Коллоидная химия

ФФХИ, 2019 г., 1 семестр

Лекция 5. Адсорбция. Механизмы адсорбции. Термодинамика адсорбции. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Понятие о ПАВ. Поверхностная активность.

Адсорбция

Адсорбция – изменение концентрации вещества у границы раздела фаз по сравнению с концентрацией в объеме фазы .

Фаза, на которой идет адсорбция – **адсорбент**. Адсорбируемое вещество – **адсорбат**.

Физическая адсорбция – за счет действия физических сил (Ван-дер-Ваальс). Движущая сила – снижение поверхностной энергии. Быстро устанавливается равновесие, обратимый процесс. Происходит с убылью поверхностной энергии.

Химическая адсорбция (хемосорбция) – за счет химического взаимодействия (ковалентные, водородные связи). Движущая сила – химический потенциал. Может идти даже с увеличением поверхностного натяжения

Абсолютная адсорбция А – абсолютное количество адсорбированного вещества на единицу поверхности [моль/м^2], [моль/г], [г/г]

Адсорбция- самопроизвольный процесс, $\Delta G < 0$

Силы Ван-дер-Ваальса

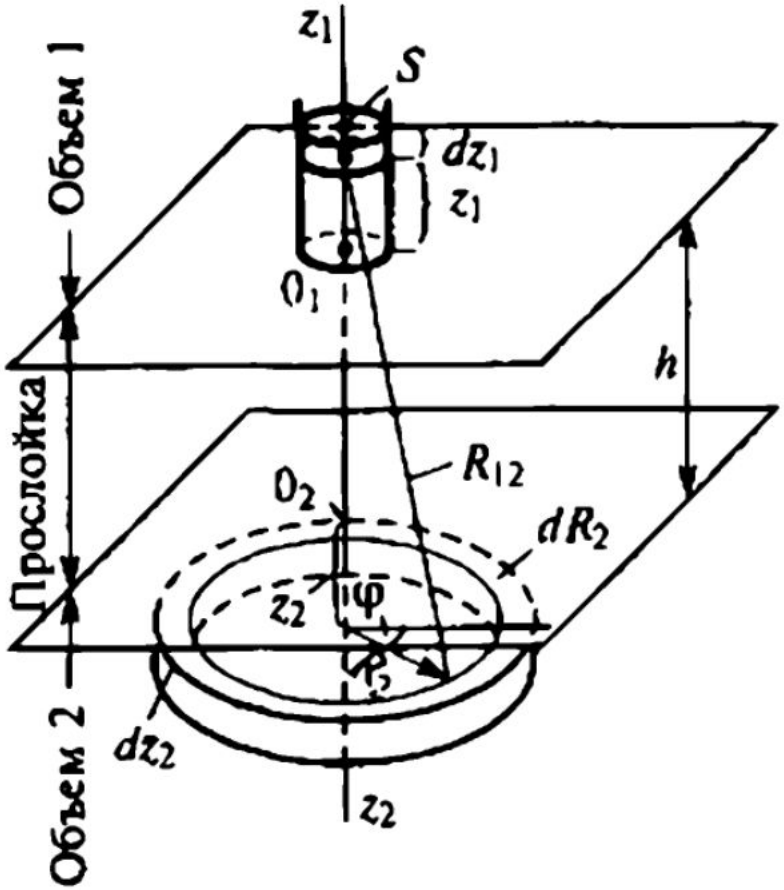
1) **Силы отталкивания.** Зависимость энергии от расстояния: $U_{\text{отталк.}} \sim \frac{1}{R^{12}}$

2) **Диполь-дипольное взаимодействие (ориентационное, силы Кеезома).** Зависит от температуры. Зависимость энергии от расстояния: $U_{\text{ориент}} \sim -\frac{1}{R^6}$

