

Лекция 14

Адсорбция.

П. стр. 156-165, стр.172-176.

Определения.

Адсорбция (явление) - это увеличение концентрации вещества i в поверхностном слое на границе раздела фаз по сравнению с концентрацией i в объеме фаз. (см. рис. 1).

Вещество i называют адсорбатом, а фазы, образующие границу раздела, - адсорбентом.

Адсорбция может происходить на границе раздела жидкость - газ, жидкость - твердая фаза, газ - твердая фаза и жидкость - жидкость. Фазы – адсорбенты могут быть одно- или многокомпонентными. Адсорбатами могут быть любые вещества, входящие в систему. Одновременно могут адсорбироваться несколько веществ.

Избыточной адсорбцией (адсорбцией по Гиббсу, ИЮПАК) вещества i называют разность между количеством вещества i в реальной системе, состоящей из двух объемных фаз и поверхностного слоя на границе их раздела, и в гипотетической системе сравнения (система сравнения Гиббса описана ниже). Эту разность, Δn_i^{ns} , относят к площади поверхности

раздела фаз, Ω . Величина $\Gamma_i = \frac{\Delta n_i^{ns}}{\Omega}$ - это *избыточная адсорбция по Гиббсу*. Возможно отрицательное значение избыточной адсорбции (ИЮПАК).

Если концентрация вещества i в объемных фазах значительно меньше, чем в поверхностном слое между ними, говорят о величине *полной адсорбции*, a , т.е. о количестве вещества в поверхностном слое, n_i^{ns} , отнесенном к площади Ω .

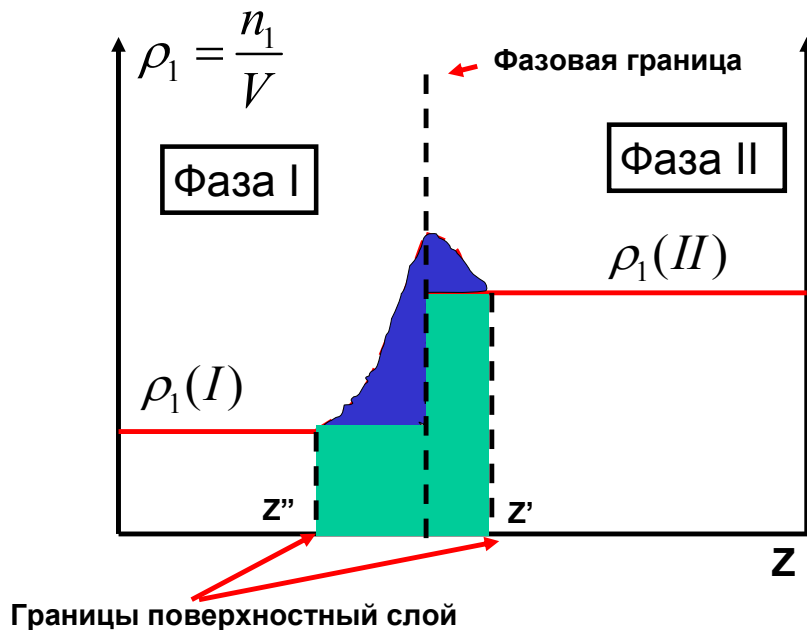


Рис.1. Полное количество, $n_1^{(nv)}$, (зеленая+синяя области) и избыточное количество, $\Delta n_1^{(nv)}$ (синяя область), адсорбированного вещества 1 на границе раздела объемных фаз I и II (фазовая граница). $\rho_1(I); \rho_1(II)$ - концентрации компонента 1 в фазах I и II. Показаны границы поверхностного слоя Z' и Z'' . Объемные фазы простираются до самой фазовой границы и захватывают поверхностный слой.

Определить границы поверхностного слоя – весьма трудная задача. Это можно понять, если представить себе такой слой на границе раздела жидкости и газа (см. рис. 2а). Возникает вопрос о способе измерения адсорбции.

