

Лекція 3

Тема: “Капілярна конденсація та полімолекулярна адсорбція”

Мета лекції – розглянути явища капілярної конденсація та полімолекулярної адсорбції.

План лекції:

- 1. Конденсація молекул газу в капілярах.**
- 2. Полімолекулярна адсорбція.**

Текст лекції

1. Конденсація молекул газу в капілярах

Для твердих тіл із розвиненою пористою структурою, а також для матеріалів, що мають шарувату будову, поверхня, в розрахунку на грам адсорбенту, може бути не тільки великою, але й суттєво неоднорідною. Дані матеріали містять велику кількість капілярів як мікроскопічних так і макроскопічних розмірів, в тому числі й багато капілярів молекулярних розмірів.

При адсорбції пористими матеріалами молекули адсорбтиву оточені значно більшою кількістю поверхневих атомів ніж при адсорбції на плоскій поверхні. Внаслідок адитивності сил Ван-дер-Ваальса теплота адсорбції для дрібних пор буде значно більшою, ніж для плоскої поверхні. Пара адсорбтиву в порах буде конденсуватися при тисках, які значно менші тиску насиченої пари над плоскою поверхнею. Причиною цього є наявність в капілярах вигнутих менісків, внаслідок чого рідкі шари, що адсорбувалися на стінках, зливаються.

Явище конденсації відрізняється від фізичної адсорбції. Відмінність полягає в тому, що фізична адсорбція може відбуватися на плоскій поверхні, тоді як капілярна конденсація в таких умовах неможлива. Теорія капілярної конденсації розвинена в працях Томсона, Лапласа, Жігмонді [1-4] і добре узгоджується з потенціальною теорією Полянї.

Зміна молярної вільної енергії речовини в залежності від кривизни поверхні є найважливішим термодинамічним співвідношенням. Цей вплив можна оцінити, використовуючи введення Юнгом і Лапласом уявлення про існування переходу тиску Δp на міжфазній границі.

Зміна механічного тиску δp при постійній температурі приводить до зміни молярної вільної енергії:

$$\Delta G = \int V p \quad (3.1),$$

Якщо молярний об'єм V вважати постійним і замінити Δp на вираз

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.2),$$

тоді рівняння (2.7) набуде вигляду:

$$\Delta G' = \sigma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.3),$$

У загальному випадку для опису викривленої поверхні необхідно вводити два радіуси кривизни.

Вільну енергію речовини пов'язують із пружністю її пари. Вважаючи пару ідеальним газом, можна записати

$$G' = G^0 + RT \ln p \quad (3.4),$$

У результаті для сферичної поверхні радіусом r отримаємо:

$$RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{2\sigma v}{r} \quad (3.5),$$

де p_0 – нормальна пружність пари рідини;

p - тиск пари над викривленою поверхнею.

Рівняння (3.5), як і рівнянням Юнга-Лапласа, являються основними аналітичними формулами фізичної хімії поверхні.

Для капель рідини Δp – величина позитивна і тому при їх наявності пружність пари більша за нормальну. Для води, наприклад, при $r = 10^{-3}$ мм p/p_0 рівне $\sim 1,001$, а при $r = 10^{-5}$ мм – становить 1,114.

При виведенні рівняння Томсона – Лапласа для системи капілярів різних радіусів автори [6] використали співвідношення:

$$Mgh = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.6),$$

де M – молекулярна маса рідини; h – висоти піднімання рідини в капілярі, та рівняння рівноваги сил поверхневого натягу рідини на змочуючій поверхні ($2\pi r\sigma$) і сил гідростатичного тиску даної рідини в капілярі ($\pi R^2 \rho gh$)

$$2\pi r\sigma = \pi R^2 \rho gh \quad (3.7),$$

де ρ – питома густина рідини; g – гравітаційна стала; R – радіус капіляру.

Розв'язуючи обидва рівняння для двох різних за радіусом капілярів відносно h і прирівнюючи криві частини рівнянь між собою, отримуємо вираз:

$$RT \ln \left[\frac{ph_2}{p_0h_1} \right] = 2\sigma V \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.8),$$

де: 1 і 2 – індекси при h і R відносяться до капілярів меншого і більшого радіусів.

Рівняння (2.4) показує, що процеси конденсації відбуваються краще у вузьких капілярах, оскільки $Ph_1 > Ph_2$.

