

Лекція 1

Тема лекції: "Явище адсорбції. Закономірності адсорбційних процесів"

Мета лекції – розглянути явище адсорбції та з'ясувати закономірності адсорбційних процесів.

План лекції

1. Класифікація адсорбентів за розмірами пор.
2. Фізична адсорбція.
3. Мономолекулярна адсорбція.

Текст лекції

1. Класифікація адсорбентів за розмірами пор

Традиційно пористі адсорбенти знаходять використання для тонкої очистки рідин і газів, розділення та концентрування різних хімічних речовин тощо. Для вирішення екологічних проблем, зокрема очистки питної і стічних вод від йонів важких металів, абсорбованих газів і шкідливих домішок кислого та основного характеру широко застосовують силікагель, оксид алюмінію, цеоліти та вуглецеві матеріали.

Різноманітні за хімічним складом, і атомною будовою адсорбенти впродовж тривалого часу поглиблено вивчалися, що дозволило їх розділити на групи. Це суттєво полегшило їх відбір і використання при вирішенні конкретних завдань. Кисельов А.В. виділив чотири типи адсорбентів: непористі, макропористі, тонкопористі та змішані.

Важливою характеристикою адсорбентів є їх дисперсність та пористість, від яких залежить їх питома поверхня S_n . Під дисперсністю розуміють ступінь подрібнення речовини, яку можна пов'язати з питомою поверхнею матеріалу:

$$S_n = \frac{S}{V} = kD = K\frac{1}{a} \quad (1.1),$$

де S – поверхня частинок адсорбента, m^2 ; V – об'єм дисперсної фази, m^3 ; k – коефіцієнт, що враховує форму частинок; D – величина, яка зворотна розміру частинок і показує їх кількість, що вміщується в одиниці довжини; $D = 1/a$ (ступінь дисперсності).

Для пористих матеріалів величина питомої поверхні включає зовнішню та внутрішню поверхню. Цей показник залежить як від величини поверхні

пор, так і їх форми. Пори можуть бути наскрізними – відкритими з двох сторін, бутилкоподібними (вузькогорлі, відкриті з однієї сторони) та циліндричними і конусовидними, великими і малими за розмірами.

Дубінін М.М. запропонував розділяти пори вуглецевих матеріалів на три групи: мікропори, перехідні пори і макропори. Ефективний радіус мікропор може становити $< 1,8$ нм і є співрозмірним із розмірами сорбованих молекул. Силоне поле мікропор, внаслідок високого адсорбційного потенціалу стінок, обумовлює об'ємне їх заповнення.

Перехідні або мезопори мають ефективний радіус в межах від 1,9 до 200 нм. Їх поверхня доступна для мономолекулярної і полімолекулярної адсорбції, а також капілярної конденсації адсорбтиву. Мінімальний розмір мезопор пов'язаний з межею використання рівняння Кельвіна. Питома поверхня мезопор адсорбентів лежить в межах від 10 до 400 м²·г⁻¹.

Ефективний радіус макропор становить > 200 нм, а питома поверхня знаходиться в межах 0,5-2 м²·г⁻¹. Головна їх роль полягає в транспортуванні молекул адсорбтиву до поверхні дрібних пор.

2. Фізична адсорбція

Адсорбція молекул адсорбтиву на поверхні твердого тіла відбувається внаслідок дії на них сил притягання зі сторони поверхневих атомів. Адсорбцію розглядають як диполь-дипольну взаємодію, яка є характерною для всіх речовин. Молекула адсорбтиву і адсорбуюча поверхня поляризують одна одну, а взаємодія між цими індукованими диполями супроводжується зменшення поверхневої енергії і проявляється екзотермічним ефектом. Отож фізична адсорбція приводить до зменшення ентропії в системі адсорбент-адсорбтив, оскільки молекули адсорбтиву переходять у більш впорядкований стан. Сили, що спричиняють фізичну адсорбцію відносяться до того ж типу, що сили, які зумовлюють конденсацію газу або пари рідини. Вони відомі як сили Ван-дер-Ваальса. Теплота, яка виділяється в процесі фізичної адсорбції за величиною є того ж порядку, що й теплота, яка виділяється при конденсації газу.

Величина адсорбції суттєво залежить від природи твердого тіла і адсорбуючих молекул, а також є функцією тиску (або концентрації) та температури.

Розглянемо спочатку спрощену модель явища адсорбції, запропоновану Ленгмюром. Серед відомих теорій фізичної адсорбції найбільш детальна модель міжмолекулярних взаємодій розвинена Ван-дер-Ваальсом [1-3]. Сили міжмолекулярної взаємодії можна розділити на три види: електростатичні,

поляризаційні (індукційні) і дисперсійні. Електростатичні сили іноді називають орієнтаційними.

Електростатичні сили виражають енергію взаємодії двох постійних диполів за відповідної температури T :

$$E = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3r^6} \cdot \frac{1}{kT} \quad (1.2),$$

де μ – дипольний момент; r – відстань між диполями.

Поляризаційні взаємодії, обумовлені деформацією електронної оболонки однієї молекули під впливом електричного поля другої, завжди приводить до зниження енергії притягання молекул.