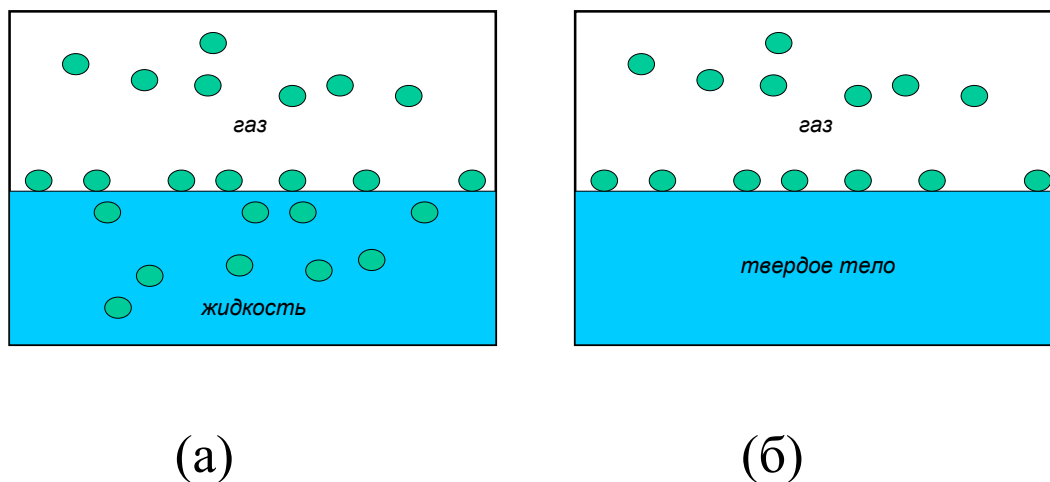


Рис.2. (а) Адсорбция на поверхности газ-жидкость. Как различить молекулы адсорбата (зеленые овалы), адсорбированные в поверхностном слое, и молекулы, растворенные в объемной фазе жидкости?

(б) Адсорбция на поверхности газ - твердое тело. Молекулы адсорбата не могут проникнуть внутрь твердого тела. **Количество молекул в поверхностном слое можно определить весовым или объемным методом.**

Термодинамическое определение избыточной адсорбции по Гиббсу

Получим термодинамическое уравнение для определения избыточной адсорбции.

Построим систему сравнения и сопоставим её свойства со свойствами реальной системы (см. рис.3).

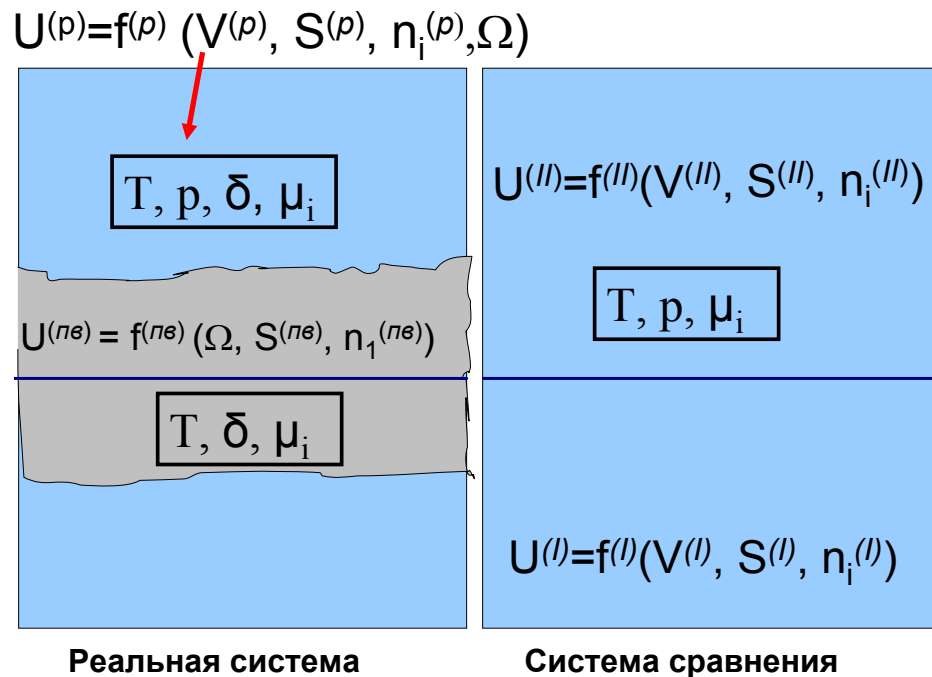


Рис.3. Реальная система (слева) и система сравнения по Гиббсу.

Система сравнения (гипотетическая система) состоит из двух открытых фаз. У нее нет поверхностного слоя. Граница раздела фаз в системе сравнения – плоскость, поверхностное натяжение отсутствует. Концентрации всех веществ в каждой из фаз *I* и *II* сохраняются постоянными до границы раздела. Температура, давление, химические потенциалы компонентов в фазах *I* и *II* системы сравнения одинаковы.

Реальная система, помимо двух объемных фаз (тех же, что и в системе сравнения), содержит поверхностный слой, границы которого не определены точно, и плоскую поверхность раздела площадью Ω . Поверхности раздела соответствует поверхностное натяжением, σ . В выражение (2а) для полного дифференциала внутренней энергии реальной системы добавляется слагаемое, связанное с работой по увеличению поверхности, $\sigma d\Omega$. Реальная система находится в фазовом равновесии, т.е. температура, давление, химические потенциалы компонентов в объемных фазах и поверхностном слое равны.

