

Коллоидная химия

ФФХИ, 2019 г., 1 семестр

Лекция 7. Адсорбция на пористых адсорбентах. Пористость. Методы получения пористых материалов. Теория капиллярной конденсации. Адсорбция на микропористых адсорбентах. Теория объемного заполнения микропор Дубинина. Адсорбция из растворов. Адсорбция ПАВ. Уравнение состояния двумерного поверхностного слоя. Ионнообменная адсорбция. Иониты. Обменная емкость.

Потенциальная теория Поляни

Модель:

- 1) Адсорбат – однокомпонентная система, находящаяся в потенциальном поле поверхностных сил адсорбента;
- 2) Адсорбент химически инертен;
- 3) Действуют только дисперсионные силы: аддитивны и не зависят от температуры;
- 4) Практически все адсорбированное вещество находится на поверхности адсорбента в жидком состоянии;
- 5) На поверхности адсорбента нет активных центров;
- 6) Адсорбционные силы действуют на больших расстояниях, что приводит к образованию полимолекулярного слоя. По мере удаления от поверхности действие адсорбционных сил уменьшается и на некотором расстоянии практически становится равным нулю.

Идея:

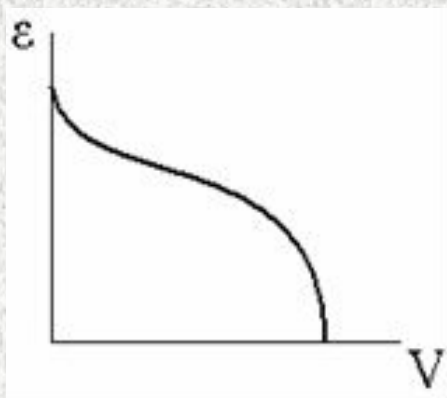
Заменить зависимость адсорбционного потенциала адсорбента от расстояния между поверхностями адсорбента и адсорбата на функцию от объема жидкого адсорбата.

Потенциальная теория Поляни

Проводится аналогия между адсорбцией и конденсацией пара. Предполагается, что в результате взаимодействия с поверхностью газ сжимается до давления насыщения и переходит в жидкость. При этом возникает адсорбционный объем жидкости $V_{\text{адс}}$: $V_{\text{адс}} = AV_m$ (V_m - молярный объем адсорбата в конденсированной фазе).

Потенциал адсорбции – работа переноса 1 моль пара, находящегося в равновесии с жидким адсорбатом в отсутствие адсорбента в равновесную с адсорбентом паровую фазу: $\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}$

Из экспериментальной изотермы адсорбции $A = f(p)$ можно получить зависимость $\varepsilon = f(V_{\text{адс}})$:



Точки, полученные для одной пары адсорбент – адсорбат при разных температурах, ложатся на одну кривую $\varepsilon = f(V_{\text{адс}})$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{V_{\text{адс}}} = 0$$

Потому что дисперсионные силы слабо зависят от T

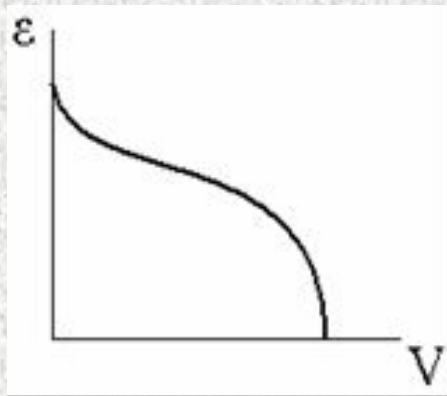
Для 2 температур T_1 и T_2 :

$$V_{\text{адс}} = A_1 V_{m1} = A_2 V_{m2}$$

$$\varepsilon = RT_1 \ln \frac{p_{s1}}{p_1} = RT_2 \ln \frac{p_{s2}}{p_2}$$

Из изотермы адсорбции, полученной при одной температуре, можно рассчитать изотерму адсорбции при любой другой температуре

Потенциальная теория Поляни



Характеристические кривые $\varepsilon = f(V_{\text{адс}})$ для одного и того же адсорбента и разных адсорбатов находятся в постоянном соотношении при всех значениях объема адсорбата в поверхностном слое:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \beta$$

Потенциал для стандартного адсорбата

Коэффициент аффинности

Из изотермы адсорбции, полученной на данном адсорбенте для одного адсорбата, можно получить изотерму адсорбции для другого адсорбата, зная коэффициент аффинности

Пористость

Пористость:

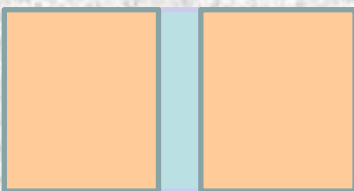
$$П = \frac{\text{объем пор}}{\text{общий объем}} \times 100\% = \frac{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} \times 100\%$$

Методы получения пористых материалов:

- 1) Из золь: золь →гель →порошок (силикагели, цеолиты, и т.п.).
- 2) Придание пористости непористым материалам:
 - ✓ Воздействие агрессивных сред (травление, выжигание);
 - ✓ Фазовый распад с последующим выщелачиванием одной из фаз;
 - ✓ Использование порообразователей.

