

## Лекция № 2 Теория полимолекулярной адсорбции (Теория БЭТ). Адсорбция на границе раздела жидкость – газ. Уравнение Гиббса

### 2.1 Теория полимолекулярной адсорбции (Теория БЭТ)

При очень больших концентрациях адсорбата на изотерме адсорбции после участка, соответствующего насыщению поверхности, обычно наблюдается резкое увеличение адсорбции. Оно связано с переходом от мономолекулярной адсорбции к полимолекулярной, когда происходит наслаивание адсорбированных молекул друг на друга. Для пористых адсорбентов полимолекулярная адсорбция сопровождается капиллярной конденсацией.

**Уравнение Ленгмюра можно использовать только при отсутствии адсорбции вещества сверх мономолекулярного слоя.** Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической, а часто и при адсорбции из растворов.

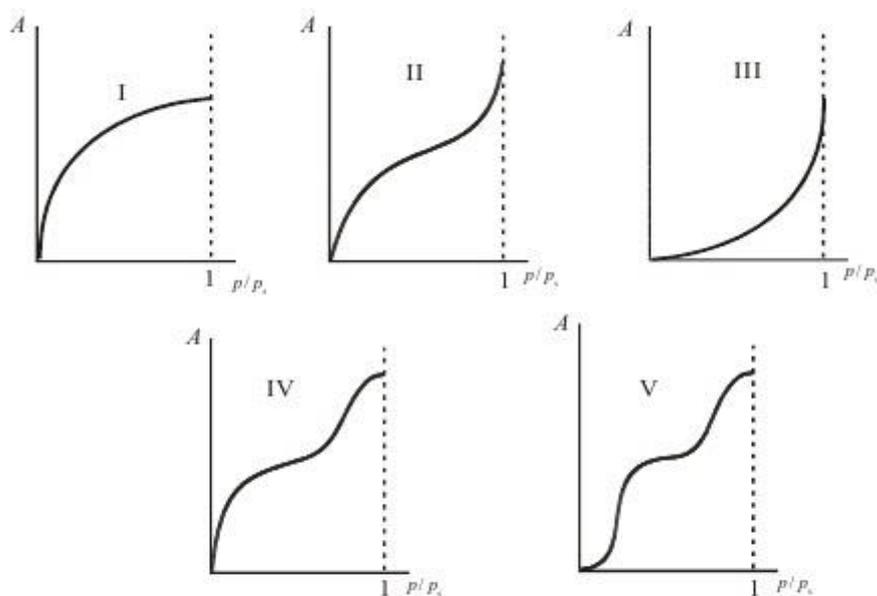
В большинстве случаев реальная поверхность твердого тела не вполне однородна энергетически; адсорбция, как правило, не является строго локализованной; адсорбированные молекулы практически всегда взаимодействуют между собой; наконец, стехиометрия может нарушаться, вследствие чего адсорбция не будет ограничена образованием одного слоя. Поэтому реальные изотермы адсорбции всегда отклоняются от изотермы Ленгмюра. Еще самим Ленгмюром было показано, что если адсорбционные центры считать энергетически неоднородными, то суммарная адсорбция на всех центрах будет выражена следующим уравнением:

$$A = \sum \left( A_n \cdot \frac{b_i p}{1 + b_i p} \right), \quad (2.1),$$

где  $i$  - количество групп одинаковых центров.

**Брунауэр, Эммет и Теллер** отказались от второго допущения Ленгмюра, приводящего к мономолекулярной адсорбции. Для случая, когда температура адсорбтива ниже критической (то есть, это еще пар) **они разработали теорию полимолекулярной адсорбции.** После анализа многочисленных реальных изотерм адсорбции ими была предложена их классификация на основе выделения пяти основных типов изотерм.