Запишем фундаментальные уравнения для реальной системы и системы сравнения:

$$dU^{(p)} = TdS^{(p)} - pdV^{(p)} + \sigma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i^{(p)} \quad (1a)$$

$$dU^{(cp)} = dU^{(I)} + dU^{(II)} = TdS^{(I)} - pdV^{(I)} + \sum_i \mu_i dn_i^{(I)} + TdS^{(II)} - pdV^{(II)} + \sum_i \mu_i dn_i^{(II)} \quad (1б)$$

Температуры, давления, химические потенциалы компонентов в реальной системе и системе сравнения одинаковы. В нашей записи реальная система рассматривается как открытая. Однако, ее можно считать и закрытой.

Объем, энтропия, числа молей в реальной системе и системе сравнения связаны соотношениями

$$V^{(p)} = V^{(I)} + V^{(II)}; S^{(p)} = S^I + S^{II} + S^{(ns)}; n_i^{(p)} = n_i^{(I)} + n_i^{(II)} + \Delta n_i^{(ns)}$$

Вычтем (1б) из (1а):

$$dU^p - dU^{cp} = dU^{(ns)} = TdS^{(ns)} + \sigma d\Omega + \sum_i \mu_i d\Delta n_i^{(ns)} \quad (1в)$$

Внутренняя энергия является однородной функцией своих переменных в уравнении (1в), поэтому, по теореме Эйлера

$$U^{(ns)} = TS^{(ns)} + \sigma\Omega + \sum_i \mu_i \Delta n_i^{(ns)} \quad (2)$$

Величины $n_i^{(p)} - n_i^{(I)} - n_i^{(II)} = \Delta n_i^{(ns)}$ - это избыточное количество компонента i в поверхностном слое реальной системы, соответствующее избыточной адсорбции. (см. определение *избыточной адсорбции*).

Из (2) и (1в) получим аналог уравнения Гиббса-Дюгема для избыточных величин:

$$S^{(ns)} dT + \Omega d\sigma + \sum_i \Delta n_i^{(ns)} d\mu_i = 0 \quad (3)$$

При постоянной температуре, разделив на Ω левую часть (3) получим

$$d\sigma + \sum_i \frac{\Delta n_i^{(ns)}}{\Omega} d\mu_i = d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0$$

или

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j \neq \mu_i} \quad (4)$$

Уравнение (4) дает возможность определять избыточную адсорбцию на границе раздела фаз.

На фазовых границах жидкость-жидкость и жидкость-газ оно является единственным реальным способом определения адсорбции, поскольку в этих случаях поверхностное натяжение можно измерить экспериментально.

Рассмотрим простой пример. В двухкомпонентной системе газ (А) – жидкий раствор (А-В) на границе раздела происходит существенная адсорбция одного из компонентов (А), второй же компонент практически не адсорбируется. Химические потенциалы при равновесии одинаковы в граничащих объемных фазах и поверхностном слое.

В этом случае уравнение (4) можно переписать в виде

$$\Gamma_A = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_A} \right)_{T, \mu_B} = - \left(\frac{\partial \sigma}{RT \partial \ln p_A} \right)_{T, \mu_B} = - \left(\frac{\partial \sigma}{RT \partial \ln x_A} \right)_{T, \mu_B} \quad (5)$$

Здесь мы использовали одно из условий фазового равновесия в реальной системе

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{p_A^0} = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A$$

При взятии производной в (5) мы используем выражения для химического потенциала компонента в идеальном газе и разбавленном растворе, подчиняющемся закону Генри. Две правые производные в уравнении (5) являются измеримыми величинами.

Рассмотрим теперь адсорбцию на границе твердое вещество – газ (см. рис. 2б). В этом случае концентрация адсорбируемого вещества i в объемных фазах незначительна. В твердом веществе она практически равна нулю. Адсорбированным можно назвать полное, N_i^{ng} , а не избыточное количество вещества в поверхностном слое. Можно говорить об определении полной адсорбции вещества, a_i .

Термодинамический вывод уравнения Ленгмюра.

Уравнение Ленгмюра связывает полную адсорбцию вещества на поверхности твердого адсорбента, a , с давлением пара того же вещества над поверхностью, p . В уравнении Ленгмюра речь идет о *монослойной адсорбции*, т.е. вещество может покрывать поверхность только одним слоем.

