

## Лекции по дисциплине «Физическая и коллоидная химия»

### Тема: «Поверхностные явления и адсорбция»

#### Лекция № 1 Сорбция. Основные понятия и определения. Адсорбция на границе раздела твердое – газ. Теория адсорбции Ленгмюра, БЭТ – теория

Одним из важнейших разделов физической химии является раздел, посвященный поверхностным явлениям, происходящим на границе раздела фаз. Основное понятие химии поверхностных явлений – **адсорбция**. Адсорбция – это поглощение вещества из газовой или жидкой среды поверхностным слоем твердого тела или жидкости. В зависимости от природы граничащих поверхностей (твердое – жидкость, жидкость – жидкость, жидкость – воздух и пр.) используются различные подходы к оценке степени адсорбции. Для пищевых технологий очень важно знать физико-химические основы процесса адсорбции на границе твердое тело – жидкость, так как этот вид адсорбции широко используется для осветления сахарных сиропов, очистки виноматериалов, разделения органических веществ разной природы и т.д.

#### 1.1 Сорбция. Основные понятия и определения

Все биологические объекты представляют собой гетерогенные системы, состоящие из нескольких фаз, которые отделены друг от друга поверхностями раздела. С особыми свойствами этих поверхностей связаны такие широко распространенные явления, как *поверхностное натяжение, сорбция, адгезия, смачивание*.

##### *Свободная поверхностная энергия*

В зависимости от агрегатного состояния контактирующих фаз различают *подвижные* и *неподвижные* границы их раздела. В системах *газ-жидкость* и *жидкость-жидкость* поверхность раздела подвижна, так как частицы на поверхности каждой фазы из-за теплового движения постоянно меняются. В системах *твердое вещество - газ* и *твердое вещество - жидкость* поверхность раздела неподвижна и определяется геометрией кристаллической решетки.

Частицы, находящиеся на поверхности раздела фаз, отличаются по своей энергии от частиц, находящихся в объеме фазы. Молекулы, находящиеся в объеме жидкости, со всех сторон окружены такими же молекулами, поэтому равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия равна нулю. В то же время молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, испытывают различное воздействие со стороны

многочисленных молекул жидкости и малочисленных молекул пара, поэтому равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия не равна нулю и направлена внутрь жидкости. Для перемещения молекулы из внутреннего слоя жидкости в поверхностный слой необходимо затратить дополнительную энергию на преодоление сил сцепления ее с окружающими молекулами. Затраченная энергия переходит в избыточную энергию молекул поверхностного слоя (рис.1.1).



Рис. 1.1 – Иллюстрация возникновения свободной поверхностной энергии на границе раздела жидкость – газ (пар)

Такое же различие проявляется у атомов, молекул или ионов, образующих кристаллические решетки твердого тела, в зависимости от того, находятся ли они в объеме фазы (где силовое поле частицы полностью компенсировано силовыми полями соседних частиц) или в ее поверхностном слое (где происходит лишь частичная компенсация силовых полей). Таким образом, **потенциальная энергия частиц, находящихся на поверхности раздела фаз, выше, чем у аналогичных частиц, расположенных в объеме фазы.**

*Термодинамическая функция, характеризующая энергию взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз, называется свободной поверхностной энергией Гиббса  $G_s$ .*

Свободная поверхностная энергия зависит от количества частиц на поверхности раздела, поэтому она прямо пропорциональна площади раздела фаз  $S$ :

$$G_S = \sigma S \quad (1.1)$$

Для подвижных поверхностей раздела фаз коэффициент пропорциональности  $\sigma$  называется *поверхностным натяжением*. По своему физическому смыслу поверхностное натяжение равно работе, которую нужно затратить на образование единицы поверхности раздела.

### *Поверхностное натяжение*

**Поверхностное натяжение  $\sigma$  (Н/м или Дж/м<sup>2</sup>) – важнейшая молекулярная константа, характеризующая полярность жидкости при постоянной температуре.** В учении о поверхностных явлениях понятие «полярность» означает интенсивность поля молекулярных сил. Эта характеристика межмолекулярного сцепления связана с такими параметрами жидкости, как  $\mu$  - дипольный момент,  $\alpha$  - поляризуемость и  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость.