**Изотермы типа I** отражают мономолекулярную адсорбцию. Изотермы типа II и III обычно связывают с образованием при адсорбции многих слоев, то есть, с полимолекулярной адсорбцией. Причем, в случае II взаимодействие адсорбент - адсорбат сильнее взаимодействия адсорбат - адсорбат, а в случае III - наоборот. Изотермы типа IV и V отличаются тем, что для них характерна конечная адсорбция при приближении давления пара к давлению насыщения  $p_s$ . Изотермы типа II и III характерны для адсорбции на не пористом адсорбенте, а типа IV и V - на пористом твердом теле. Все пять типов изотерм адсорбции описываются теорией полимолекулярной адсорбции “БЭТ”, названной так по начальным буквам фамилий ее авторов.



Основные типы изотерм адсорбции

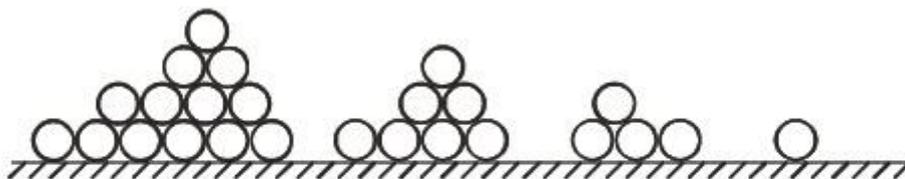
Рис. 2.1 – Основные типы изотерм адсорбции

Теория БЭТ сохраняет лэнгмюровские представления о динамическом характере адсорбции. Адсорбция считается полислойной. Молекулы первого слоя адсорбируются на поверхности адсорбента в результате межмолекулярного взаимодействия адсорбент - адсорбат. Каждая адсорбированная молекула первого адсорбционного слоя может, в свою очередь, являться центром адсорбции молекул второго слоя и т.д. Так формируются второй и последующие сорбционные слои. Теплота адсорбции в первом слое  $q_1$  определяется взаимодействием адсорбат - адсорбент, во всех последующих слоях - взаимодействием адсорбат - адсорбат. Поэтому **теплота адсорбции во всех слоях, начиная со второго, равна теплоте конденсации  $\lambda$** . Второй и последующие адсорбционные слои могут начинать

образовываться и при незавершенном первом слое, как это показано на рисунке 2.2.

Если обозначить через  $S_0, S_1, S_2 \dots$  площади поверхности адсорбента, покрытые 0, 1, 2 ... слоями адсорбированных молекул, то вся площадь адсорбента будет равна сумме площадей с разным числом слоев:

$$S_{\text{общ}} = \sum S_i . \quad (2.1)$$



Формирование адсорбционных слоев согласно теории БЭТ

Рис. 2.2 – Формирование адсорбционных слоев согласно теории БЭТ

Составив уравнение адсорбционного равновесия для каждого слоя и просуммировав их, авторы теории БЭТ получили уравнение для полислоистой адсорбции:

$$\frac{p/p_s}{A (1 - p/p_s)} = \frac{1}{A_M C} + \frac{c - 1}{A_M c} \cdot \frac{p}{p_s} .$$

(2.3)

В приведенном уравнении  $A_M$  - емкость монослоя,  $C$  - константа, равная  $e^{(q_1 - \lambda) / RT}$ . При малых относительных давлениях, когда  $p \ll p_s$ , уравнение преобразуется в уравнение Ленгмюра.

Таким образом, изотерма Ленгмюра (изотерма I) может рассматриваться как частный случай уравнения БЭТ. В случаях, когда  $q_1 > \lambda$ , т.е. энергия взаимодействия адсорбент - адсорбат больше энергии взаимодействия адсорбат - адсорбат, изотерма адсорбции выпукла и относится к типу II или IV. Если же энергия взаимодействия адсорбат - адсорбат больше теплоты адсорбции ( $\lambda > q_1$ ), то изотерма адсорбции вогнута и относится к типу III или V.

Уравнение изотермы адсорбции БЭТ широко используется для определения величины **удельной поверхности адсорбентов**. Изотерма адсорбции выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный  $1 /$

$A_M C$ , а тангенс угла ее наклона к оси абсцисс равен  $(C - 1) / A_M C$ . Из этих значений можно найти величину  $A_M$ , а зная ее, рассчитать по уравнению удельную поверхность адсорбента. Стандартной методикой для определения удельной поверхности адсорбентов принято считать измерение изотермы адсорбции азота при 77 К. В этом случае  $w_0 = 0.162 \text{ нм}^2$ .