3) **Индукционное взаимодействие (силы Дебая)** – взаимодействие диполя с неполярной молекулой, поляризующейся в присутствии диполя. Зависимость энергии от расстояния: $U_{\text{инд}} \sim -\frac{1}{R^6}$

4) **Дисперсионное взаимодействие (силы Лондона)** – взаимодействие незаряженных атомов (молекул). Обусловлено притяжением флуктуационно возникшего диполя одной молекулы и наведенного диполя другой. Слабо экранируется. ***Аддитивно***. Зависимость энергии от расстояния: $U_{\text{дисп}} \sim -\frac{1}{R^6}$

Теория Гамакера и Де-Бура



Энергия взаимодействия для двух частиц:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{a_1}{R^6}$$

(Здесь $a_1 = \frac{3}{4}\boldsymbol{h}\nu_0\alpha_{\text{м}}^2$)

Энергия взаимодействия для двух поверхностей:

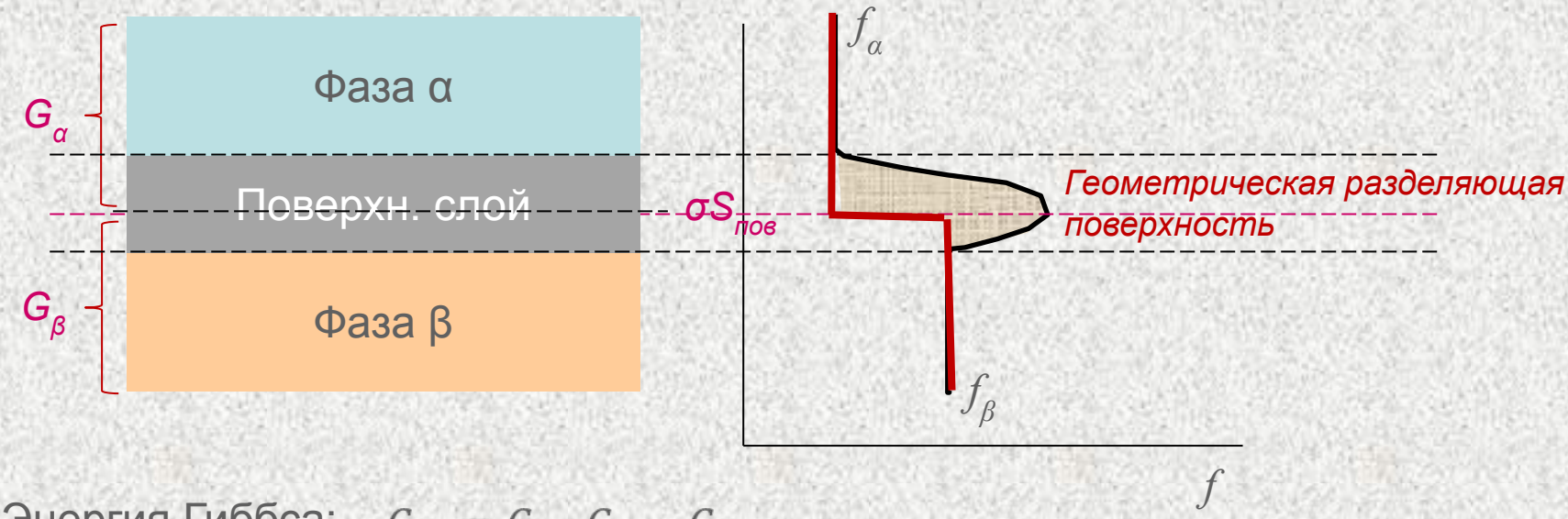
$$U = -\frac{A_{11}}{12\pi h^2}$$

- энергия взаимодействия между протяженными телами обратно пропорциональная не 6 степени (как для индивидуальных атомов), а **квадрату** расстояния между ними!!!

