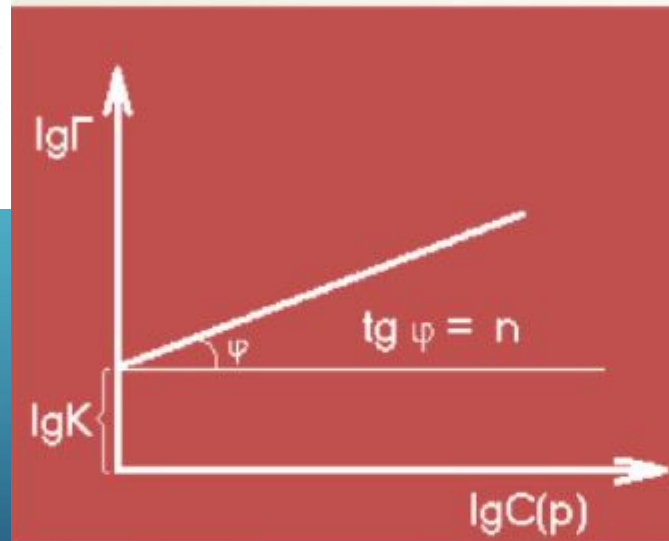
# Уравнение Фрейндлиха

$$\Gamma = K_{\Phi} \cdot C^n$$

$K_{\Phi}$  – константа Фрейндлиха

$C$  – концентрация растворенного вещества или давление газа

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



$$\lg \Gamma = \lg K_{\Phi} + n \lg C$$

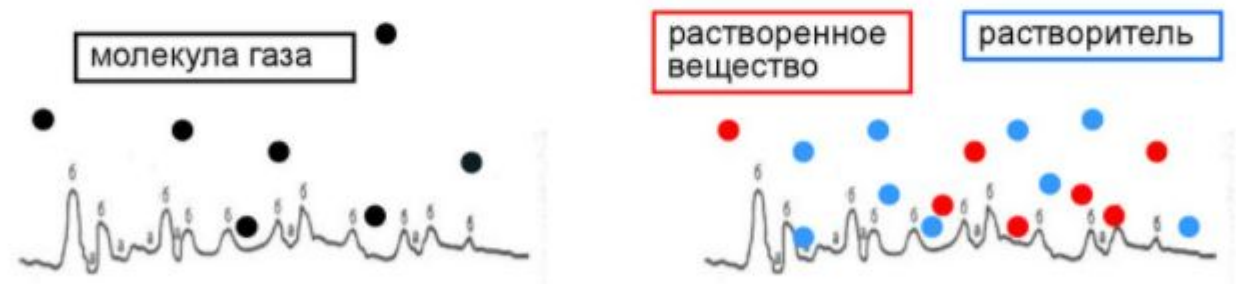
Недостатки уравнения:

- Не соответствует данным опыта в области больших и малых концентраций (справедливо для средних концентраций)
- Константы  $K_{\Phi}$  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 **конкуренция** между **растворителем** и **растворенным веществом** за возможность адсорбироваться на поверхности твердого адсорбента.

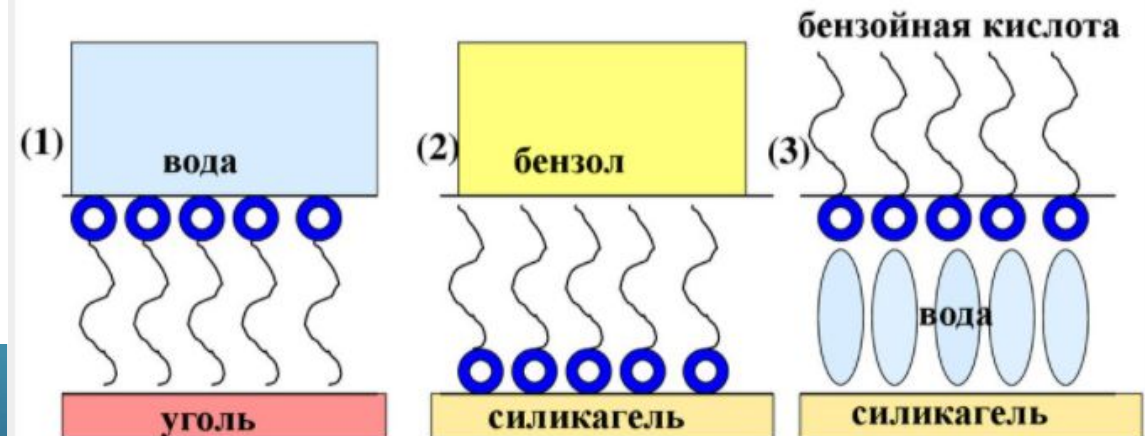


## Правило Ребиндера

*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:



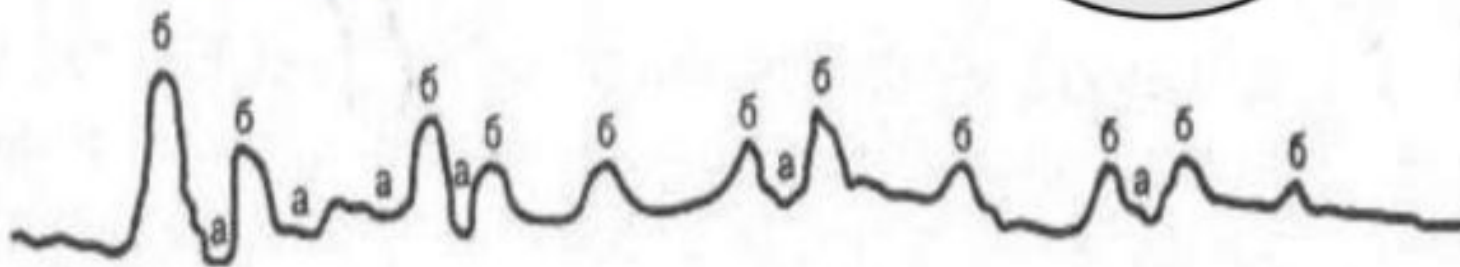
- 1) из водного раствора – это неполярный уголь;
- 2) из раствора в бензоле – это полярный силикагель;
- 3) а если для водного раствора  $C_6H_5COOH$  применить полярный силикагель, то адсорбироваться на нем будет уже не бензойная кислота, а вода.



# Ионная адсорбция

По сравнению с молекулярной адсорбцией более сложный процесс.

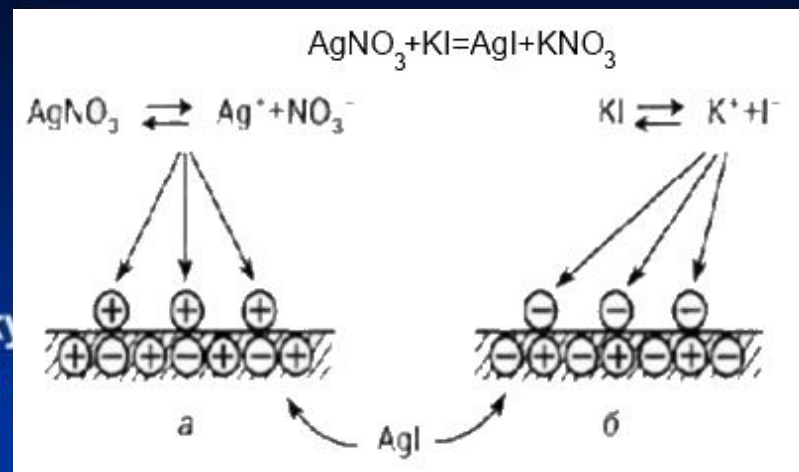
В растворе 3 вида частиц конкурирующих за возможность адсорбироваться на поверхности твердого адсорбента.



# 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.



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



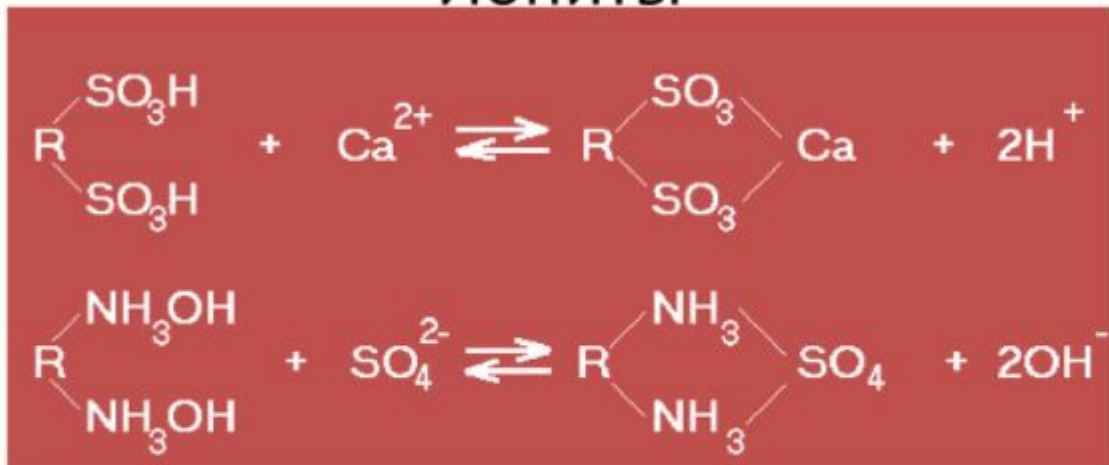
## Обменная адсорбция

- Вытеснение одного сорбтива другим более сильным сорбтивом

Ионообменная – замена на адсорбенте одного иона другими ионами, содержащимися в растворе

- Аниониты – ионообменные вещества, обменивающиеся анионами ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{OH}$ )
- Катиониты – ионообменные вещества, обменивающиеся катионами ( $-\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ )

### Иониты



- Обменная емкость ионитов – количество ммоль ионов, поглощенных 1 г сухого ионита

# Регенерация

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