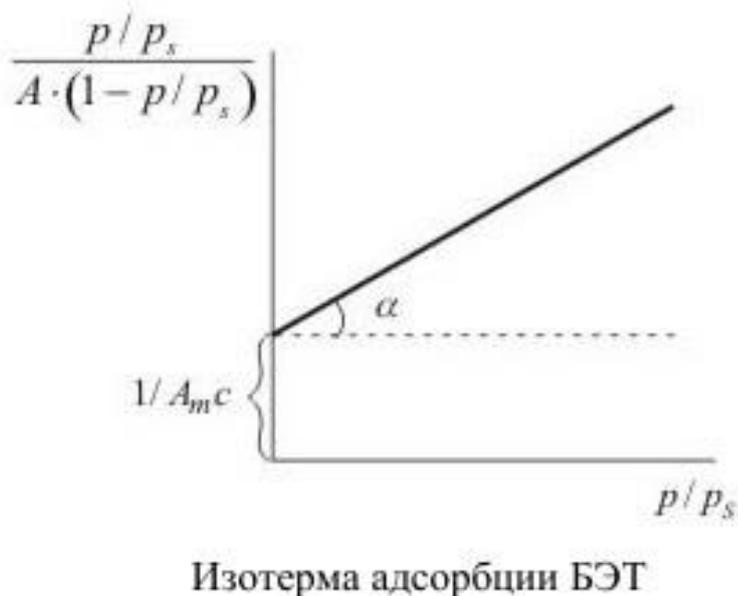


Рис 2.4 – Изотерма адсорбции БЭТ

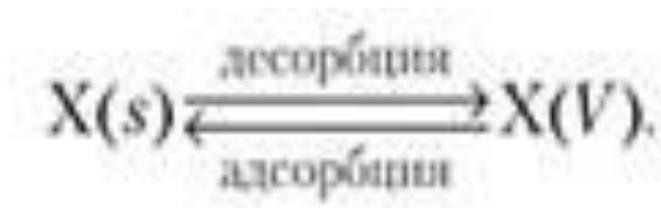
////Источник: 1. Пальтиель Л.Р., Зенин Г.С., Вольнец Н.Ф. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ: Учеб. пособие. – СПб: СЗТУ, 2004. – 68 с.

2. Кукушкина И.И., Митрофанов А.Ю. Коллоидная химия, Кемерово:2009 - 185 с.

## 2.2 Адсорбция на границе раздела жидкость – газ. Уравнение Гиббса

При растворении какого-либо вещества в жидкости наблюдаются изменение поверхностного натяжения и возникновение связанного с этим явления — адсорбции.

Адсорбция вещества X представляет собой обратимый по направлению процесс, заканчивающийся установлением адсорбционного равновесия. При равновесии скорость адсорбции равна скорости обратного процесса — десорбции:



Адсорбцию на границе раздела жидкость — газ непосредственно не измеряют, а вычисляют с помощью уравнения Гиббса, которое выведено на основании второго начала термодинамики:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (2.4),$$

где  $\Gamma$  — количество адсорбированного вещества, моль/м<sup>2</sup>;  $c$  — молярная концентрация растворенного вещества, моль/дм<sup>3</sup>;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура, К.

Применять уравнение Гиббса в таком виде можно только при достаточно малых концентрациях раствора, не более 0,1 кмоль/м<sup>3</sup>.

При адсорбции газов и паров в уравнении используется давление  $p$ :

$$\Gamma = - \frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp}. \quad (2.5)$$

Величину  $g = -\frac{d\sigma}{dc}$  называют поверхностной активностью при данной концентрации и температуре.