$A_{11} = \pi^2 n^2 a_1$ - константа Гамакера

Метод избыточных величин

Сущность: свойства фаз считаются неизменными до произвольно проводимой границы раздела, где происходит резкий скачок. Разница с реальной ситуацией приписывается поверхностному слою. Поверхностный слой рассматривается как не имеющий толщины и объема.



Энергия Гиббса: $G_{\text{пс}} = G - G_\alpha - G_\beta$

Объем системы: $V = V_\alpha + V_\beta$

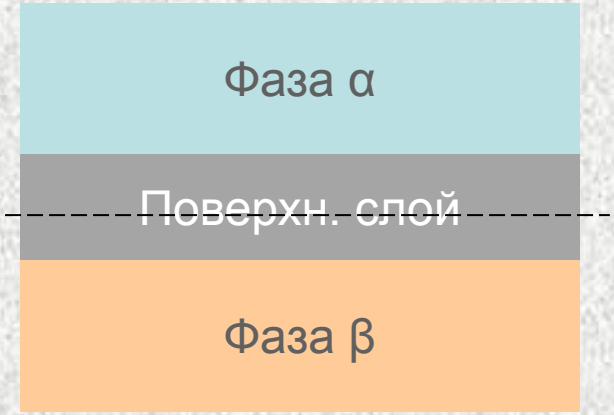
Внутренняя энергия: $U = U_\alpha + U_\beta + U_{\text{пс}}$

Энтропия: $S = S_\alpha + S_\beta + S_{\text{пс}}$

Число молей i-го компонента: $n_i = n_{i\alpha} + n_{i\beta} + n_{i\text{пс}}$

Площадь заштрихованной области зависит от положения разделяющей поверхности. Она соответствует поверхностной энергии только при одном положении (эквимолярная поверхность)

Уравнение Гиббса - вывод



Исходные данные:

2 контактирующие фазы

Есть поверхностный слой

Используется метод избыточных величин Гиббса

Для внутренней энергии поверхности:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dS_{\text{пов}} + \sum \mu_i dn_i$$

Объем поверхностного слоя по методу избыточных величин равен нулю:

$U_{\text{дисп}} = -\frac{a_1}{R^6}$

(Здесь $a_1 = \frac{3}{4}\hbar\nu_0\alpha_{\text{м}}^2$) (1)

Внутренняя энергия:

$$U = TS + \sigma S_{\text{пов}} + \sum \mu_i n_i$$

Полный дифференциал:

$$dU = TdS + SdT + \sigma dS_{\text{пов}} + S_{\text{пов}} d\sigma + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i \quad (2)$$

Уравнение Гиббса - вывод

Из сравнения (1) и (2):

$$G_{\text{пс}} = G - G_\alpha - G_\beta$$

Пусть $V = V_\alpha + V_\beta$

$$U = U_\alpha + U_\beta + U_{\text{пс}}$$

$$S = S_\alpha + S_\beta + S_{\text{пс}}$$

$\Gamma_i = \frac{n_i}{S_{\text{пов}}}$ - **Гиббсовская адсорбция** (избыточная!). n_i – избыток количества вещества по сравнению с объемной фазой: $n_i = n_i^0 - n_i^V$

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i$$

- **уравнение Гиббса**

Изменение поверхностного натяжения связано с изменением химической энергии (!)

Уравнение Гиббса - анализ

Пусть в адсорбции участвует только один компонент. Тогда для этого компонента:

$$\Gamma_i = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_{n_{j\neq i},T}$$

Химический потенциал: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

$$d\mu_i = RT\, d\ln a_i = RT\frac{da_i}{a_i}$$

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_i}\right)_{n_{j\neq i},T}$$

В предельно разбавленной системе: $a_i = c_i$ (c - концентрация)

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT}\frac{d\sigma}{dc_i}$$

- для предельно разбавленной системы

Уравнение Гиббса - анализ

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i$$ - **уравнение Гиббса**

Для двухкомпонентной системы:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2$$

