



## ПЯ и ДС (Лекция III, часть 3)

Адсорбция на границе твердое тело – газ. Природа адсорбционных сил. Физическая адсорбция и хемосорбция. Интегральная и дифференциальная теплота адсорбции. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра.

***М.Ю. Плетнёв, доктор хим. наук***

***Кафедра коллоидной химии***

# Адсорбция: основные определения

Твердое тело, создающее силовое поле, называют **адсорбентом** (субстратом или субфазой). Вещество, молекулы которого способны адсорбироваться, – **адсорбтивом**, а адсорбированное вещество – **адсорбатом**. Процесс, обратный **A**, называют **десорбцией**.

Природа сил, участвующих в **A**, может быть очень разной.

Простейшим и наиболее универсальным видом взаимодействия является неспецифическое **дисперсионное** (ван-дер-ваальсово) притяжение, обусловленное флуктуациями электронной плотности во взаимодействующих системах. Оно повышается с ростом поляризуемости контактирующих фаз-партнеров.

Если на поверхности адсорбента и/или в его молекулах имеются ионы, диполи, вакантные орбитали и т.д., то появляется большое разнообразие неспецифических и специфических взаимодействий.

**Хемосорбция** протекает как **A**, но с образованием **новой химической связи** между адсорбентом и адсорбатом.

Оба процесса всегда **экзотермичны**.

# Интегральная и дифференциальная теплоты адсорбции

Различают *интегральную* и *дифференциальную теплоты адсорбции*.

Интегральная теплота  $Q$  равна убыли энтальпии при постоянной внутренней энергии:  $Q = -\Delta H$ . При изменении **адсорбции** от  $a_1$  до  $a_2$  (в частном случае может быть  $a_1 = 0$ ). Эту величину обычно относят к массе адсорбента и выражают в Дж/кг.

Дифференциальная теплота  $q$  (Дж/моль) равна убыли энтальпии  $dH$  при изменении  $a$  на  $da$ . Ее выражают отношением  $q = -(dH/da)$ . Очевидно, что:

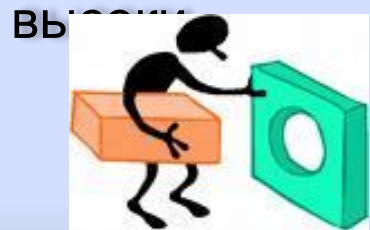
$$Q = \int_{a_1}^{a_2} q da \text{ или } q = dQ/da.$$

# Хемосорбция vs. адсорбция

*Химической адсорбцией (хемосорбцией)* называют адсорбцию молекул на поверхности, сопровождающуюся образованием химической связи.

Хемосорбцию от физической адсорбции отличает, прежде всего, природа сил, приводящих к уменьшению свободы, подвижности адсорбтива, и порядок теплот:  $Q_C = 80-400$  кДж/моль – для первой,  $Q_A = 1-20$  кДж/моль – для второй. Однако четкой грани по теплоте между  $X$  и  $\Phi A$  не существует: известны прочные комплексы (например, с участием органических лигандов, рецепторов ферментов и др. биологических молекул) с низкой теплотой образования.

При  $X$  (как любой химической реакции) образуются новые связи, причем *специфичность и избирательность их образования очень*

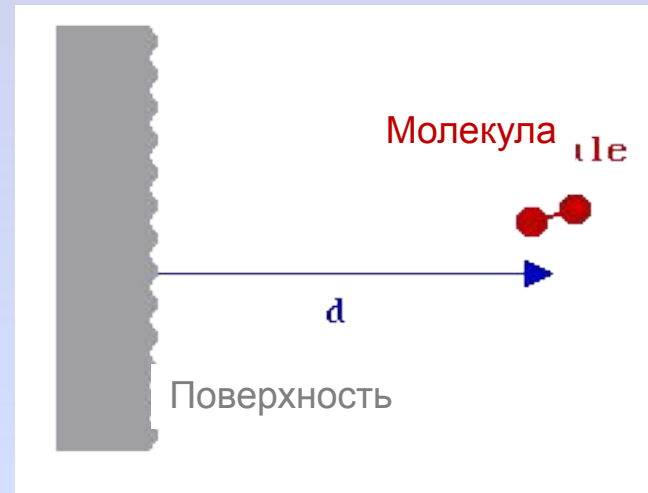
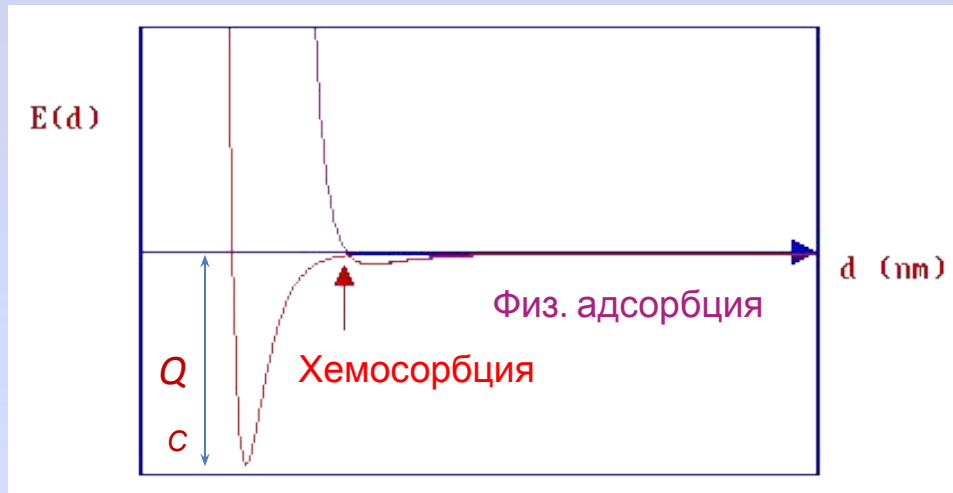