Величина поверхностного натяжения зависит от природы контактирующих фаз; так, для полярных жидкостей вследствие более сильного межмолекулярного взаимодействия поверхностное натяжение существенно выше, чем для неполярных жидкостей. С ростом температуры поверхностное натяжение уменьшается, поскольку снижается различие в энергии частиц контактирующих фаз. При критической температуре, когда полностью исчезает различие между паром и жидкостью, оно становится равным нулю. Увеличение давления в газовой фазе, способствуя возрастанию концентрации молекул в ней, снижает различие в энергиях взаимодействия частиц жидкости и пара и уменьшает поверхностное натяжение.

Существование избытка или сгущения свободной энергии на границе раздела фаз в поверхностном слое можно доказать различными способами. **Энергетический подход:** Средние значения равнодействующей сил взаимодействия молекулы в глубине жидкой фазы с окружающими молекулами равны нулю вследствие симметричности силового поля. На границе раздела с газом силы взаимодействия поверхностных молекул с жидкой фазой больше, чем с газообразной, поэтому равнодействующая направлена нормально к поверхности в сторону жидкой фазы (рис. 1.1). Чтобы вывести молекулу из глубины жидкой фазы к поверхности, необходимо совершить работу против межмолекулярных сил. Мерой работы образования единицы поверхности и служит поверхностное натяжение:

$$\sigma = \frac{dW}{dS}, \text{ [Дж/м}^2\text{]}, \quad (1.2)$$

где  $dW$  – работа, заключающаяся в изменении площади поверхностного слоя на величину  $dS$ . Можно сказать, что *поверхностное натяжение*

*представляет собой избыток свободной энергии, приходящейся на единицу поверхности раздела.*

**Силовой подход:** Поверхностное натяжение – сила, стягивающая гипотетическую пленку на поверхности жидкости и противодействующая ее растяжению:

$$\sigma = \frac{P}{2l}, \text{ [Н/м]}, \quad (1.3)$$

т.е. свободная поверхностная энергия единицы поверхности равна силе, отнесенной к единице длины

Основные методы измерения поверхностного натяжения жидкостей можно разделить на 2 группы.

1. Статические:

- метод капиллярного поднятия;
- метод уравнивания пластинки;
- метод лежащих или висящих капель или пузырька.

2. Полустатические:

- метод наибольшего давления в пузырьках (метод Ребиндера);
- метод подсчета количества капель при отрыве от конца капилляра (сталагмометрический).

Методы, имеющие дело с каплями, основываются на анализе отклонения формы капель от сферической под действием сил земного тяготения или центробежных сил. Другие методы основываются на законах смачивания поверхности твердых тел. Рассмотрим подробно два метода определения поверхностного натяжения жидкостей.

**Согласно второму началу термодинамики все самопроизвольные процессы протекают в направлении, приводящем к уменьшению энергии Гиббса. Поскольку  $G_S$  зависит от двух параметров -  $\sigma$  и  $S$ , то все поверхностные явления происходят самопроизвольно либо при снижении  $\sigma$  (различные виды *сорбции*), либо при снижении  $S$  (слияние капель жидкости или пузырьков газа - *коалесценция* и слипание частиц в дисперсных системах - *коагуляция*).**

**Сорбция** - (лат..sorbeo – поглощаю) – явление, сопровождающее двухфазные многокомпонентные системы. Различают адсорбцию и абсорбцию.

**Адсорбция** имеет место на границах раздела: газ – тв. тело, жидкость – тв. тело, жидкость – жидкость, газ – жидкость при отсутствии химического взаимодействия и растворения.

**Абсорбция** наблюдается на границе раздела газ – жидкость и сопровождается растворением газа в объеме жидкости с или без химического взаимодействия.

## Основные термины

- **Адсорбция** – самопроизвольный процесс накопления вещества на поверхности раздела фаз.
- **Адсорбент** – вещество, на котором происходит адсорбция.
- Вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, называется **адсорбтивом**, а уже адсорбированные молекулы – **адсорбатом**.
- **Абсорбция** – процесс поглощения одного вещества всем объемом другого, а не только его поверхностью.
- **Сорбция** – любой процесс поглощения вещества (как адсорбция, так и абсорбция).