**Поверхностная активность - это способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя.**

В узких интервалах концентраций производная может быть заменена отношением конечных изменений:  $g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ . (23.8)

Проверка уравнения Гиббса проводилась различными методами и показала хорошее совпадение экспериментально определенной адсорбции и вычисленной по уравнению Гиббса. График типичной экспериментальной изотермы адсорбции представлен на рис. 2.5.

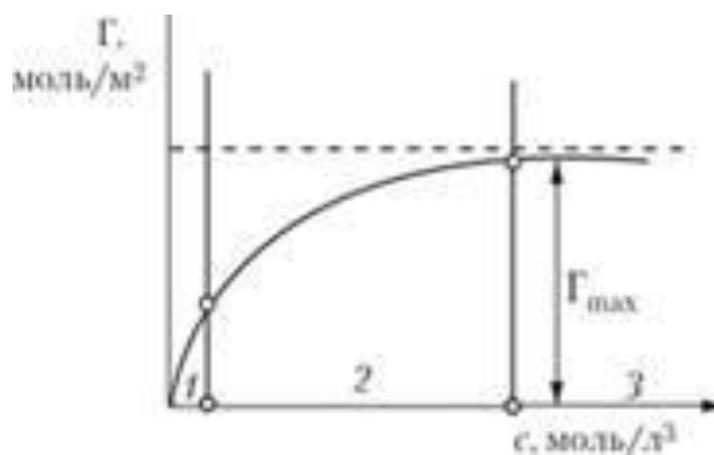


Рис. 2.5 – Изотерма адсорбции поверхностно-активного вещества на границе раздела раствор — газ

При растворении веществ наблюдаются следующие случаи (рис. 2.6):

- 1. Растворенное вещество понижает поверхностное натяжение растворителя ( $\sigma_{p-ра} < \sigma_0$ ). Такие вещества получили название **поверхностно - активных (ПАВ)**, так как для них  $g > 0$ . По отношению к воде поверхностно-активными веществами являются многие органические соединения, например, спирты и кислоты алифатического ряда, сложные эфиры, белки и др.
- 2. Растворенное вещество незначительно повышает поверхностное натяжение растворителя ( $\sigma_{p-ра} < \sigma_0$ ). Такие вещества называют **поверхностно - инактивными (ПИВ)**. Для них  $g < 0$ . По отношению к воде поверхностно - инактивными веществами являются неорганические кислоты, основания, соли и такие органические соединения, как глицерин,  $\alpha$ -аминокислоты и др.
- 3. Растворенное вещество практически не изменяет поверхностного натяжения растворителя ( $\sigma_{p-ра} = \sigma_0$ ); поверхностно-неактивными (ПНВ) по отношению к воде веществами являются сахароза и ряд других.

Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — газ зависит от природы соприкасающихся фаз. Оно тем больше, чем меньше силы молекулярного взаимодействия между разнородными молекулами.

На рис. 2.6 показана зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора указанных классов веществ. В дальнейшем, ввиду большой биологической важности, будут рассмотрены главным образом ПАВ.

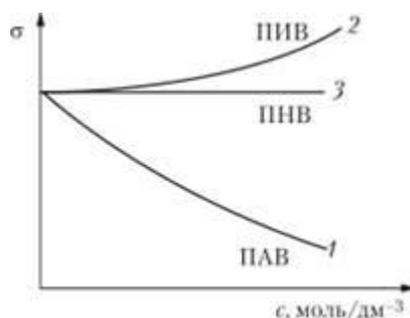
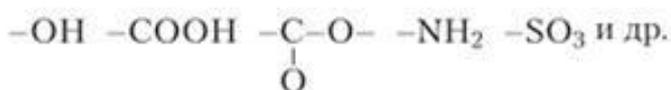


Рис. 2.6 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора

Чтобы вещество обладало способностью понижать поверхностное натяжение растворителя, необходимо, чтобы молекулы этого вещества состояли из неполярной гидрофобной углеводородной группы ("хвост") и полярной гидрофильной группы ("голова"). Такие вещества называются *дифильными*. К полярным относятся группы



Схематически строение молекулы ПАВ изображено на рис. 2.7.