Типы пор:

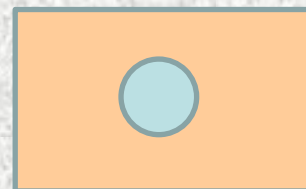
открытые (проходные,
сквозные)



несквозные



закрытые



Классификация тел по пористости

Тип пористых тел	Размер пор, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Особенности адсорбции	Примеры
Макропористые	Более 100-200	0,5 – 2	Поры много больше адсорбируемых молекул, стенки можно рассматривать как ровные поверхности, адсорбция – по Ленгмюру	
Переходно-пористые (мезопористые)	1,5 – 200	10 – 500	При малых давлениях – полимолекулярная адсорбция паров, при более высоких – капиллярная конденсация	Силикагели, алюмогели, алюмосиликагели
Микропористые	0,5 – 1,5	Более 500	Поля поверхностных сил перекрываются и действуют во всем объеме пор. Применима теория объемного заполнения микропор.	Цеолиты, активные угли

Реальные пористые тела – полидисперсны, характеризуются распределением пор по размерам

Адсорбция на мезопористых сорбентах

Капиллярная конденсация проявляется на порах переходного размера. Адсорбция на первом этапе происходит по Ленгмюру, затем – капиллярная конденсация.

Уравнение Кельвина:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}$$

Давление насыщенного пара над сферической поверхностью:

$$\ln p = \ln p_s - \frac{2\sigma V_m}{rRT}$$

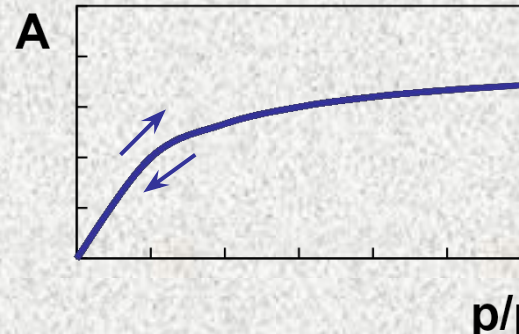
$$\varepsilon = \frac{2\sigma V_m}{r} - \text{потенциал капиллярной конденсации}$$

Тип поры	Изменение радиуса кривизны в ходе адсорбции	Особенности адсорбции	Вид изотермы адсорбции	Наличие гистерезиса
----------	---	-----------------------	------------------------	---------------------

Коническая

Заполнение идет с дна. Увеличивается


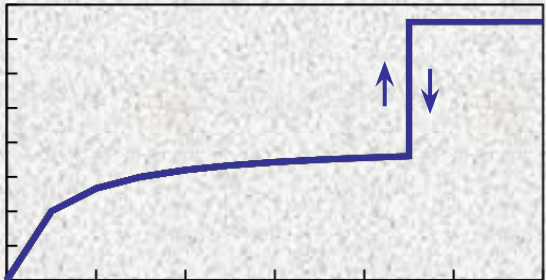
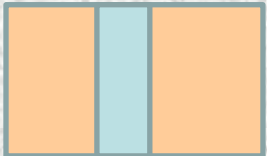
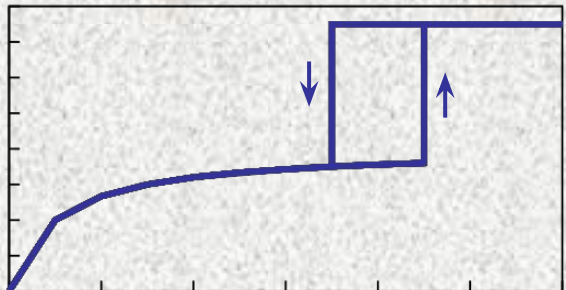
Замедляется



Нет



Адсорбция на мезопористых сорбентах

Тип поры	Изменение радиуса кривизны в ходе адсорбции	Особенности адсорбции	Вид изотермы адсорбции	Наличие гистерезиса
<p>Несквозная цилиндрическая</p> 	<p>Заполнение идет с дна. Не меняется</p>	<p>После достижения определенного давления – мгновенное заполнение</p>	<p>A</p>  <p style="text-align: right;">p/p_s</p>	<p>Нет</p>
<p>Сквозная цилиндрическая</p> 	<p>Заполнение идет с краев – уменьшается. В конце процесса адсорбции формируются мениски</p>	<p>Десорбция начинается при меньшем давлении.</p>	<p>A</p>  <p style="text-align: right;">p/p_s</p>	<p>Есть</p>

Адсорбция на мезопористых сорбентах

Реальная кривая



Теория объемного заполнения микропор

Особенности адсорбции на микропорах:

- 1) Размеры микропор сопоставимы с размерами молекул адсорбата;
- 2) Большинство молекул находятся в непосредственном контакте со стенками пор;
- 3) Есть перекрытие полей поверхностных сил противоположных стенок – резко увеличивается энергия адсорбции, искажается профиль мениска, дополнительное «всасывание» адсорбата.
- 4) Высокая селективность адсорбции.

Распределение степени заполнения пор по адсорбционному потенциалу моделируют распределением Вейбула:

$$\theta = \frac{V_{\text{адс}}}{V_0} = e^{-\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^n}$$

Потенциал
Поляни

Характеристическая
энергия адсорбции

(n , E не зависят от температуры; n – целое от 1 до 6)

При $n=1$ – распределение Больцмана,

При $n=2$ – распределение Гаусса.