Адсорбция происходит на однородной поверхности, покрытой адсорбционными центрами. Адсорбция рассматривается, как гетерогенное химическое равновесие между свободным адсорбционным центром, молекулой в газе и адсорбированной молекулой (молекула + центр, *адсорбат*).

На поверхности свободные центры и адсорбат образуют идеальный раствор.

Долю занятых адсорбционных центров обозначим, как θ , а долю свободных – как $(1 - \theta)$.

Химический потенциал адсорбата на поверхности выразим как

$$\mu_{ad}(n\epsilon) = \mu_{ad}^0(n\epsilon) + RT \ln \theta ,$$

а химический потенциал свободных адсорбционных центров - как

$$\mu_y(n\epsilon) = \mu_y^0(n\epsilon) + RT \ln(1 - \theta)$$

Стандартные потенциалы определяются при $\theta = 1$ и $\theta = 0$, соответственно.

Условие равновесия при монослойной адсорбции:

$$\mu_y^0(n\epsilon) + RT \ln(1 - \theta) + \mu^0(\text{газ}) + RT \ln \frac{p}{p^0} =$$

$$\mu_{ad}^0(n\epsilon) + RT \ln \theta$$

$$\Delta G_T^0 = \{ \mu_{ad}^0(n\epsilon) - \mu^0(\text{газ}) - \mu_y^0(n\epsilon) \} = -RT \ln K \quad (6)$$

Отсюда, термодинамическая константа равновесия адсорбции равна

$$K = \frac{\theta}{(1 - \theta) \times \left(\frac{p}{p^0} \right)};$$

Практическая константа адсорбции равна

$$K_p = \frac{\theta}{(1 - \theta) \times p}. \quad (7)$$

Далее,

$$K_p \times p - K_p \times p \times \theta = \theta,$$

$$\theta = \frac{K_p \times p}{(1 + K_p \times p)} \quad (8)$$

$$a = a_m \times \theta = a_m \times \frac{K_p \times p}{(1 + K_p \times p)} \quad (9)$$

a_m - адсорбция, соответствующая полному заполнению монослоя адсорбентом.

Соотношение (9) представляет собой уравнение Ленгмюра для монослойной адсорбции при постоянной температуре. Это – изотерма Ленгмюра.

При $p \rightarrow \infty$, $\theta \rightarrow 1$, $a \rightarrow a_m$.

При малых p справедливо уравнение Генри для адсорбции

$$a = a_m \times K_p \times p \quad (10)$$

Изотерма Ленгмюра приводится на рисунке 4.

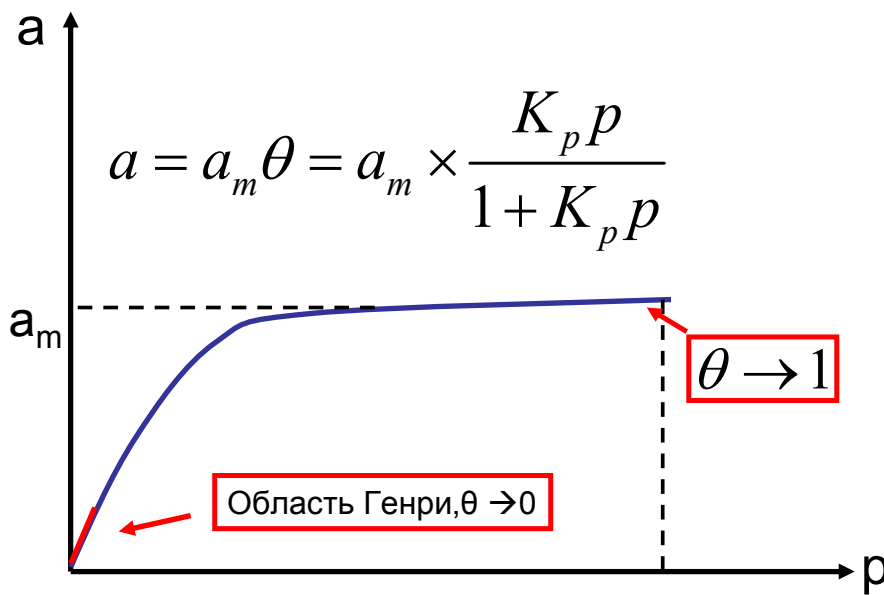


Рис. 4. Изотерма Ленгмюра.

Основные постулаты модели Ленгмюра:

- 1) На поверхности каждый адсорбционный центр взаимодействует только с одной молекулой адсорбата;
- 2) Адсорбционные центры и адсорбированные молекулы образуют на поверхности идеальный раствор.

