

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

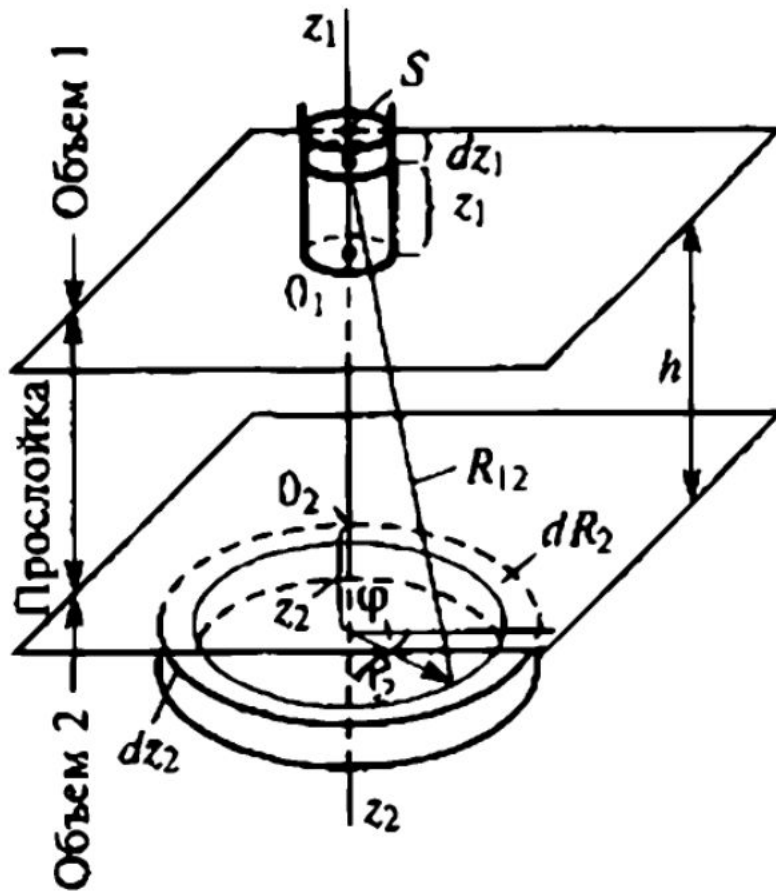
Абсолютная адсорбция A – абсолютное количество адсорбированного вещества на единицу поверхности [моль/м²], [моль/г], [г/г]

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 Кeesома).**
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:

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

$$\left(\text{Здесь } a_1 = \frac{3}{4} h\nu_0 \alpha_M^2\right)$$

Энергия взаимодействия для двух поверхностей:

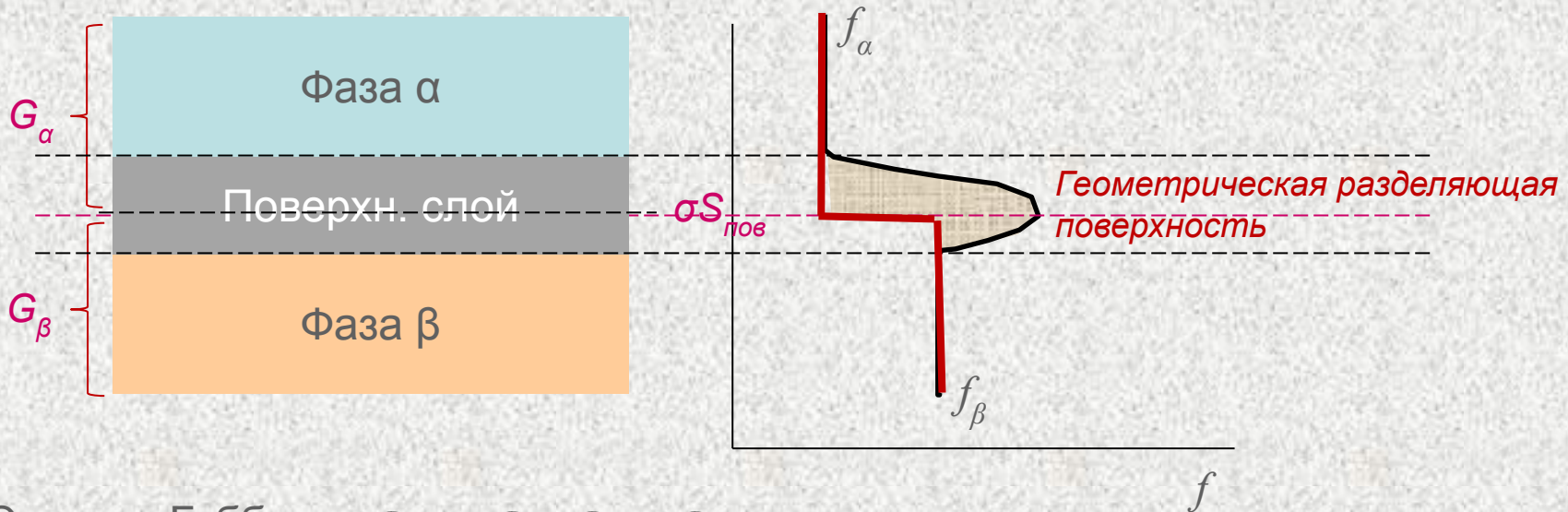
$$U = -\frac{A_{11}}{12\pi h^2}$$

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

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

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: $V = V_{\alpha} + V_{\beta}$

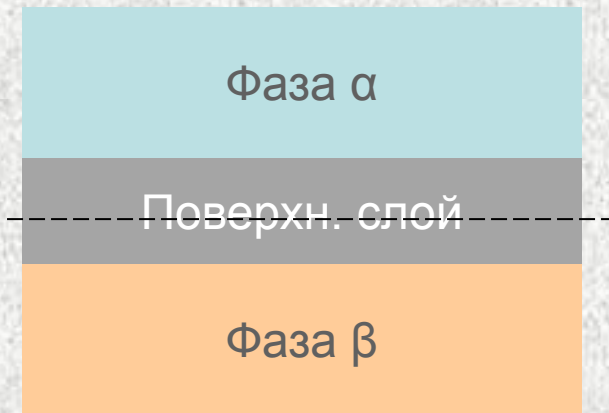
Внутренняя энергия: $U = U_{\alpha} + U_{\beta} + U_{\text{пс}}$

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 (эквимольярная 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:

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

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

(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: $a_i = c_i$ (с - концентрация)

$$\Gamma_i = - \frac{c_i}{RT} \frac{d\sigma}{dc_i} \quad - \text{ для предельно разбавленной системы}$$

Уравнение Гиббса - анализ

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad \text{- уравнение Гиббса}$$

Для двухкомпонентной системы:

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

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

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

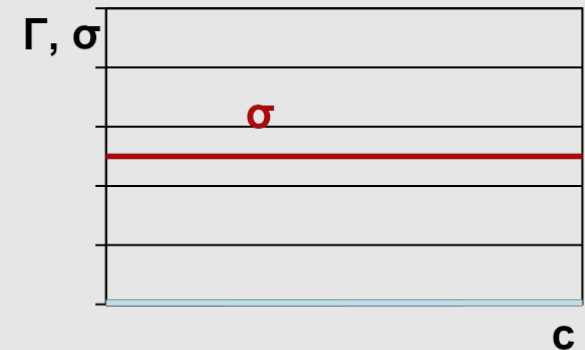
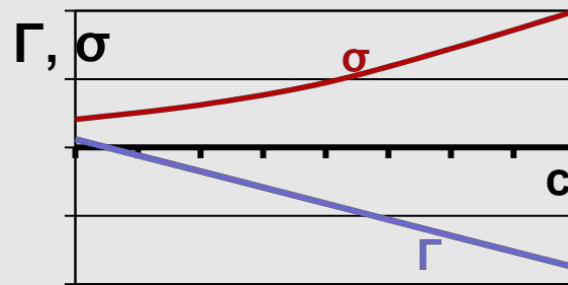
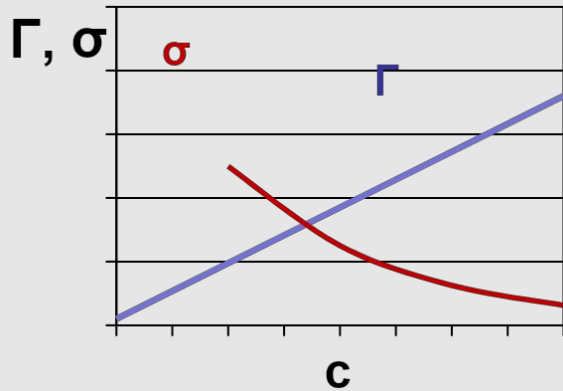
$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\sigma}{dc_2} \quad \text{- уравнение Гиббса для предельно разбавленной бинарной системы}$$