Теория объемного заполнения микропор

$$\theta = \frac{V_{\text{адс}}}{V_0} = \frac{A}{A_0} = e^{-\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^n}$$

Максимальная величина адсорбции

Учтем коэффициент аффинности: $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \beta$

Выражение для потенциала: $\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}$

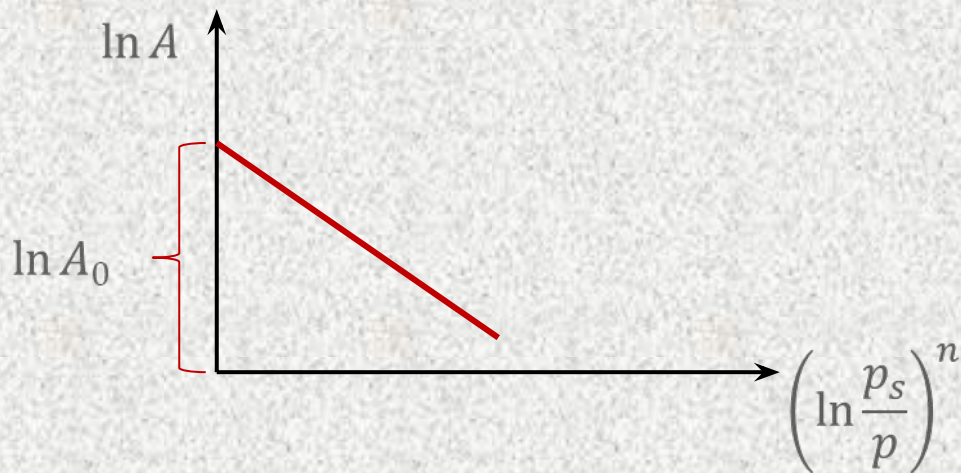
Тогда: $\theta = \frac{V_{\text{адс}}}{V_0} = \frac{A}{A_0} = \exp\left(-\frac{R^n T^n \left(\ln \frac{p_s}{p}\right)^n}{\beta^n E_0^n}\right)$

Характеристическая энергия адсорбции для «стандартного» сорбента

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{R^n T^n \left(\ln \frac{p_s}{p}\right)^n}{\beta^n E_0^n}\right)$$

При $n=1$ и $n=2$ получаются **уравнения Дубинина - Радушкевича**

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^n T^n}{\beta^n E_0^n} \left(\ln \frac{p_s}{p}\right)^n$$



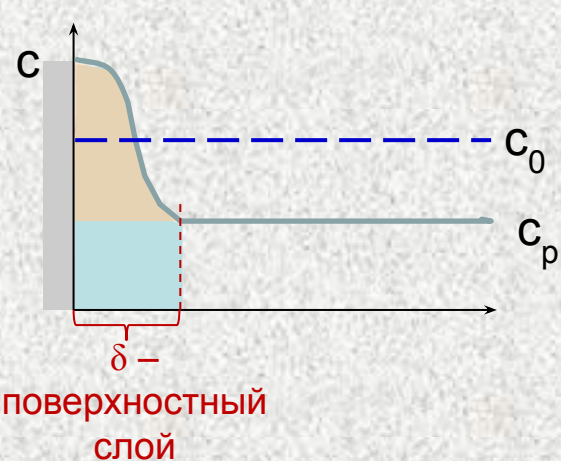
Адсорбция из растворов



Особенности адсорбции из растворов: при помещении адсорбента в раствор на нем нет свободных активных центров (заняты либо растворителем, либо растворенным веществом)

Виды адсорбции из раствора:

- 1) Молекулярная (в растворе – недиссоциированные молекулы);
- 2) Адсорбция ПАВ.
- 3) Ионобменная адсорбция.

Адсорбция ПАВ



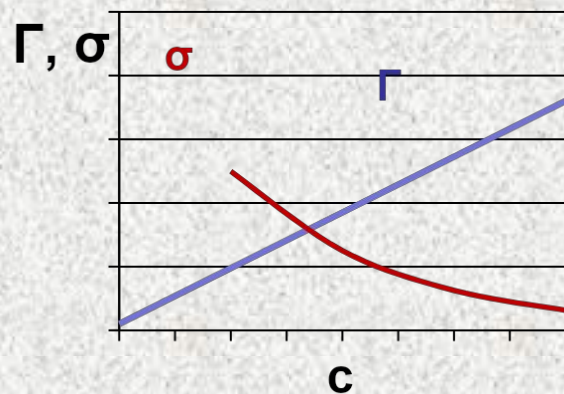
-  – абсолютная адсорбция A
-  – Гиббсовская адсорбция Γ

$$A = \Gamma + c_p \delta$$

При адсорбции малорастворимых ПАВ c_p очень мало, поэтому $\Gamma \approx A$

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

- уравнение Гиббса для предельно разбавленной бинарной системы



ПАВ: $\frac{d\sigma}{dc} < 0, \Gamma > 0$

$$A = K_\Gamma c$$

- закон Генри только при малых концентрациях (для адсорбции из разбавленных растворов)!!!