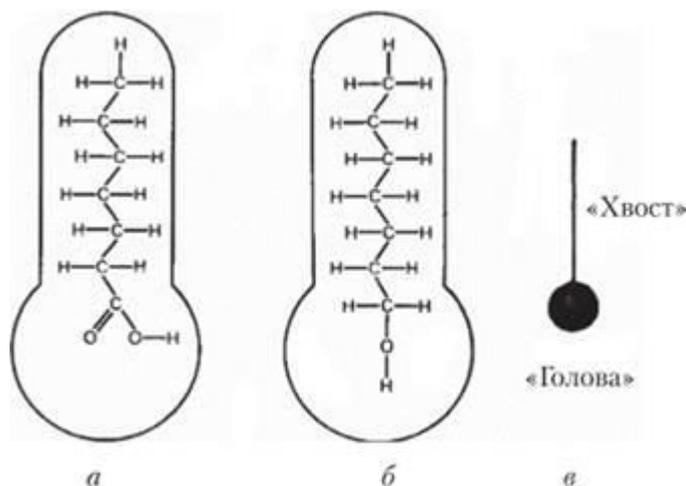


Рис. 2.7 – Модель молекул ПАВ: *а* — строение гептановой кислоты; *б* — строение гептанового спирта; *в* — общая модель молекул ПАВ

При растворении веществ одного гомологического ряда наблюдается интересная закономерность, показанная на рис. 2.8 и 2.9.

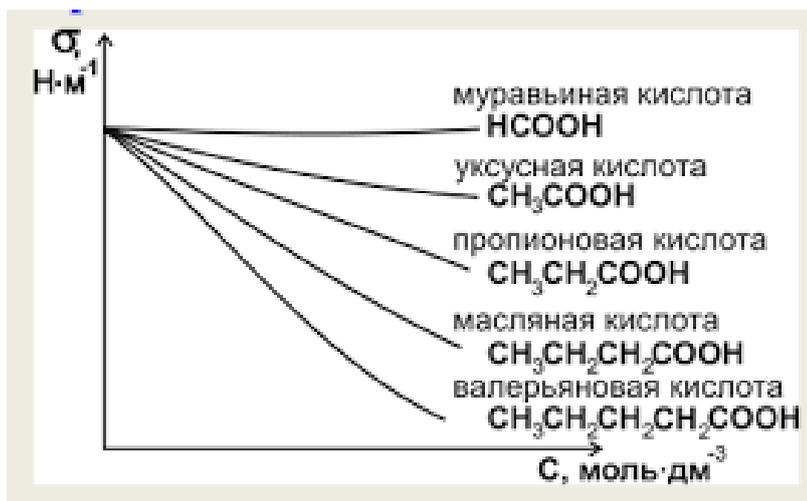


Рис. 2.8 –изменение поверхностного натяжения растворов гомологов

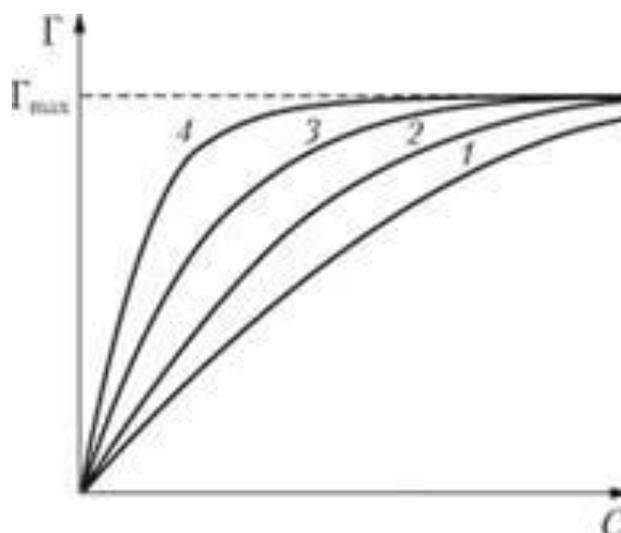


Рис. 2.9 – Изотермы адсорбции водных растворов органических кислот:

1 — пропионовая; 2 — масляная; 3 — изовалериановая; 4 — капроновая.  
 $\Gamma_{\max}$  — максимальная адсорбция

Из рис. 2.9 видно, что чем длиннее углеводородная цепь, тем меньше растворимость спирта в воде, тем больше способность молекулы спирта адсорбироваться на поверхности раздела воды с воздухом и снижать поверхностное натяжение.

**Поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3,2 раза при увеличении углеводородной цепи на одну метиленовую группу (-CH<sub>2</sub>-).** При этом правило относится только к границе водный раствор – воздух.

*Эта формулировка известна как правило Траубе - Дюкло.*

Фактически это работа, которую необходимо совершить для раздвижения диполей воды на величину объема  $-CH_2-$  группы. Вытеснение этой группы диполями воды приводит к уменьшению растворимости с ростом длины цепи. В предельном случае молекулы дифильных ПАВ образуют на поверхности воды насыщенный слой или мономолекулярную пленку. Сущность правила Траубе - Дюкло в том, что работа адсорбции на каждый моль групп постоянна и равна 690 ккал/моль. Таким образом, увеличение адсорбируемости в гомологическом ряду определяется одинаковым вкладом группы  $-CH_2-$  в работу адсорбции.

Экспериментально было установлено, что  $\Gamma_{\max} = \text{const}$  для всех членов данного гомологического ряда ПАВ

### ТРАУБЕ (Traube), Исидор

31 марта 1860 г. – 27 октября 1943 г.



Исидор Траубе – немецкий физикохимик. Родился в Хильдесгейме. Окончил Берлинский университет (1882). Работал в Гейдельбергском (1883), Боннском (1884-1886) и Ганноверском (1886-1890) университетах и в Высшей технической школе в Берлине (1890-1934, с 1900 профессор). В 1934 г. (после прихода нацистов к власти) эмигрировал в Великобританию, где работал в Эдинбургском университете.

Основные научные работы посвящены изучению поверхностных явлений (прежде всего осмоса и поверхностного натяжения жидкостей), коллоидной химии, теории катализа. Провёл физико-химические исследования биологических жидкостей (молока, мочи, желудочного сока, крови). Сконструировал вискозиметр. Открыл (независимо от [П. Э. Дюкло](#)) закономерность возрастания поверхностной активности с увеличением длины углеводородного радикала в гомологических рядах органических ПАВ ([правило Траубе – Дюкло](#)).

### ДЮКЛО (Duclaux), Пьер Эмиль

24 апреля 1840 г. – 3 мая 1904 г.



Пьер Эмиль Дюкло – французский микробиолог и химик. Родился в Орияке. После окончания Высшей нормальной школы в Париже (1862) работал препаратором у [Л. Пастера](#). С 1865 г. преподавал в лицее в Туре, затем в университете в Клермон-Ферране. Профессор Лионского университета (с 1873), Агрономического института в Париже (с 1878). С 1881 г. профессор микробиологии в Парижском университете. С 1895 г. возглавлял Пастеровский институт в Париже. Член Парижской академии наук (с 1888).

Основные работы посвящены биохимии ферментативных процессов. Изучал состав молока и молочнокислое брожение, действие сычужного фермента, состав и процессы приготовления

различных сыров. Предложил метод определения летучих кислот путём фракционной перегонки. Изучал явления осмоса, адгезии, поверхностного натяжения, движения жидкостей в капиллярах. Независимо от [И. Траубе](#) открыл закономерность изменения поверхностной активности в гомологических рядах органических ПАВ ([правило Траубе – Дюкло](#)). Отрицал теорию самопроизвольного зарождения живых существ, отстаивал микробную теорию инфекционных заболеваний, согласно которой каждая болезнь вызывается определённым микроорганизмом. Автор фундаментального четырёхтомного труда "Микробиология" (1898-1901).