Згідно Жігмонді [3] конденсація пари в порах адсорбента носить двоякий характер – адсорбційний і конденсаційний (не зв'язаний з адсорбцією).

Приймаючи до уваги те, що в реальних адсорбентах форма пор може бути різною, вводять поняття ефективних радіусів R_{ef} , еквівалентних за величиною радіусів циліндричних пор.

При адсорбції, яка супроводжується капілярною конденсацією, часто спостерігається явище сорбційного гістерезису, при якому ізотерми адсорбції і десорбції не співпадають – десорбція проходить при менших тисках порівняно з адсорбцією. Однією з причин гістерезису може бути відмінність форми і кривизни меніска адсорбтиву в порах при адсорбції і десорбції.

2. Полімолекулярна адсорбція

При фізичній адсорбції молекули адсорбтиву можуть зв'язуватися поверхнею адсорбенту, утворюючи плівку товщиною в декілька шарів.

Згідно теорії Поляні фізична адсорбція зумовлена Ван-дер-Ваальсовими силами, радіус дії яких більший ніж сили некомпенсованих валентностей поверхневих атомів у теорії Ленгмюра, тому адсорбція не завершується утворенням мономолекулярного шару, а приводить до формування полі молекулярного шару. Дійсно, при детальному вивченні ізотерм адсорбції пари речовин на різних адсорбентах, було виявлено, що найбільш загальним типом являються не ленгмюрівські ізотерми, а так звані S – подібні ізотерми, в яких адсорбція не завершується утворенням моно шару, а призводить до утворення багат шарового покриття.

Загальну теорію S – подібних ізотерм розробили Брунауер, Еммет і Тейлор (теорія БЕТ) [5].

Автори теорії БЕТ прийняли три припущення: а) у всіх шарах, крім першого, теплота адсорбції рівна молярній теплоті конденсації; б) у всіх шарах, крім першої умови конденсації – випаровування ідентичні; в) при $P = P_0$ відбувається об'ємна конденсація адсорбтиву, тобто число шарів стає безкінечним.

Автори полі молекулярної теорії показали, що зона утворення моно шару на ленгмюровській ізотермі адсорбції займає ділянку кривої від початку ізотерми до точки перегину (точка В). крутий підйом ізотерми вгору вище цієї точки засвідчує утворення полі молекулярного покриття. Другий підйом ізотерми пов'язують із капілярною конденсацією адсорбтиву.

Враховуючи динамічний характер адсорбції автори БЕТ вивели рівняння ізотерми полі молекулярної адсорбції $A = f(p)$:

$$A = \frac{A_{\infty} C \frac{p}{p_0}}{\left(1 + \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]} \quad (3.9),$$

де A_{∞} – адсорбційна ємність насиченого моно шару, що визначається площею молекули газу, яку вона займає в насиченому моно шарі; C – константа, що залежить від енергії взаємодії молекул в адсорбційному шарі; p_0 – тиск насиченої пари.

Дане рівняння перетворюють в більш зручну для практики лінійну форму:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{A(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.10),$$

Константа C є функцією теплоти адсорбції Q , скритої теплоти конденсації пари L і ентропійного множника C_0 :

$$C = C_0 e^{\frac{(Q-L)}{RT}} \quad (3.11),$$

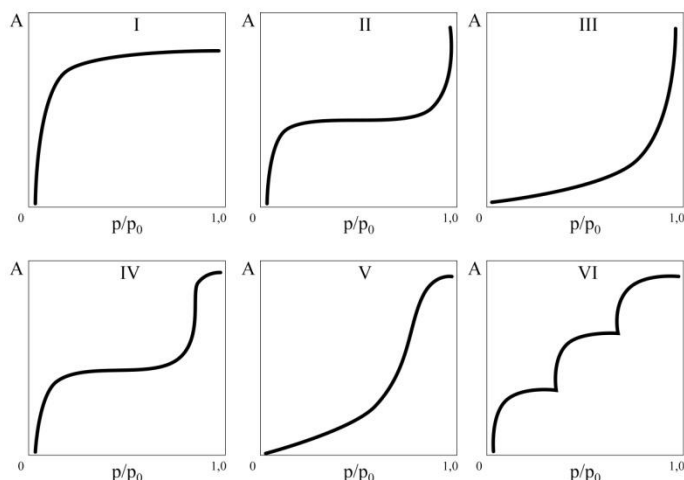


Рис.3.1. Типи ізотерм адсорбції

Рівняння (3.10) дозволяє графоаналітичним методом визначити обидва параметри A_∞ і C . Прямая лінія відтинає на осі ординат відрізок рівний $1/A_\infty C$, а тангенс кута її нахилу до осі абсцис дорівнює $\frac{C-1}{A_\infty C}$. Складають систему двох рівнянь із двома невідомими і знаходять A_∞ і C .