Химический потенциал растворителя в разбавленной системе: $\mu_1 \to const$

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2$$

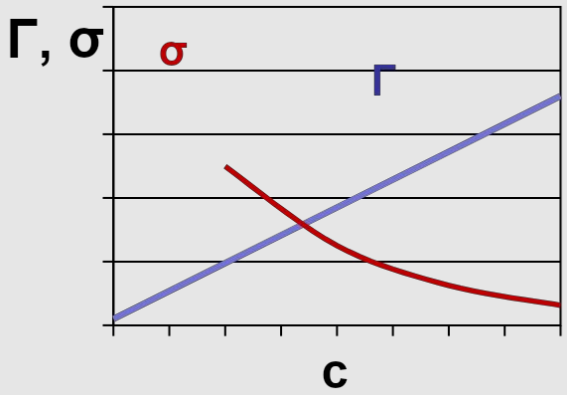
$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT}\frac{d\sigma}{dc_2}$$ - **уравнение Гиббса для предельно разбавленной бинарной системы**

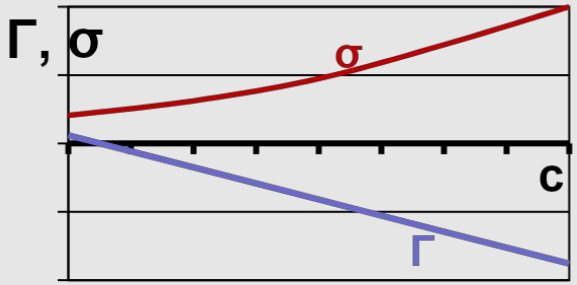
$$\Gamma_2 = -\frac{p}{RT}\frac{d\sigma}{dp}$$ - для адсорбции из газовой фазы

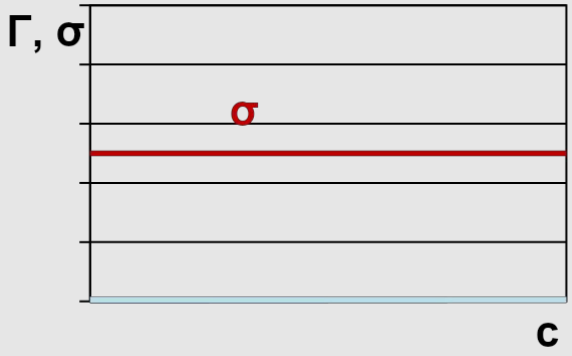
Поверхностная активность

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT}\frac{d\sigma}{dc_2}$$

- **уравнение Гиббса для предельно разбавленной бинарной системы**

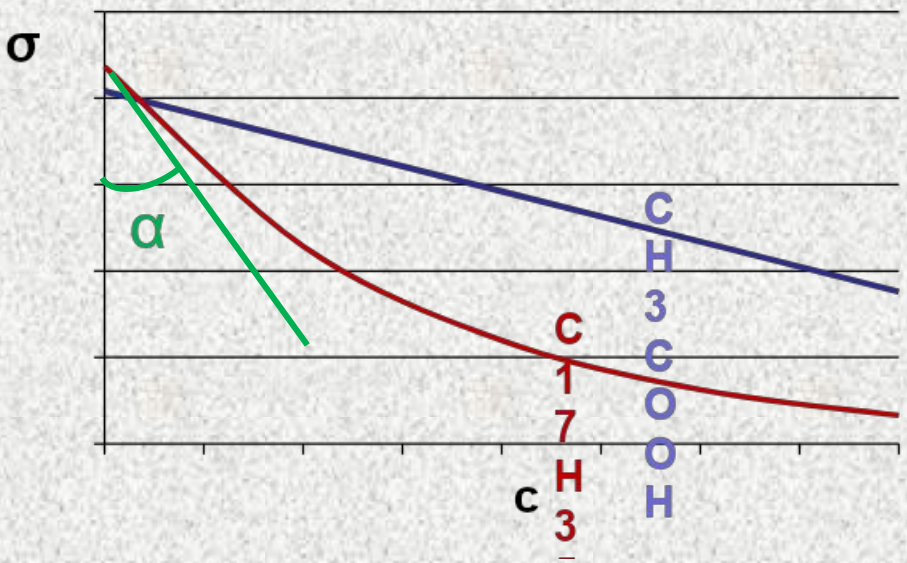






«Поверхностная азеотропия» - разделения не происходит

Поверхностная активность



$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c\to 0}$$ - **поверхностная активность**