В уравнении (9) можно перейти к обратным координатам:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m * K_p * p} + \frac{1}{a_m} \quad (11)$$

Обработка экспериментальной линейной зависимости $1/a$ от $1/p$ даст константу K_p и предельное заполнение a_m .

Изобара адсорбции - это зависимость a от температуры T при постоянном давлении. Зависимость константы адсорбции от температуры имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{ad}^0}{RT^2} \quad (12)$$

Энтальпия адсорбции всегда меньше нуля, поэтому с ростом температуры K_p стремится к нулю и адсорбция стремится к нулю:

$$a = a_m \times \theta = a_m \times \frac{K_p \times p}{(1 + K_p \times p)} \rightarrow 0; T \rightarrow \infty; \quad (13)$$

Наоборот, при $T \rightarrow 0$ степень заполнения стремится к единице.

Изостера адсорбции - это зависимость давления от температуры при фиксированной степени заполнения. Изостерическая теплота десорбции для модели Ленгмюра

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta H_\theta}{RT^2} = - \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_\theta = - \frac{\Delta H_{ad}}{RT^2} \quad (14)$$

Формула (14) следует из (8) и (12). Для того, чтобы с ростом температуры степень заполнения сохранялась, нужно, чтобы равновесное давление росло с той же скоростью, с какой падает константа равновесия адсорбции.

Конкурентная адсорбция по Ленгмюру.

Допустим, что на одной поверхности адсорбируются одновременно i компонентов.

Постулаты Ленгмюра сохраняются. Тогда условие равновесия для компонента i имеет вид

$$K_p^{(i)} = \frac{\theta_i}{\theta_0 \times p_i} \quad (15)$$

где $\theta_i; \theta_0$ - доля адсорбционных центров, занятых молекулами компонента i и свободных центров на поверхности, соответственно.

Выразим из этого уравнения θ_i :

$$\theta_i = K_p^{(i)} \theta_0 \times p_i \quad (16)$$

Доля свободных центров θ_0 равна

$$\theta_0 = 1 - \sum_i \theta_i = 1 - \sum_i K_p^{(i)} \theta_0 p_i; \quad \theta_0 = \frac{1}{1 + \sum_i K_p^{(i)} p_i} \quad (17)$$

Для степени заполнения любого компонента получаем:

$$\theta_i = \theta_0 K_p^{(i)} p_i = \frac{K_p^{(i)} p_i}{1 + \sum_i K_p^{(i)} p_i} \quad (18)$$

Адсорбция любого компонента i выражается формулой

$$a_i = a_m \theta_i = a_m \frac{K_p^{(i)} p_i}{1 + \sum_i K_p^{(i)} p_i} \quad (19)$$

Предельная адсорбция a_m одинакова для всех компонентов.

Неленгмюровские изотермы.

Экспериментальные изотермы не всегда описываются уравнением Ленгмюра. Возможные причины отклонений :

1) Неоднородность поверхности.

2) Зависимость K_p от степени заполнения, часто - уменьшение константы адсорбции по мере увеличения степени заполнения.

3) Ассоциация адсорбированных молекул на поверхности.

Эмпирические изотермы описывают адсорбцию при определенных степенях заполнения (редко – изотермы целиком!):

$$a = \text{const} \times p^{\frac{1}{n}}, \text{ где } n = 1-5, \text{ (изотерма Френдлиха)}$$

$$a^m = C_1 + C_2 \ln p \text{ (логарифмические изотермы)}$$

Изотерма БЭТ.

Уравнение БЭТ связывает адсорбцию вещества на поверхности, a , с давлением пара того же вещества над поверхностью, p и описывает *полимолекулярную* адсорбцию. Модель БЭТ является развитием модели Ленгмюра и приспособливает ее постулаты для случая, когда на поверхности образуется несколько (много!) слоев адсорбата.

В модели БЭТ на каждом адсорбционном центре может находиться K молекул адсорбата (от $k = 0$ до бесконечности).