Адсорбция ПАВ

$$-\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = K_{\Gamma} c$$

$$-\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = K_{\Gamma} c$$

Интегрируем от 0 до c
и от σ_0 до σ

$$\sigma_0 - \sigma = K_{\Gamma} c RT$$

$$\sigma = \sigma_0 - K_{\Gamma} c RT$$

$$\sigma_0 - \sigma = ART$$

Вводим величину $S_0 = \frac{1}{A} \left[\frac{\text{см}^2}{\text{моль}} \right]$ - площадь, приходящаяся на 1 моль адсорбированного вещества

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{A} = RT$$

$$(\sigma_0 - \sigma) S_0 = RT$$

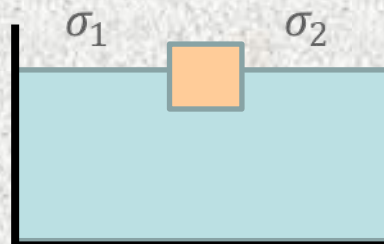
Вводим величину $\pi = \sigma_0 - \sigma$ - поверхностное давление

$$\pi S_0 = RT$$

- уравнение состояния двумерного поверхностного газа

Работает только при низких концентрациях!!!

Похоже на уравнение Менделеева - Клапейрона



Адсорбция ПАВ

При больших концентрациях в паре с уравнением Гиббса используем уравнение Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{K_c c}{1 + K_c c}$$

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

$$- \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = A_{\infty} \frac{K_c c}{1 + K_c c}$$

$$- \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = A_{\infty} \frac{K_c}{1 + K_c c}$$

$$- \int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = A_{\infty} RT \int_0^c \frac{K_c dc}{1 + K_c c}$$

$$\sigma_0 - \sigma = A_{\infty} RT \ln(1 + K_c c) \quad \text{- уравнение Шишковского}$$

Первоначально получено эмпирически

Адсорбция ПАВ

$$\sigma_0 - \sigma = A_\infty RT \ln(1 + K_c c) \quad - \text{уравнение Шишковского}$$

$$\frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A_\infty \ln(1 + K_c c)}$$

Разложим логарифм в ряд и ограничимся первым слагаемым. Тогда:

$$\frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A_\infty K_c c}$$

Линейная форма уравнения Ленгмюра: $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K_c c}$,
поэтому:

$$\frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A_\infty}$$

Но: $\frac{1}{A} = S_0$ (площадь, приходящаяся на 1 моль адсорбированного вещества). Пусть также $\frac{1}{A_\infty} = \beta$ – площадь, которую займет 1 моль адсорбата при плотном заполнении адсорбционного слоя. Тогда:

$$\frac{RT}{\pi} = S_0 - \beta$$

$$\pi(S_0 - \beta) = RT \quad - \text{уравнение состояния 2-мерного поверхностного газа}$$

Похоже на уравнение Ван-дер-Ваальса

Адсорбция ПАВ

ВАННА ЛЕНГМЮРА

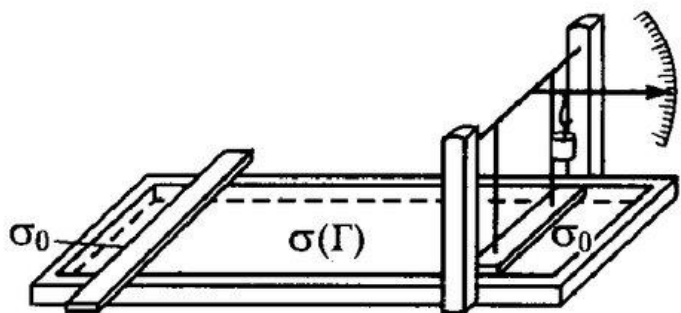
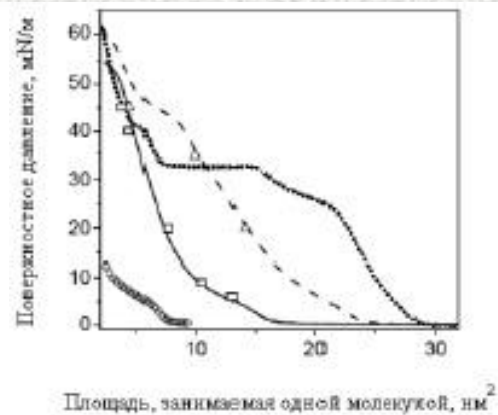
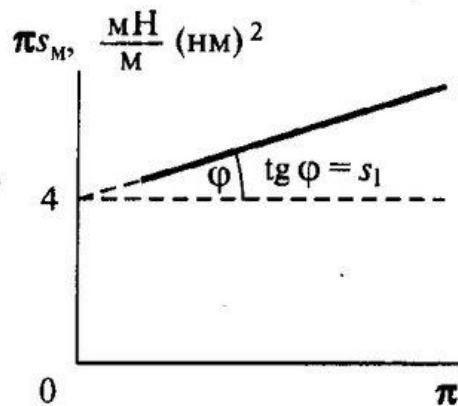