$$g\left[\frac{\text{Дж}\cdot\text{м}}{\text{моль}}\right] = \left[\frac{\text{Н}\cdot\text{м}^2}{\text{моль}}\right] = [\text{Гиббс}]$$

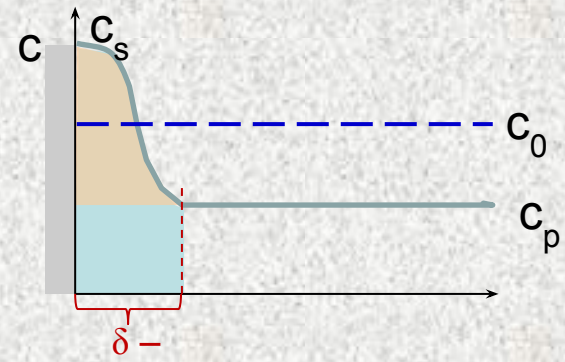
$$-ctg\,\alpha = g$$

Для гомологических рядов спиртов и жирных кислот:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} \approx 3{,}2$$ - **правило Дюкло - Траубе**

Физический смысл Гиббсовской адсорбции

Для поверхностно-активных веществ:



c_0 – концентрация до адсорбции
c_p – равновесная концентрация в растворе
c_s – концентрация на поверхности

– абсолютная адсорбция А

– Гиббсовская адсорбция Г

Общее количество вещества в системе:

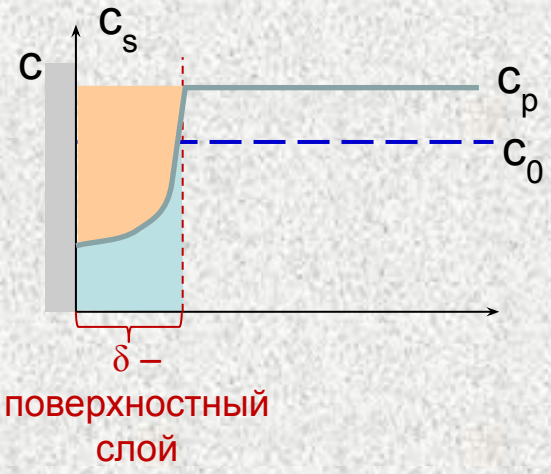
$$n = c_0 V$$

$$\Gamma = \frac{c_0 V - c_p V}{S_{\text{пов}}} = \frac{c_0 - c_p}{S_{\text{пов}}} V$$

$$V_{\text{сл}} = S_{\text{пов}} \delta$$

$$A = \frac{1}{S_{\text{пов}}}\left(c_0 V - c_p (V - S_{\text{пов}}\delta)\right) = \frac{c_0 V - c_p V + c_p S_{\text{пов}}\delta}{S_{\text{пов}}} = \frac{c_0 - c_p}{S_{\text{пов}}} V + c_p \delta = \Gamma + c_p \delta$$

Для поверхностно-инактивных веществ:



$$n_{\text{сл}} = n - c_p (V - \delta S_{\text{пов}}) = c_0 V - c_p V + c_p S_{\text{пов}} \delta$$

$$A = \frac{n_{\text{сл}}}{S_{\text{пов}}} = \frac{c_0 - c_p}{S_{\text{пов}}} V + c_p \delta = \Gamma + c_p \delta$$

При малых c_p $\quad \Gamma \approx A$