Теплота адсорбции  $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$  всегда отрицательна, так как  $\Delta G$  и  $\Delta S$  отрицательны при самопроизвольной адсорбции.

То есть все адсорбционные процессы экзотермичны. Адсорбция характеризуется величиной

$$\Gamma_i = n_i/S, \quad (1.4)$$

т. е. числом частиц, адсорбированных на единице поверхности.

**Твёрдые адсорбенты** обладают развитой поверхностью, величина которой составляет 1 – 2000 м<sup>2</sup> /г. Если поверхность адсорбента неизвестна, то количество поглощённого газа относят к 1 см<sup>3</sup> или к 1г адсорбента.

**Зависимость  $\Gamma = f(P)$  или  $\Gamma = f(C)$  при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.**

### 1.2 Адсорбция на границе раздела твердое – газ.

Явление концентрирования газов на границе твердое тело — газ (адсорбция газов твердыми телами) было открыто в конце XVIII в. независимо шведским химиком и фармацевтом К. Шееле (1742—1786) и итальянским профессором Ф. Фонтана (1730—1805).

**Фонтана** обнаружил, что свежепрокаленный древесный уголь обладает способностью поглощать различные газы в объемах, значительно превосходящих его собственный объем (рис.1.2).

**Шееле** установил, что в ряде случаев этот процесс обратим: при изменении условий поглощенный газ может выделяться.



**Карл Вильгёльм Шёеле** (швед. Carl Wilhelm Scheele; 9 декабря 1742, Штральзунд — 21 мая 1786, Чёпинг) — шведский химик-фармацевт. Он выделил и исследовал множество химических соединений, а также стал первооткрывателем нескольких химических элементов, в частности, кислорода.



**Феличе Фонтана** (итал. *Felice Fontana*; 15 апреля 1730, Помароло — 10 марта 1805, Флоренция) — итальянский учёный - физик, натуралист и анатом, ботаник, химик. Известен открытием действия водяного пара на раскаленный уголь, которое он совершил в 1780 году.

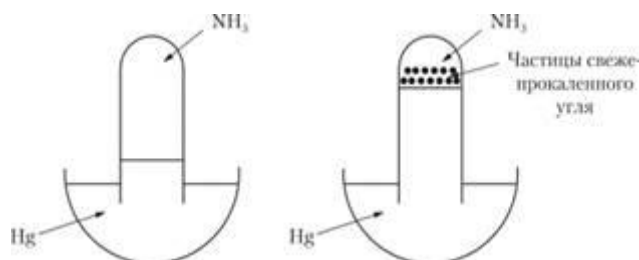
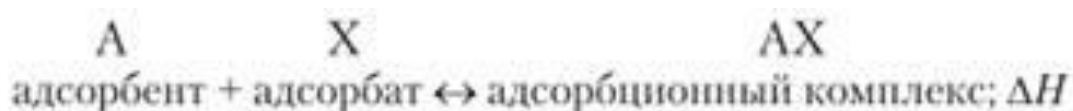


Рис. 1.2 – Опыт Фонтана

**Твердое тело**, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**; вещество, которое адсорбируется на поверхности адсорбента, называют **адсорбтивом или адсорбатом**.

Любая твердая поверхность при рассмотрении в электронном микроскопе оказывается шероховатой. Наблюдаемые неровности — микродефекты — превышают атомные размеры в десятки и сотни раз (десятки нанометров). Наличие таких микродефектов обуславливает некоторый избыточный запас поверхностной энергии Гиббса системы. В соответствии с уравнением (1.1) эта энергия тем больше, чем больше удельная поверхность системы. Адсорбция обусловлена силами, действующими на поверхности адсорбента. Эти силы имеют ту же природу, что и силы молекулярного притяжения (ван-дер-ваальсовы силы), обуславливающие, например, конденсацию пара в жидкость.