Как правило, газы легко хемосорбируются на поверхностях переходных и родственных им металлов. Хотя в целом проблема специфичности того или иного адсорбента к адсорбату пока до конца не решена.

Пример тому – каталитическое гидрирование олефинов: металлы, которые не хемосорбируют ни

олефины, ни водород каталитическим действием не

# Потенциальные кривые для физической и химической адсорбции



$$Q_c = -\Delta E$$

Кривая *потенциальной энергии* для процесса адсорбции представляет изменение энергии системы ( $E$ ) в зависимости от расстояния ( $d$ ) адсорбата от поверхности.

В рамках такой одномерной (1D) модели, получают зависимость энергии адсорбции от расстояния адсорбата от поверхности субстрата:  $E = f(d)$ .

# Хемосорбция (резюме)

*Химической адсорбцией (хемосорбцией)* называют самопроизвольное, сопровождающееся выравниванием хим. потенциала молекул на поверхности, сопровождающуюся образованием химической связи.

Хемосорбцию от физической адсорбции отличает, прежде всего, природа сил, приводящих к уменьшению свободы, подвижности адсорбтива, и порядок теплот: 80–400 кДж/моль – для первой, 0–20 кДж/моль – для второй. Однако четкой грани по теплоте между Х и ФА не существует: известны прочные комплексы (например, с участием органических лигандов, рецепторов ферментов и др. биологических молекул) с низкой теплотой образования.

Время жизни молекул адсорбтива на поверхности может составлять годы, а десорбция часто протекает при высоких температурах, причем состав десорбирующегося вещества уже иной.

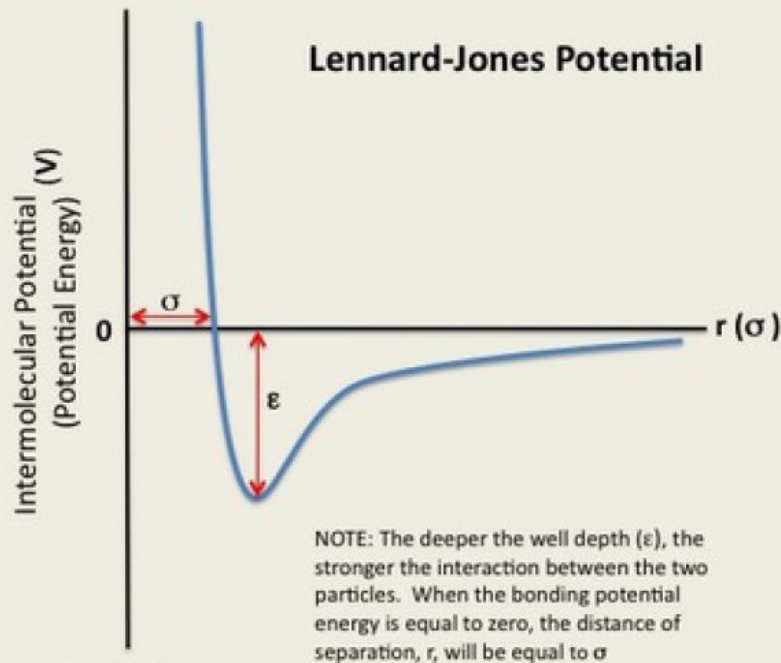
При Х (как любой химической реакции) образуются новые связи. Примеры хемосорбции: коррозионные процессы, все случаи гетерогенного катализа, образование  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ...  
причем *специфичность и избирательность* их образования очень **высоки**.