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

Поверхностная активность

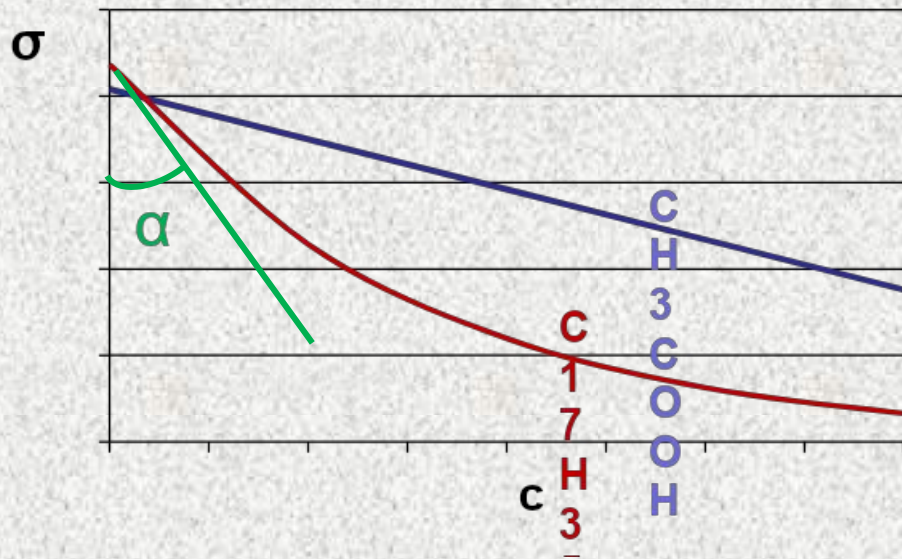
$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\sigma}{dc_2}$$

- уравнение Гиббса для предельно разбавленной бинарной системы



«Поверхностная азеотропия» - разделения не происходит

Поверхностная активность



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

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

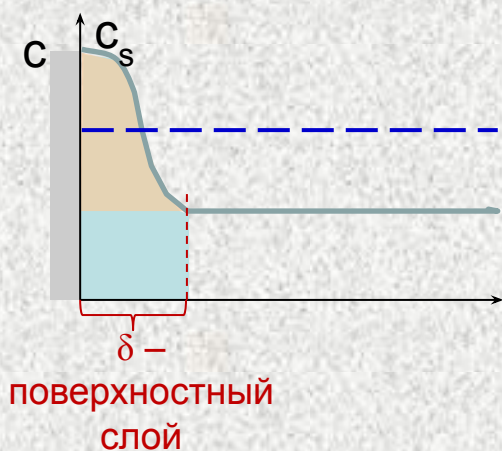
$$-\text{ctg } \alpha = g$$

Для гомологических рядов спиртов и жирных кислот:

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

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 A
- Гиббсовская адсорбция Γ

Общее количество вещества в системе:

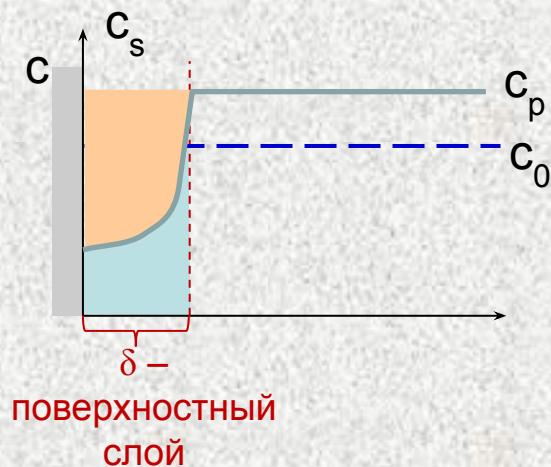
$$n = c_0 V$$

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

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

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

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 $\Gamma \approx A$