Силовое поле частиц адсорбента, расположенных на его поверхности, компенсировано частично. Поэтому на поверхности адсорбента действуют остаточные силы, способные притягивать молекулы веществ, находящихся в контакте с поверхностью адсорбента.



В энергетическом отношении участки поверхности твердого тела неравноценны. Адсорбция в первую очередь происходит на участках поверхности с наибольшим локальным запасом поверхностной энергии Гиббса.

В зависимости от характера действующих сил различают **физическую и химическую адсорбцию**. Для физической адсорбции характерны небольшая теплота (от -4 до -40 кДж/моль) и обратимость процесса. Адсорбция газов твердыми телами протекает с большой скоростью, поэтому адсорбционное равновесие устанавливается практически мгновенно. Теплоты химической адсорбции находятся в пределах от -40 до -400 кДж/моль, и по своему характеру процесс является необратимым. При этом молекулы адсорбата и адсорбента должны обладать энергией, которая превышает некоторое пороговое значение (энергия активации).

**!!!** При наличии у адсорбента пористой структуры удерживание вещества поверхностью (адсорбция) может сопровождаться диффузией вещества вглубь адсорбента. Этот процесс называется абсорбцией. **В этом случае под абсорбцией понимают самопроизвольное поглощение веществ, при котором поглощаемые вещества (абсорбаты) вследствие диффузии**



распределяются по всему объему вещества - поглотителя (*абсорбента*). Кроме этого может происходить конденсация в узких порах.

**Переход поглощаемого газа или пара в жидкое состояние в узких порах адсорбента называется капиллярной конденсацией.** Капиллярная конденсация происходит вследствие того, что давление насыщенного пара над сильно вогнутым мениском жидкости в узком капилляре меньше давления насыщенного пара данной жидкости над плоской ее поверхностью.

В реальных условиях эти процессы протекают совместно. Разделить или идентифицировать их в большинстве случаев трудно. Поэтому для характеристики взаимодействия адсорбента с адсорбтивом применяется более общий термин — сорбция.

Таким образом, **сорбция представляет собой сложный физико-химический процесс, который можно рассматривать как сумму более простых процессов — адсорбции, абсорбции и капиллярной конденсации.**

Количество адсорбированного газа может быть определено как по приращению массы адсорбента, так и по уменьшению давления адсорбата.

Адсорбция газа на твердом теле измеряется количеством газа, адсорбированным единицей массы твердого тела (моль/кг или моль/г).

**Величина адсорбции зависит от температуры, давления и природы адсорбата, удельной поверхности и природы адсорбента.**

На поверхности твердого тела при прочих равных условиях лучше адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость. Например, активированный уголь хорошо адсорбирует хлор ( $T_K = 239,7$  К), аммиак ( $T_K = 240$  К), но не адсорбирует оксид углерода (II) ( $T_K = 83,0$  К), азот ( $T_K = 77,0$  К), водород ( $T_K = 20,0$  К).

**!!! Вследствие плохой адсорбции в зоне пожара, где много оксида углерода (II), нельзя пользоваться обычным противогазом.**

В зависимости от природы адсорбенты делят на неполярные (гидрофобные) и полярные (гидрофильные). К первым относятся сажа, активированный уголь, тальк, фторопласт и др. Ко вторым - силикагель, алюмогель, глины, цеолиты.

**Неполярные адсорбенты** лучше адсорбируют неполярные органические соединения. Адсорбция таких соединений тем больше, тем выше их молекулярная масса.



**Полярные адсорбаты** лучше адсорбируются на поверхности ионных кристаллов. На поверхности адсорбентов, являющихся оксидами, как правило, имеются гидроксильные группы, поэтому они хорошо адсорбируют воду, спирты, амины и аналогичные полярные соединения.

Адсорбция зависит от давления адсорбата. В случае неосложненной адсорбции с ростом давления адсорбция возрастает до некоторого предельного значения  $a_{\max}$  (рис.1.3). Изотерма адсорбции газа состоит из трех участков. При очень малых равновесных давлениях адсорбция пропорциональна величине давления, что находит выражение в прямолинейном ходе изотермы адсорбции (участок 1). С дальнейшим ростом давления рост адсорбции замедляется, и этот участок изотермы изображается параболической кривой (участок 2). При больших давлениях газа величина адсорбции достигает предельного значения  $a_{\max}$ , которое не изменяется с дальнейшим увеличением давления адсорбтива (участок 3). Графически этот участок изображается горизонтальной прямой.