Существование минимального значения поверхностного натяжения у растворов ПАВ и предельного значения адсорбции ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) позволили И. Лэнгмюру высказать предположение об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной). При адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе (например, к воде), втягивается в нее. В то же время неполярная группа выталкивается в неполярную фазу (рис. 2.10). При малых концентрациях ПАВ углеводородные радикалы "лежат" на поверхности полярной жидкости, а полярные группировки погружены в нее

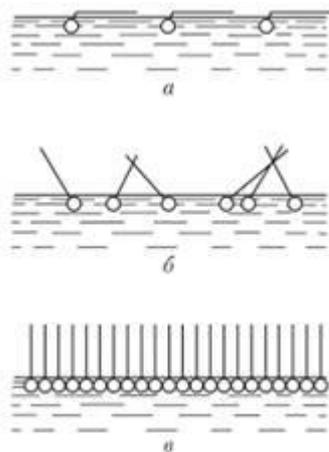


Рис. 2.10 – Строение мономолекулярного слоя по Лэнгмюру

С увеличением концентрации ПАВ в растворе число молекул, находящихся в поверхностном слое, возрастает. Это приводит в пределе к образованию на граничной поверхности насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя, в котором молекулы ПАВ предельно ориентированы. Этот слой образно называется молекулярным **частоколом Лэнгмюра**. Существование мономолекулярного насыщенного слоя хорошо объясняет постоянство величины предельной адсорбции  $\Gamma_{\text{max}}$  у органических веществ одного и того же гомологического ряда.

Используя представления Лэнгмюра о строении поверхностного слоя, можно рассчитать размеры молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Очевидно, что предельная адсорбция ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) численно равна избыточному количеству ПАВ (моль), приходящемуся на единицу поверхности раздела ( $\text{м}^2$ ). Произведение предельной адсорбции на постоянную Авогадро определяет число молекул, которое занимает единицу площади. Из этого следует, что площадь поперечного сечения молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое можно рассчитать по уравнению:

$$S = 1/(\Gamma_{\text{max}} * N_A) \quad (2.6)$$

Произведение предельной адсорбции  $\Gamma_{\text{max}}$  на молярную массу ПАВ ( $M$ ) равно массе ПАВ ( $m$ ), приходящейся на единицу поверхности насыщенного адсорбционного слоя:

$$M = \Gamma_{\text{max}} * M \quad (2.7)$$

Представление об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое сыграло большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран.

### Это интересно

Е. Горшнер и Г. Грендел (1925) в опытах с липидами, экстрагированными из мембран эритроцитов, установили, что площадь образованного ими мономолекулярного слоя практически вдвое больше суммарной поверхности самих эритроцитов. Этот факт позволил Ф. Даниэли и Г. Давсону (1931 - 1933) предложить **первую общепринятую модель биологической мембраны**. Согласно этой модели, основным элементом мембранных структур клетки является биомолекулярный слой из молекул липидов, полярные группировки которых направлены наружу, а неполярные углеводородные радикалы — внутрь (Рис. 2.11)

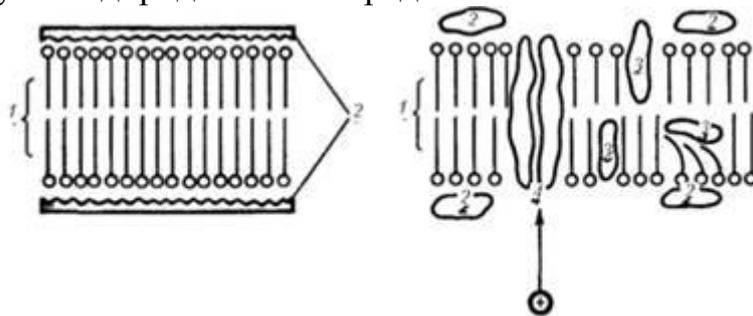


Рис. 2.11 – Модели строения биологической мембраны:

*a* — по Даниэли и Давсону: 1 — липидный бислой; 2 — мономолекулярный слой белков; *б* — мозаичная модель: 1 — липидный бислой; 2 — поверхностный слой белков; 3 — интегральные белки; 4 — ионный канал