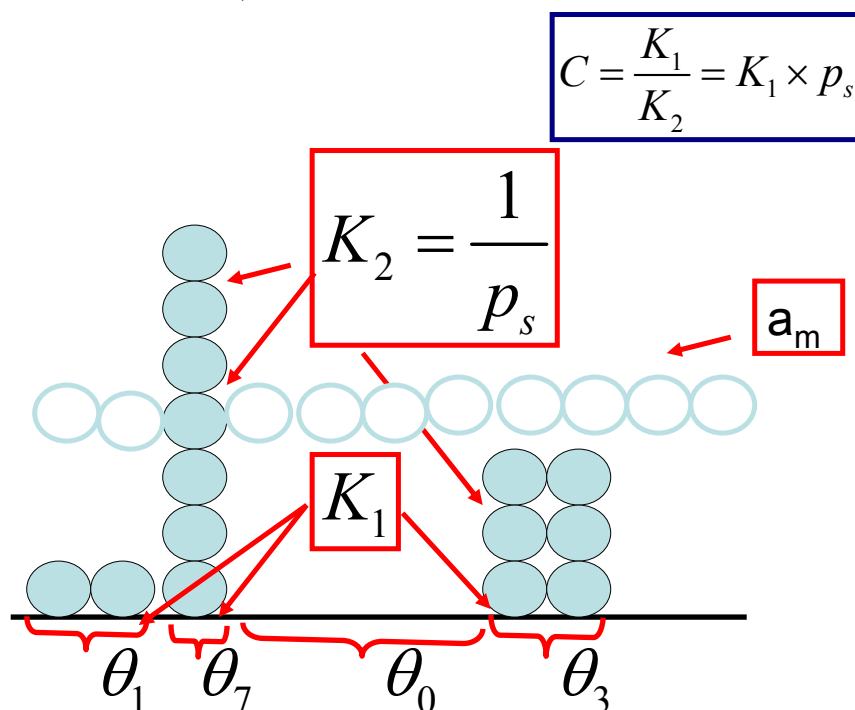


Рис. 5. Основные параметры модели БЭТ. В результате обработки экспериментальных данных определяются параметры C и a_m .

Модель описывает адсорбцию в интервале давлений от 0 до давления насыщенного пара адсорбируемого вещества p_s . Когда давление достигает p_s , начинается конденсация вещества на поверхности. Образуется объемная фаза адсорбата.

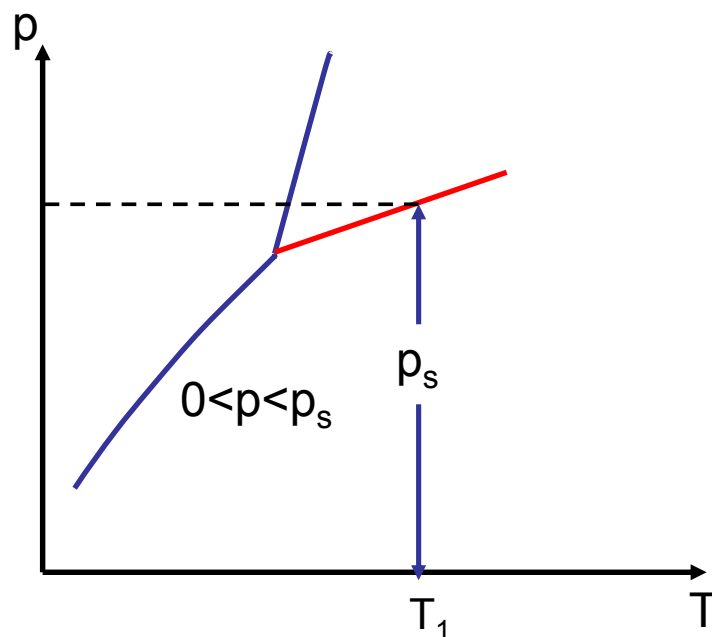


Рис. 6. Интервал давлений на диаграмме состояния адсорбируемого вещества, в котором происходит адсорбция при температуре T_1 .

На каждом адсорбционном центре может находиться какое-то количество молекул адсорбата, или центр свободен, поэтому

$$(\theta_0 + \theta_1 + \dots + \theta_k \dots) = 1 \quad (20)$$

$\theta_0; \theta_i$ — доля свободных центров и центров, на которых адсорбировано i молекул, соответственно.

Первый слой адсорбированного вещества взаимодействует с поверхностью. Равновесие, как и в модели Ленгмюра, описывается константой K_1 :

$$K_1 = \theta_1 / (\theta_0 p); \quad \theta_1 = K_1 (\theta_0) p \quad (21)$$

Для равновесия во втором слое, где молекулы адсорбата взаимодействуют с молекулами адсорбата из первого слоя, справедливо соотношение:

$$K_2 = \theta_2 / \{(\theta_1) * p\} \quad (22)$$

Здесь опять используется ленгмюровская модель адсорбционного равновесия. Адсорбционными центрами на поверхности служат молекулы адсорбата в первом слое. Константа K_2 описывает адсорбционное взаимодействие адсорбат-адсорбат.