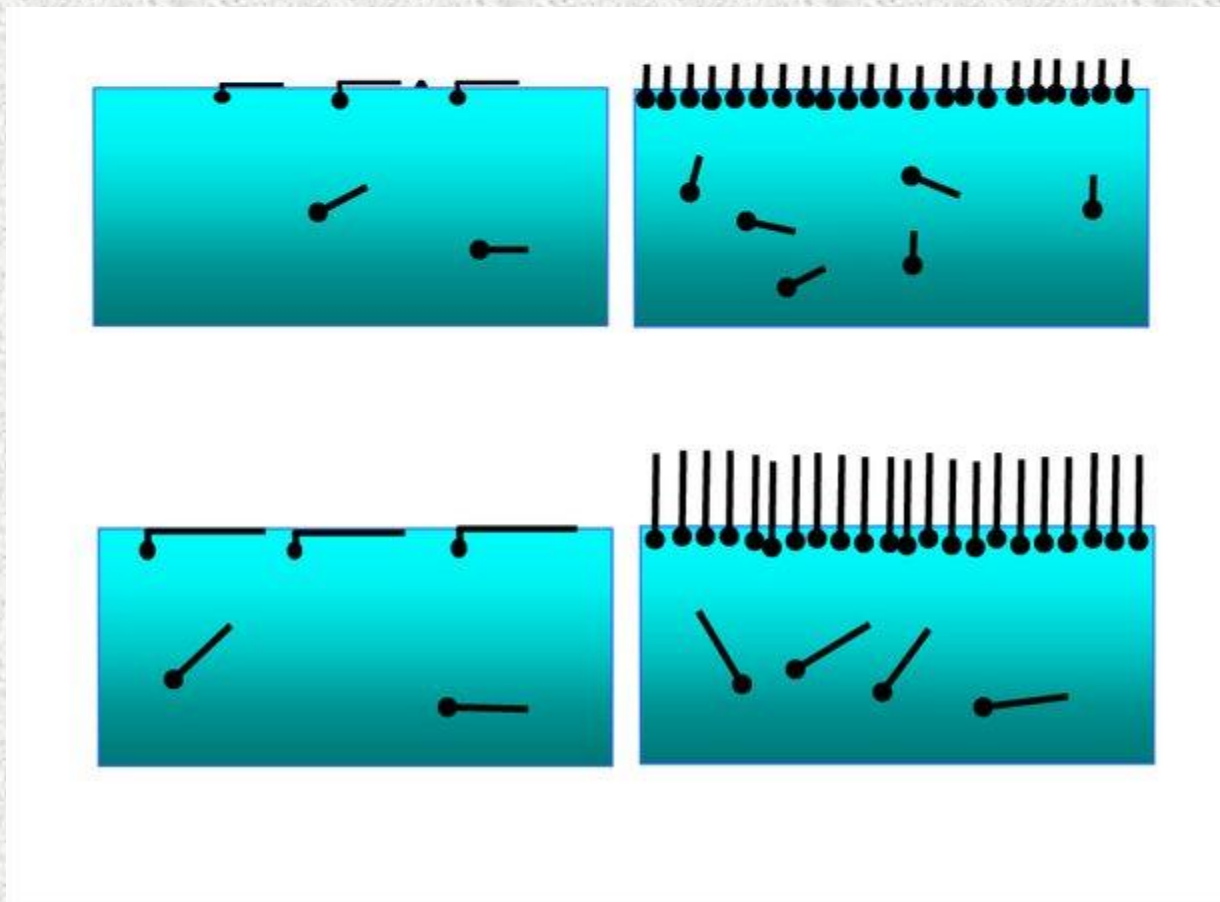
Схема прибора Ленгмюра для измерения π адсорбционных слоев нерастворимых ПАВ

Учет площади молекул дает:

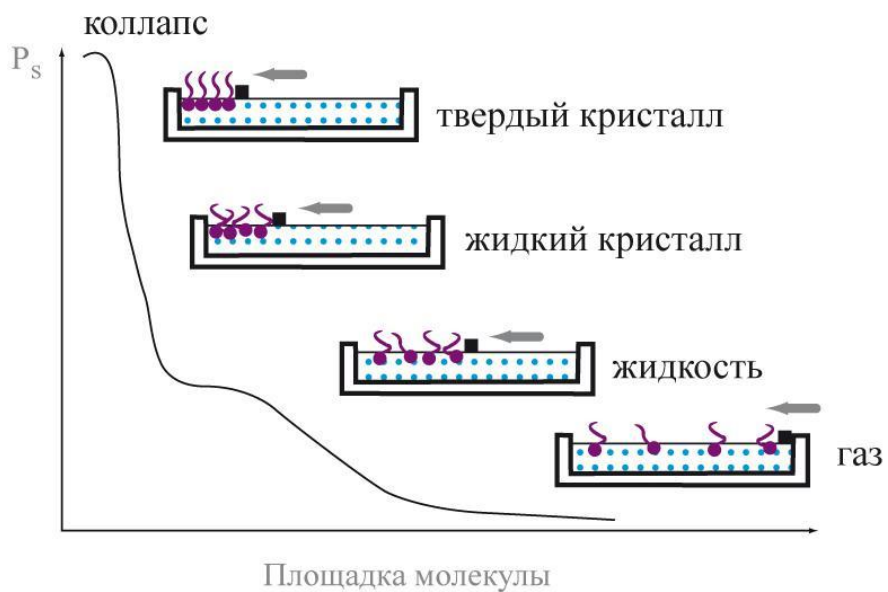
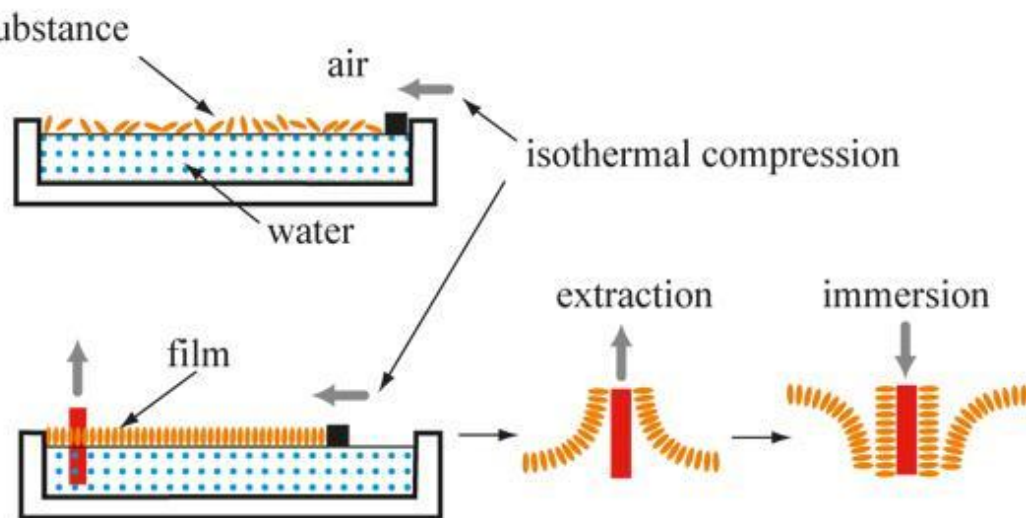
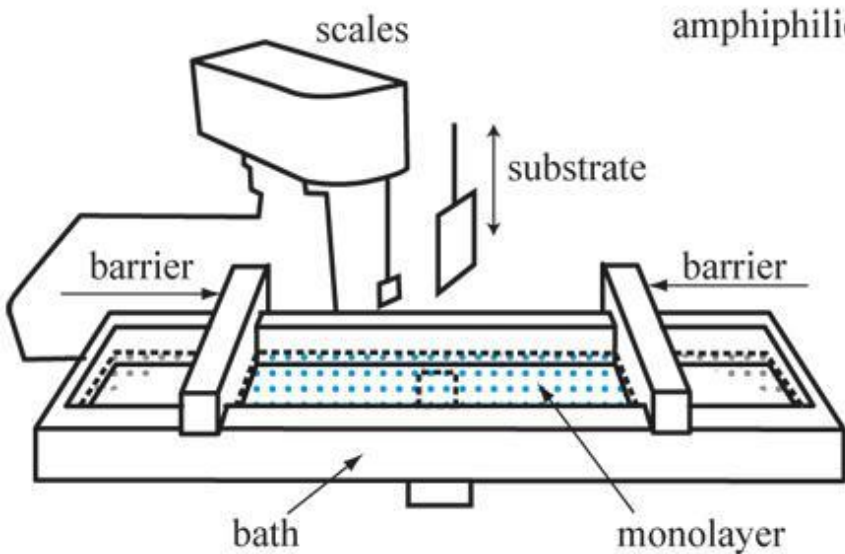
$$\pi(s_m - s_1) = kT$$



Адсорбция ПАВ



Пленки Ленгмюра - Блоджетт



Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция состоит в ионном обмене ионов, содержащихся в адсорбенте на одноименные ионы из раствора.

Адсорбент имеет структуру, сшитую ковалентными связями, не растворим. Каркас имеет заряд, скомпенсированный зарядом противоположных ионов. Ионы, содержащиеся в растворе, должны обладать подвижностью.

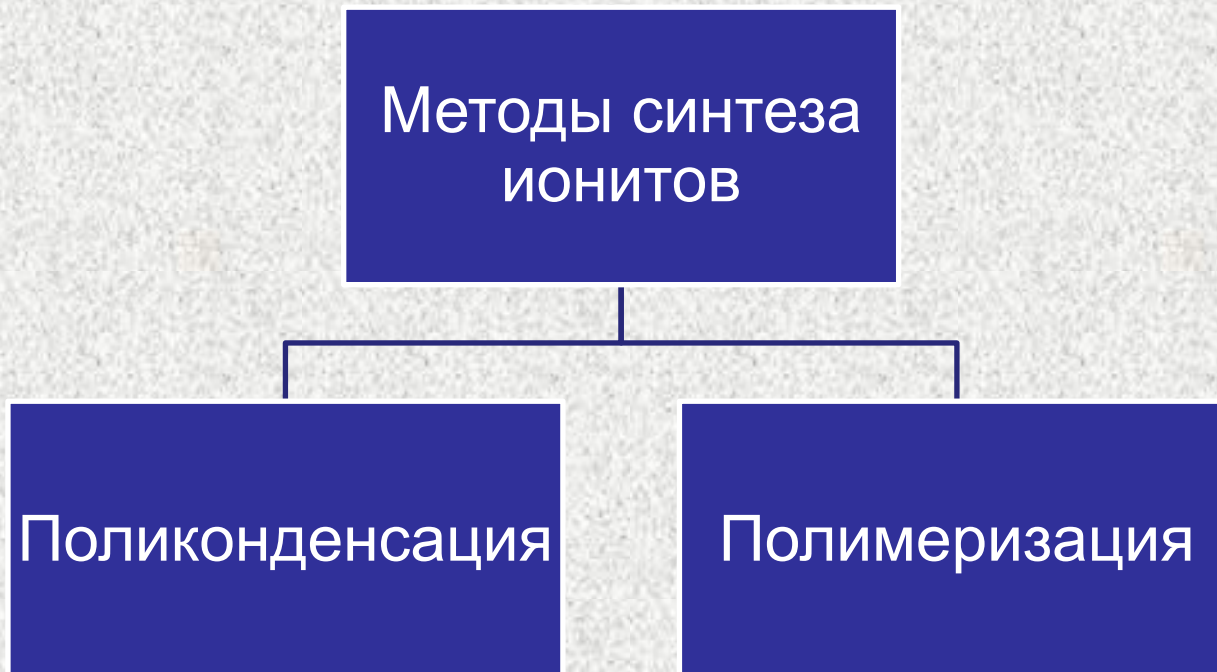
Адсорбент, обладающий способностью к ионному обмену – **ионит**.