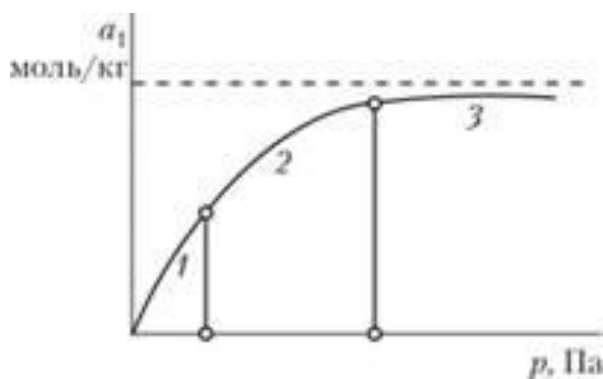


Рис. 1.3 – Изотерма адсорбции газа на твердом теле

Адсорбция газов на твердых телах — экзотермический процесс, сопровождается выделением теплоты. Обратный процесс — десорбция — является эндотермическим процессом, сопровождается поглощением теплоты. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье с ростом температуры адсорбция газов твердыми телами уменьшается. С молекулярно-кинетической точки зрения уменьшение адсорбции с ростом температуры, очевидно, связано с увеличением интенсивности теплового движения молекул адсорбата.

Для описания экспериментально наблюдаемой изотермы адсорбции предложено большое число уравнений. Чаще других используют уравнения Фрейндлиха и Лэнгмюра.

### 1. Изотерма Фрейндлиха

$$\Gamma = \frac{x}{m} = \beta \cdot C^{1/n} \quad (1.5)$$

где  $a$  — количество адсорбированного вещества;  $\beta$  - константа, численно равная адсорбции при равновесном давлении газа 101,3 кПа,  $C$  — концентрация газа, ммоль/л (можно использовать вместо концентрации давление  $p$  газа, кПа) ;  $n$  — константа, определяющая кривизну изотермы адсорбции, ее значение колеблется в пределах 0,1 - 0,6.

Изотерма Фрейндлиха представляет собой уравнение параболы и хорошо описывает экспериментальные данные только при средних значениях равновесных концентраций. Для определения констант, входящих в это уравнение, его логарифмируют, приводя к уравнению прямой:

$$\lg x/m = \lg \beta + 1/n \lg C$$

График изотермы адсорбции в логарифмических координатах имеет вид прямой, не проходящей через начало координат (рис.1.4). Отрезок от начала осей координат до места пересечения прямой с осью ординат численно равен  $\lg K$ , а тангенс угла наклона прямой численно равен  $1/n$ .

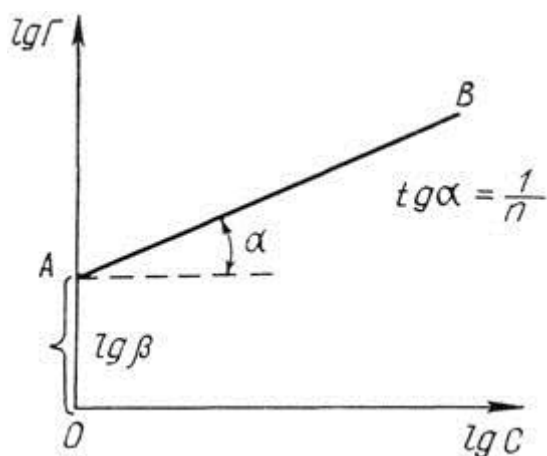


Рис.1.4 – Нахождение констант в уравнении Фрейндлиха графическим методом.