# Потенциал Леннард-Джонса

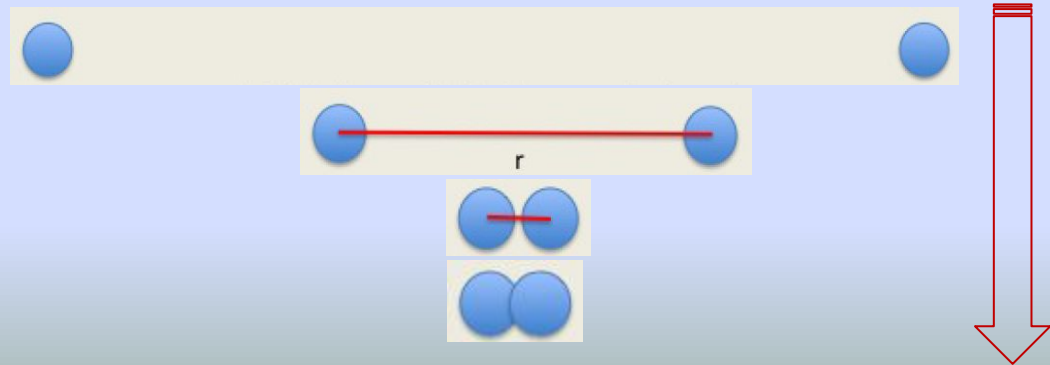
**Потенциал Леннард-Джонса**  $V$  предложен в качестве математического выражения, которое иллюстрирует энергию взаимодействия между двумя несвязывающими атомами или молекулами в зависимости от расстояния.

Уравнение Леннард-Джонса учитывает разницу между *силами притяжения* (диполь-дипольного взаимодействия, диполь-индуцированный дипольный и Лондона-Ван-дер-Ваальса) и *силами отталкивания*:

$$V = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



$\epsilon$  – глубина потенц. ямы (чем она глубже, тем сильнее взаимодействие между атомами);  $\sigma$  – расстояние  $r$ , при котором потенциал равен нулю.





«Из каких же элементов слагается счастье? – вопрошал философ, сверкая глазами. – Только из двух, господа, только из двух: *спокойная душа и здоровое тело*».

О том, как сохранить здоровье, вам расскажет любой хороший врач. А как достичь душевного спокойствия, скажу я вам: не совершайте, дети мои, *преступлений*, не будет у вас ни раскаяния, ни сожаления, а только они делают людей несчастными».



*М.А. Булгаков,*  
Жизнь господина де Мольера  
(1933)



# Теория мономолекулярной адсорбции

## Лэнгмюра (1915)

### Основные предпосылки теории:

- ✓ Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим. Однако следует отметить, что Лэнгмюр считал химическими все силы, обуславливающие когезионную прочность вещества и проявляющиеся, например, в явлениях испарения, кристаллизации, поверхностного натяжения и т.д.
- ✓ Адсорбция молекул адсорбтива происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента. Такими центрами могут быть пики и впадины, имеющиеся даже на самой гладкой поверхности. В результате ненасыщенности поля молекулярных сил у таких дефектов поверхности, они обретают способность удерживать налетающие на них молекулы газа (адсорбата). Концентрация активных центров на поверхности адсорбента обычно не велика.
- ✓ Каждый активный центр, связывая молекулу адсорбтива, становится неактивным.  
В результате на поверхности может образовываться только один (**мономолекулярный**) слой.
- ✓ Адсорбированные молекулы могут удерживаться лишь определенный промежуток времени и, набрав кинетическую энергию, отрываются, переходят в газовую фазу, а их место занимают новые молекулы. Среднее время «жизни» молекулы на поверхности зависит от прочности связи и температуры.
- ✓ Взаимодействие между соседними молекулами адсорбтива в адсорбционном слое отсутствует. Иначе говоря, время их пребывания на активных центрах не зависит от того, заняты ли соседние центры или нет.

Как впоследствии выяснилось, теория Лэнгмюра достаточно универсальна и пригодна для описания адсорбции не только газов, но и растворенных веществ.

# Уравнение Лэнгмюра и его анализ

По Лэнгмюру, локализованная адсорбция описывается как квазихимическая бимолекулярная реакция между молекулой газа  $a$  и активным центром адсорбента  $A$ , в результате которой образуется адсорбционный комплекс  $aA$ , т. е. молекула адсорбтива, связанная активным центром адсорбента:  $a + A \leftrightarrow aA$ .