При великій відстані між нейтральними молекулами головний вклад у поляризаційну енергію $E_{\text{п}}$ вносить взаємодія постійного диполя полярної молекули з індукованим диполем другої молекули.

Цю взаємодію іноді називають індукційною. Енергія $E_{\text{п}}$ розраховують за формулою Дебая:

$$E_{\text{п}} = \frac{\mu_1^2 a_2 + \mu_2^2 a_1}{r^6} \quad (1.3),$$

де a_1 і a_2 – середня статистична поляризованість відповідно молекул 1 і 2.

Дисперсійна взаємодія обумовлена кореляційним рухом електронів двох взаємодіючих молекул, в результаті якого відстань між електронами цих молекул збільшується, приводить до зменшення енергії їх взаємодії. Дисперсійні взаємодії мають універсальний характер, оскільки існують між любими молекулами. Енергія дисперсійної взаємодії $E_{\text{д}}$ двох атомів або сферичних симетричних молекул визначається за формулою Лондона:

$$E_{\text{д}} = \frac{-3a_1 a_2 I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)r^6} \quad (1.4),$$

де I_1 та I_2 – потенціали йонізації відповідно молекул 1 і 2.

Ван-дер-Ваальсові сили відносяться до слабких, енергія зв'язку між молекулами оцінюється від одиниці до десятки кДжоль·моль⁻¹.

3. Мономолекулярна адсорбція

Ленгмюр [3,4] розглядав поверхню твердого тіла як множину адсорбційних центрів, де кожний із них здатний адсорбувати лише одну

молекулу адсорбтиву. Він вважав, що адсорбована молекула стає деякий час зв'язаною, а потім десорбується (випаровується). Стан рівноваги при адсорбції визначається рівністю швидкостей конденсації та випаровування молекул.

Згідно теорії Ленгмюра поверхня адсорбенту є однорідною і всі центри адсорбції однакові. Ленгмюр вивів рівняння ізотерм адсорбції для газів і парів на твердій поверхні:

$$\Gamma = \frac{A_M K p}{1 + K p} \quad (1.5),$$

де Γ – величина адсорбції, що відповідає тиску p , моль·кг;
 A_M – ємність моношару; K – константа рівноваги адсорбції, залежна від тиску і температури.

Рівняння (1.5) вказує, що при зростанні тиску величина адсорбції збільшується і досягає максимального значення при $vp \gg 1$. За цих умов ізотерма стає паралельною осі абсцис.

При малих значеннях тиску рівняння Ленгмюра стає рівнянням Генрі $\Gamma = A_M \cdot K \cdot p$, згідно якого кількість адсорбованої речовини пропорційна тиску.

Для графоаналітичного розрахунку коефіцієнта в рівняння Ленгмюра записують в лінійній формі:

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{A_{MB}} + \frac{p}{A_M} \quad (1.6)$$

На осі абсцис відкладають величину тиску P , а на осі ординат – P/A .

При виведенні рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра неявно приймаються наступні постулати:

- молекули адсорбтиву повинні вести себе як молекули ідеального газу;
- величина адсорбції обмежена ємністю мономолекулярного шару;
- поверхня адсорбенту однорідна, тобто всі адсорбційні центри мають однакове споріднення до молекул адсорбтиву;
- адсорбовані молекули не взаємодіють між собою;
- локалізовані молекули не переміщуються в поверхневому шарі.

Перший постулат справедливий при низьких тисках газовидного адсорбтиву, другий – завжди не відповідає реальному стану при високих тисках газу. Третє припущення не виконується, оскільки окремі грані мікрочастин адсорбенту мають різну спорідненість із молекулами газу, а ребра, тріщини і дефекти кристалу створюють додаткові адсорбційні центри.

Неоднорідність поверхні приводить до зниження енергії адсорбції по мірі заповнення поверхні молекулами адсорбтиву.

Неправомірність четвертого постулату була доказана експериментально. Виявилось, що в деяких випадках теплота адсорбції може зростати із збільшенням поверхневої концентрації адсорбованих молекул. П'яте припущення теж не відповідає дійсності, оскільки існують докази того, що поверхневі плівки можуть бути рухливими.

Висновки

1. Адсорбцію розглядають як диполь-дипольну взаємодію, яка є характерною для всіх речовин. Молекула адсорбтиву і адсорбуюча поверхня поляризують одна одну, а взаємодія між цими індукованими диполями супроводжується зменшенням поверхневої енергії і проявляється екзотермічним ефектом.
2. Ван-дер-Ваальс розділив сили міжмолекулярної взаємодії на три види: електростатичні, поляризаційні (індукційні) і дисперсійні.
3. Згідно теорії Ленгмюра поверхня адсорбенту є однорідною і всі центри адсорбції однакові.

Контрольні запитання

1. Запишіть рівняння залежності питомої поверхні матеріалу від ступеня його дисперсності.
2. Суть теорії адсорбції Ленгмюра.
3. Виведіть загальне рівняння локалізованої адсорбції.
4. Поясніть фізичний зміст констант рівняння Ленгмюра.

Література

1. Курс физической химии : В 2 т. / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др. – М.: Химия, 1969. – Т. 1. – 592 с.
2. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1964. – 248 с.
3. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1975. – 256 с.
4. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.