Теорія БЕТ, як і теорія Ленгмюра, вказує шлях для визначення питомої поверхні пористих тіл. Визначивши за даними експерименту граничну адсорбцію A_∞ і знаючи площу S поперечного перерізу адсорбованої молекули, можна розрахувати питому поверхню матеріалу за формулою:

$$S_n = A_\infty \cdot N_a \cdot S \quad (3.12),$$

де N_a – число Авогадро.

Брунауер проаналізував реальні ізотерми адсорбції на 30 різних адсорбентах і запропонував їх класифікацію на п'ять основних типів (рис.

3.1). Ізотерма типу I характерна для випадку мономолекулярної адсорбції. Ізотерми типу II – V пов'язують з утворенням декількох адсорбційних шарів. Відмінність між ізотермами II, III, IV, V полягає в тому, що в перших випадках (II, III) адсорбція збільшується нескінченно при наближенні до тиску насиченої пари P_0 (характерно для непористих адсорбентів), а в інших випадках (IV, V) спостерігається границя адсорбції при досягненні тиску насиченої пари P_0 (для пористих твердих тіл).

Шостий тип ізотерм уведений за рекомендацією IUPAC по адсорбції. Він характерний для адсорбції інертних газів за температури 77K на однорідній поверхні графітизованих саж або моно кристалітів, сходинки відповідають послідовному заповненню окремих моношарів.

Висновки

1. Причиною конденсаційних процесів є наявність у порах вигнутих менісків, внаслідок чого рідкі шари, що адсорбувалися на стінках, зливаються. Явища конденсації відрізняються від фізичної адсорбції. Відмінність полягає в тому, що фізична адсорбція може відбуватися на плоскій поверхні, тоді як капілярна конденсація в таких умовах неможлива.

2. Для полімолекулярної адсорбції молекул газу типовими є так звані S – подібні ізотерми, в яких адсорбція не завершується утворенням моношару, а продовжується до утворення багат шарових плівок. На даний час відомі шість типів ізотерм адсорбції.

Контрольні запитання

1. Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ. Як визначити константи даного рівняння?
2. Яке практичне застосування має рівняння БЕТ?
3. Чим відрізняється теорія Ленгмюра від теорії БЕТ?
4. Чи здійснюється конденсація молекул газу на плоскій поверхні?
5. Сорбційний метод визначення питомої поверхні пористих і порошкових матеріалів.

Література

1. А. Адамсон. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 568с.
2. Грес С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306с.
3. Zsigmondy R.Z. Теорія обезвоживання и оводнения гелей / R.Z. Zsigmondy / Anorg. Allgem. Chem. – 1911, - Vol 71/ - P. 356.
4. Дубинин М.М. Поверхность и пористость адсорбентов / М.М. Дубинин // Основные проблемы теории физической адсорбции. – М.: Наука, 1970. – С. 251-269.
5. Brunauer S. Absorption of Gases in Multimolecular Layers, Stephan Brunauer, P.H. Emmet, Edward Teller // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – Vol. 60(2). – P. 1361-1369.
6. Комаров В.С., Ратько А.И. Адсорбенты: получение, структура, свойства. – Минск: Беларус. Навука. 2009. – 256с.
7. Фізична та колоїдна хімія / Кабичний В.І., Осіненко Л.К., Грицан Л.Д. та ін.. – Х.: Прапор, 1999. – 368с.

Контрольні питання

1. У чому полягають відмінності явищ абсорбції та адсорбції?
2. У чому полягає суть теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра?
Наведіть виведення рівняння ізотерми адсорбції.
3. Поясніть фізичний зміст констант рівняння Ленгмюра. В який спосіб визначаються константи рівняння Ленгмюра?
4. Хто створив теорію полі молекулярної адсорбції? Які припущення прийняті в теорії БЕТ?
5. Чим відрізняється теорія БЕТ від теорії Ленгмюра?
6. Яке явище називається капілярною конденсацією?