для адсорбции  
из газовой  
фазы

$$\theta = \frac{k_c C}{1 + k_c C} \quad \text{или} \quad \Gamma = \Gamma_{\max} \frac{k_c C}{1 + k_c C}; \quad \Gamma = \Gamma_{\max} \frac{k_p P}{1 + k_p P}$$

где  $\Theta = \Gamma/\Gamma_{\max}$ ;  $k_c = k_a/k_d$  – константа адсорбционного равновесия при данной т-ре;  $C$  – концентрация адсорбата в растворе;  $P$  – парциальное давление адсорбата.

В области малых равновесных концентраций  $C \rightarrow 0$  (давление  $P \rightarrow 0$ , т.е.  $k_c P \ll 1$ ) уравнение Лэнгмюра принимает вид, схожий с уравнением Генри:  $\Gamma = \kappa C$  ( $\Gamma = \kappa P$ ). При больших степенях заполнения это уравнение перестает выполняться.

При высоких концентрациях/давлениях  $k_c P \gg 1$  все акт. центры заняты и  $\Gamma \approx \Gamma_{\max}$ .

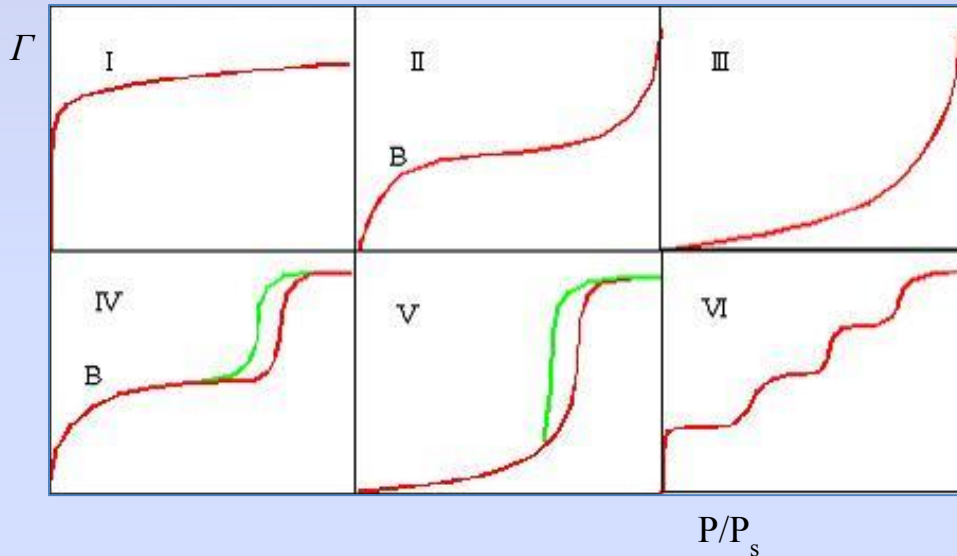
$$A = \frac{x}{m} = kP^{1/n} \quad \lg A = \lg k + 1/n \lg P$$

Для инженерных расчетов нередко используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

Кафедра коллоидной  
химии

# Основные типы изотерм адсорбции

- I. Изотерма описывается теорией монослоя и *уравнением Лэнгмюра* при асимптотическом приближении количества адсорбированного идеального газа к емкости монослоя.
- II. Довольно распространенный S-образный тип изотермы (Лэнгмюр + последующее формирование полислоя на поверхности с высоким адсорбционным потенциалом).



Основные 5 типов изотерм адсорбции по классификации Брунауэра, Демминг, Демминга и Теллера (БДДТ).

III. Относительно редко встречающийся тип изотермы неспецифической адсорбции (обычно из газовой фазы на твердом сорбенте), завершающийся образованием полислоя. Имеет место в случае тел с низким запасом поверхностной энергии, сопоставимой с теплотой конденсации адсорбтива.

IV, V. Схожи с типами II и III и характерны для *пористых сорбентов*, в которых адсорбция ограничена объемом *мезопор* (2–50 нм). Предельная адсорбция обычно достигается при давлениях насыщения  $P/P_s \ll 1$ . Такие изотермы часто обнаруживают *петлю гистерезиса*, что указывает на наличие капиллярной конденсации.

VI. Случай полислоистой адсорбции (разновидность II).

# Современные адсорбенты



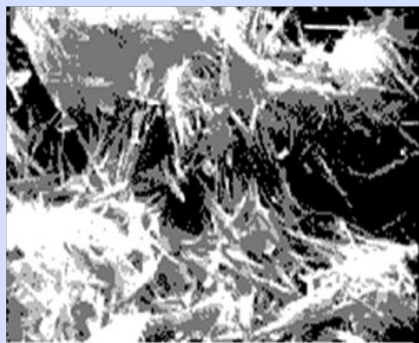
Природный цеолит



Силикат магния



Уголь



Бентонит



Оксид алюминия



Измельченный пластик

Ад + Абсорбция + Хемосорбция (синтетические ионообменные смолы)