Значение константы K_2 в модели задается

$$K_2 = \frac{1}{p_s} \quad (23)$$

Следовательно,

$$\theta_2 = K_2 \times p \times \theta_1 = \theta_1 \frac{p}{p_s} \quad (24)$$

Равновесие в любом слое, начиная со второго, описывается с помощью константы K_2 . Она характеризует взаимодействие адсорбат-адсорбат во всех слоях. Уравнение (24) можно записать для любых двух соседних слоев ($i > 1$)

$$\theta_i = K_2 \times p \times \theta_{i-1} = \theta_{i-1} \frac{p}{p_s}; \quad (24a)$$

При $p = p_s$ в уравнениях (24, 24a)

$$\theta_i = \theta_{i-1}; \quad \theta_2 = \theta_1$$

т.е. степень заполнения во всех слоях одинакова. Предполагается, что это условие будет выполнено с началом конденсации, когда все степени заполнения будут равны единице. Этим и объясняется выбор константы K_2 в уравнении (23).

Введем параметр C :

$$C = K_1 / K_2 = K_1 p_s \quad (25)$$

В результате, из (24), (25) и (21) получаем:

$$\theta_2 = (\theta_1)^* (p/p_s) = K_1 \theta_0 p^* (p/p_s) = C \theta_0 \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 \quad (26)$$

Для слоя с номером K получим

$$K_2 = \frac{\theta_k}{\theta_{k-1} \times p}; \quad \theta_k = K_2 \times \theta_{k-1} \times p$$

$$\theta_{k-1} = K_2 \times \theta_{k-2} \times p; \quad \theta_k = \theta_{k-2} \times \left(\frac{p}{p_s}\right)^2 \dots \dots \dots \text{и т.д.};$$

$$\theta_k = \theta_1 \times \left(\frac{p}{p_s}\right)^{k-1} = K_1 \times \theta_0 \times p \times \left(\frac{p}{p_s}\right)^{k-1} \quad (27)$$

В результате, для любого k получаем:

$$\theta_k = C \times \theta_0 \times \left(\frac{p}{p_s}\right)^k \quad (28)$$

Теперь нам предстоит рассчитать адсорбцию. Это чисто алгебраическая процедура.

Подставляем (28) в (20)

$$\begin{aligned} (\theta_0 + C * (\theta_0) * (p/p_s) + C * (\theta_0) * (p/p_s)^2 + \dots + C * (\theta_0) * (p/p_s)^k \dots) = 1 \\ \theta_0 * (1 + C * \{ (p/p_s) + (p/p_s)^2 + \dots + (p/p_s)^k \dots \}) = 1 \end{aligned} \quad (29)$$

В фигурных скобках - бесконечная геометрическая прогрессия без первого слагаемого (единицы!), причем $(p/p_s) < 1$. Сумма в фигурных скобках равна

$$\sum_k (p/p_s)^k = \frac{1 - (p/p_s)^k}{1 - (p/p_s)} - 1 = \frac{1}{1 - (p/p_s)} - 1 \quad (30)$$

следовательно, получаем из (29) и (30)

$$\theta_0 * \left(1 + \frac{C}{1 - p/p_s} - C \right) = \theta_0 * \left(\frac{1 - p/p_s + C - C + C * (p/p_s)}{1 - p/p_s} \right)$$

$$= \theta_0 * \left(\frac{1 + (C - 1) * (p/p_s)}{1 - p/p_s} \right) = 1$$

и, в результате

$$\theta_0 = \left(\frac{1 - p/p_s}{1 + (C - 1) * (p/p_s)} \right) \quad (31)$$

Теперь запишем выражение для адсорбции. Адсорбция на центрах, где адсорбировано i молекул, составляет

$$a_i = a_m \times i \times \theta_i$$

a_m - это предельная адсорбция в слое. В модели БЭТ она одинакова во всех слоях, т.е. в заполненном слое с любым номером находится одинаковое количество адсорбированных молекул. Теперь нужно просуммировать адсорбцию по всем i . Используем для этого нижнюю строчку в выражении (29). Нужно еще учесть, сколько именно молекул находится на каждом адсорбционном центре. Отсюда появляются множители $0, i, k$ перед слагаемыми:

$$a_i = \sum_i a_m \times i \times \theta_i = a_m \times \sum_i i \times \theta_i =$$

$$= a_m \times \left(\theta_0 \times 0 + \theta_0 \times C \{ p/p_s + 2 \times (p/p_s)^2 + \dots k (p/p_s)^k \} \right) =$$

$$a_m \times \theta_0 \times C \times p/p_s \times \{ 1 + 2 \times (p/p_s) + \dots i \times (p/p_s)^{i-1} + k \times (p/p_s)^{k-1} \}$$

$$(32)$$

Заметим, что выражение в фигурных скобках в уравнении (32) - это производная от выражения в фигурных скобках (29) по (p/p_s) .