Примеры ионообменной адсорбции и ионообменных материалов:

- Почва;
- Глина;
- Торф;
- Вторичные месторождения.

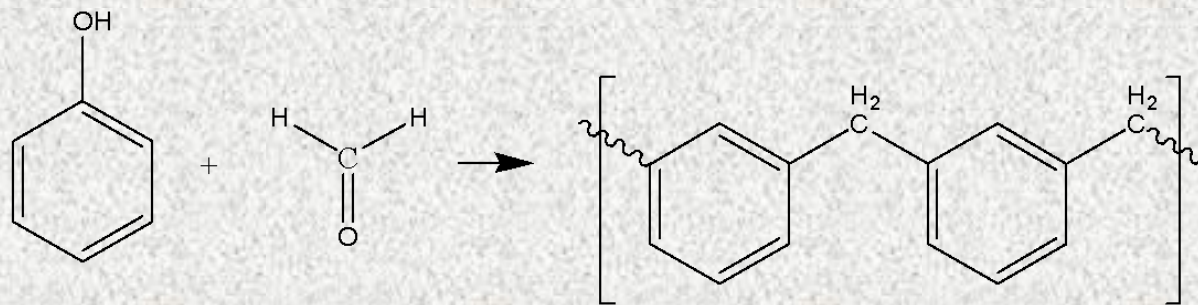
Классификация ионитов

По происхождению	<ul style="list-style-type: none">□ Природные□ Синтетические
По составу	<ul style="list-style-type: none">□ Неорганические (цеолиты, глины, апатит)□ Органические (гуминовые кислоты)
По знаку заряда обмениваемых ионов	<ul style="list-style-type: none">□ Катиониты□ Аниониты□ Амфолиты