### 3. Изотерма Лэнгмюра

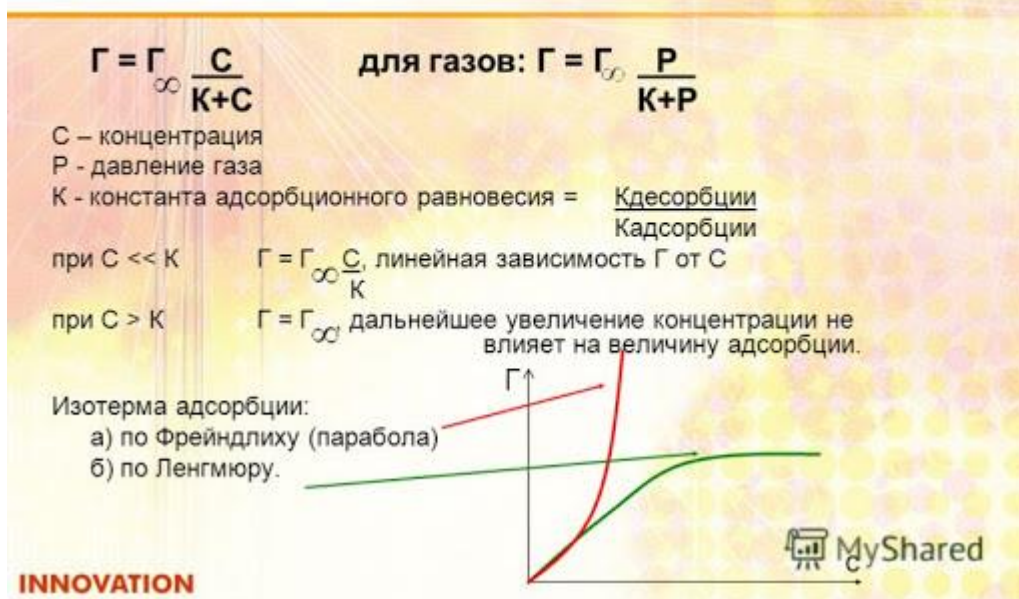
Уравнение изотермы адсорбции теоретически выведено И. Лэнгмюром (1881—1957) исходя из следующих предпосылок:

- 1) адсорбция молекул адсорбата происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на вполне определенных ее участках, называемых *адсорбционными центрами*. При малых давлениях заполняется лишь часть поверхности, соответствующая адсорбции;
- 2) адсорбционный центр удерживает только одну молекулу адсорбата; при больших давлениях на поверхности адсорбционных центров

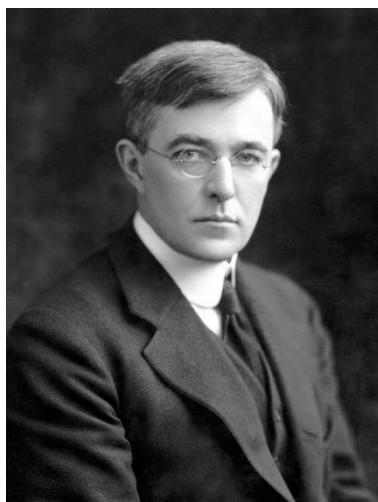
образуется мономолекулярный слой, соответствующий предельной адсорбции.

- 3) Адсорбированные молекулы находятся на адсорбционном центре лишь некоторое время, а затем десорбируются и заменяются другими молекулами.

## Уравнение Ленгмюра



$\Gamma_{\infty}$  - константа, равная предельной величине адсорбции, наблюдаемой при больших концентрациях.



**Ирвинг Ленгмюр** (англ. *Irving Langmuir*; 31 января 1881, Нью-Йорк — 16 августа 1957, Вудс-Хол, Массачусетс) — американский химик, лауреат Нобелевской премии по химии в 1932 году «за открытия и исследования в области химии поверхностных явлений».

Уравнение Лэнгмюра описывает ход экспериментальной изотермы при всех концентрациях растворенного вещества. При малых концентрациях, когда  $C \ll K$ , уравнение приобретает вид прямой, проходящей через начало координат ( $\Gamma = \Gamma_{\infty} C/K$ ). При больших концентрациях, когда  $C \gg K$ , получаем  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ .

***!!! Принцип очистки вдыхаемого воздуха от отравляющих газов и паров с помощью твердых адсорбентов был использован Зелинским при создании фильтрующего противогаза.***