Поэтому, дифференцируя по (p/p_s) сумму $\frac{1}{1 - (p/p_s)} - 1$, получим $\frac{1}{(1 - (p/p_s))^2}$.

Выражение для адсорбции (32) преобразуется к виду

$$a = \frac{a_m \theta_0 C \left(\frac{p}{p_s} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s} \right)^2} \quad (33)$$

Подставляем выражение для θ_0 из (31) в (33), получаем:

$$a = \frac{a_m * C * (p/p_s) * (1 - (p/p_s))}{\{1 + (C - 1) * (p/p_s)\} * \{1 - (p/p_s)\}^2} = \frac{a_m * C * (p/p_s)}{\{1 + (C - 1) * (p/p_s)\} * \{1 - (p/p_s)\}} \quad (34)$$

Уравнение содержит две неизвестных константы - a_m и C . Первая из них особенно интересна. Это предельное количество молекул в слое. С помощью a_m определяют площади поверхностей, на которых идет адсорбция (чаще всего по азоту!).

Перегруппировываем сомножители, берем обратные величины от обеих частей (34)

$$\frac{1}{a} \times \frac{1}{\left(1 - \frac{p}{p_s} \right)} = \frac{1}{a_m C} \times \frac{1}{\left(\frac{p}{p_s} \right)} + \frac{C - 1}{a_m C} \quad (35)$$

В уравнении (35) слева – измеримые величины: адсорбция a и отношение давлений

$$\left(\frac{p}{p_s} \right). \text{ Правая часть – это линейная функция от аргумента } \frac{1}{\left(\frac{p}{p_s} \right)}.$$

Уравнение БЭТ представляют в виде

$$y = \frac{1}{a_m C} x + \frac{C - 1}{a_m C}$$

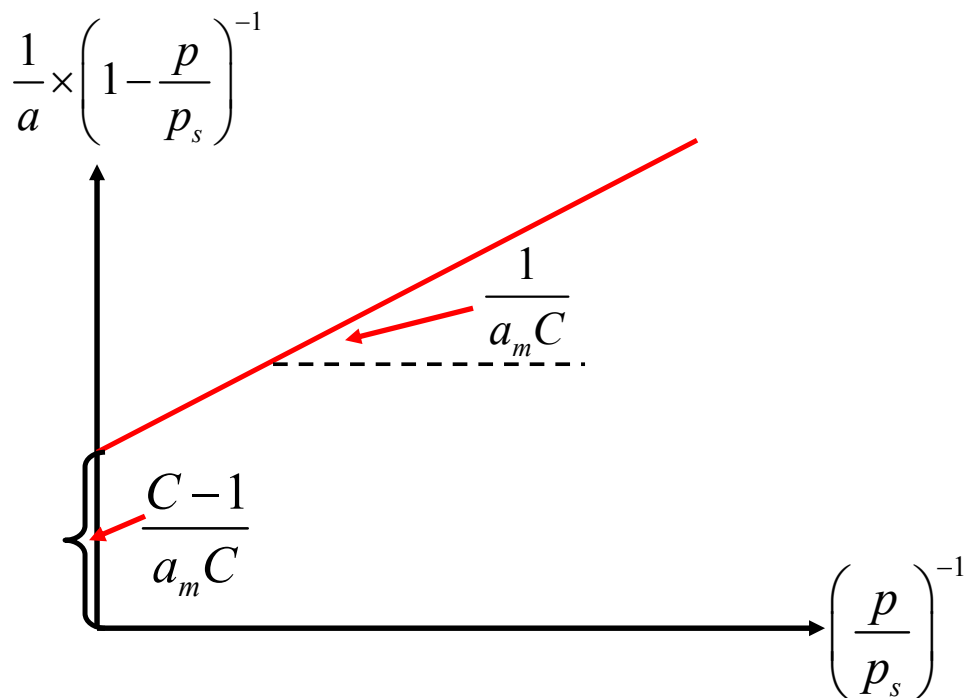


Рис. 6. График экспериментальной линейной зависимости, с помощью которого в методе БЭТ определяют параметр a_m .

По экспериментальным значениям x и y определяют C и a_m . Константа a_m позволяет определить эффективную площадь поверхности образца (метод БЭТ):

$$\Omega \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{s \times a_m \left(\frac{g}{g} \right) \times N_A}{M}$$

S - эффективная площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата, M - молекулярная масса адсорбата. В круглых скобках дана размерность измеряемых величин.

Чаще всего для определения эффективной площади используют адсорбат азот.

$$s(N_2) = 15 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2.$$

Обсуждение модели БЭТ.