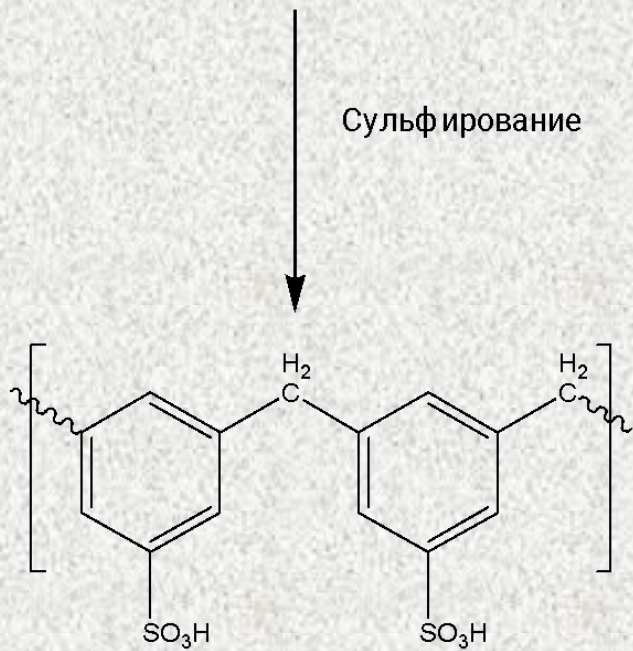


Синтез ионитов

Получение катионитов поликонденсацией



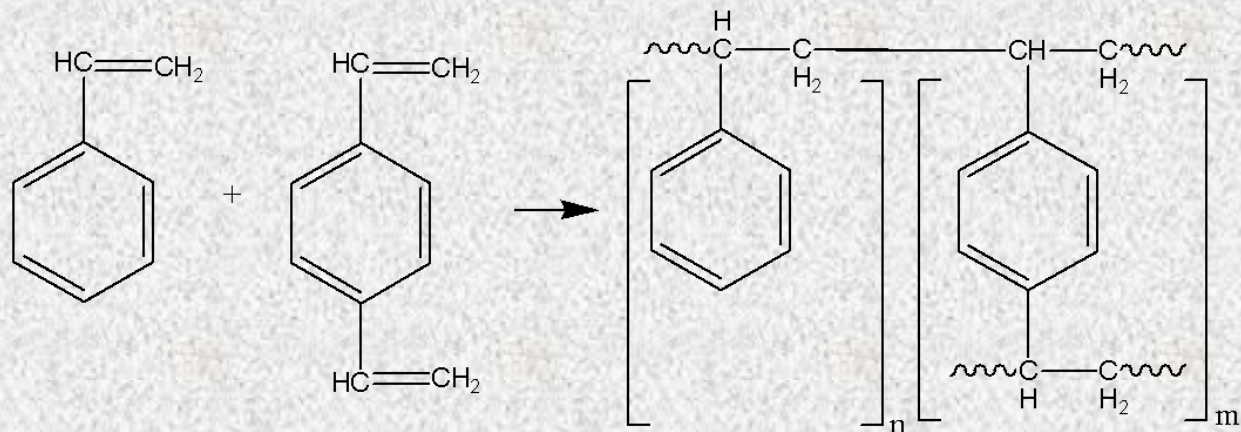
Сульфирование



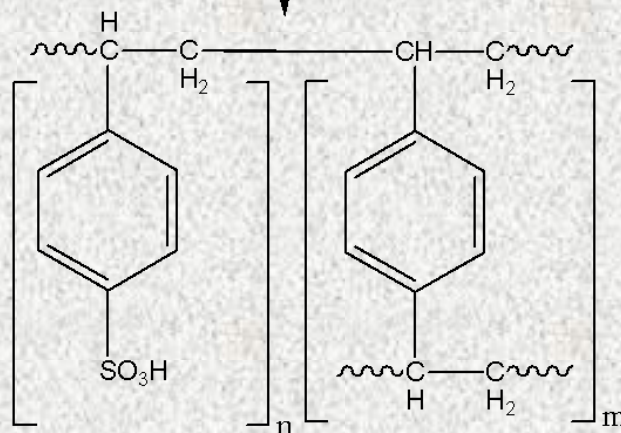
Катионит КУ-1

Синтез ионитов

Получение катионитов полимеризацией



Сульфирование



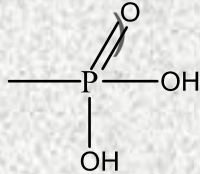
Катионит КУ-2

Характеристики ионитов

Ионообменные материалы:

☐ Сильнокислотные (содержат $-\text{SO}_3\text{H}$);

☐ Средней силы (



☐ Слабокислотные ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$);

☐ Слабоосновные ($-\text{NH}_2$);

☐ Сильноосновные ($-\text{R}_3\text{NCl}$).

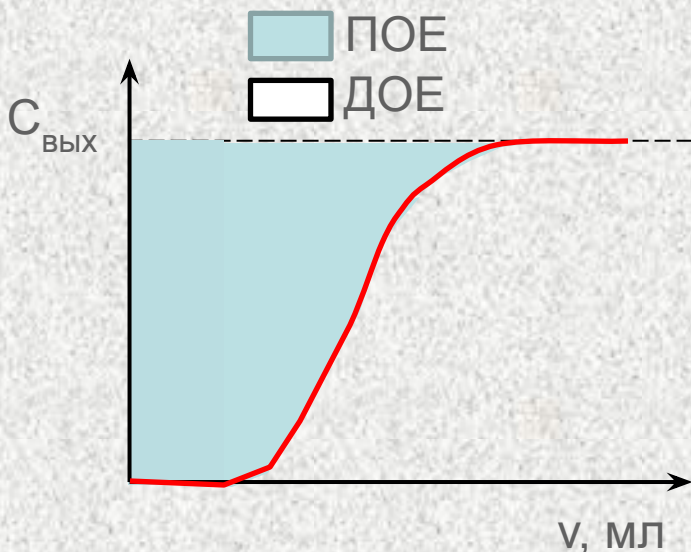
Пористость:

$$\Pi = \frac{\text{объем пор}}{\text{общий объем}} \times 100\% = \frac{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} \times 100\%$$

Методы получения пористых материалов:

- 1) Из золь: золь \rightarrow гель \rightarrow порошок (силикагели, цеолиты, и т.п.).
- 2) Придание пористости непористым материалам:
 - ✓ Воздействие агрессивных сред (травление, выжигание);
 - ✓ Фазовый распад с последующим выщелачиванием одной из фаз;
 - ✓ Использование порообразователей.

Типы пор:



Характеристические кривые $\varepsilon = f(V_{\text{адс}})$ для одного и того же адсорбента и разных адсорбатов находятся в постоянном соотношении при всех значениях объема адсорбата в поверхностном слое:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \beta$$

Стадии ионного обмена

Стадии ионного обмена:

- 1) Диффузия ионов к поверхности сорбента;
- 2) Диффузия ионов внутри зерна;
- 3) Ионный обмен;
- 4) Диффузия внутри зерна к поверхности;
- 5) Диффузия от поверхности в объем.

Самые медленные
(лимитирующие)
стадии

Набухание может ускорять процесс.

Равновесие при ионном обмене

Капиллярная конденсация проявляется на порах переходного размера.

Адсорбция на первом этапе происходит по Ленгмюру, затем – капиллярная конденсация.

Уравнение Кельвина:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \pm \frac{2\sigma V_m}{rRT}$$

Давление насыщенного пара над сферической поверхностью:

$$\ln p = \ln p_s - \frac{2\sigma V_m}{rRT}$$


$$\sigma = \frac{2\sigma V_m}{r}$$

потенциал капиллярной конденсации

- уравнение Никольского

Линейная форма уравнения Ленгмюра: $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K_C C}$,

поэтому:

Лиотропные ряды

Лиотропные ряды – последовательности ионов в порядке убывания адсорбционной способности.

Для однозарядных катионов: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$

Для двухзарядных катионов: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

Адсорбционная способность растет с зарядом: $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$

Для однозарядных анионов: $\text{CNS}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$

Применение ионообменной адсорбции

Применение ионообменной адсорбции:

- Очистка воды:
 - Умягчение воды;
 - Обессоливание воды;
 - Извлечение тяжелых металлов из воды.
- Очистка веществ в фармации