

Адсорбция на твердых телах

План лекции

- Виды адсорбции
- Факторы, влияющие на скорость адсорбции газов и паров
- Изотерма адсорбции
- Уравнение Фрейндлиха. Уравнение Ленгмюра
- Особенности адсорбции из растворов
- Правило Ребиндера
- Правило Панета-Фаянса-Пескова
- Хроматография и ее виды

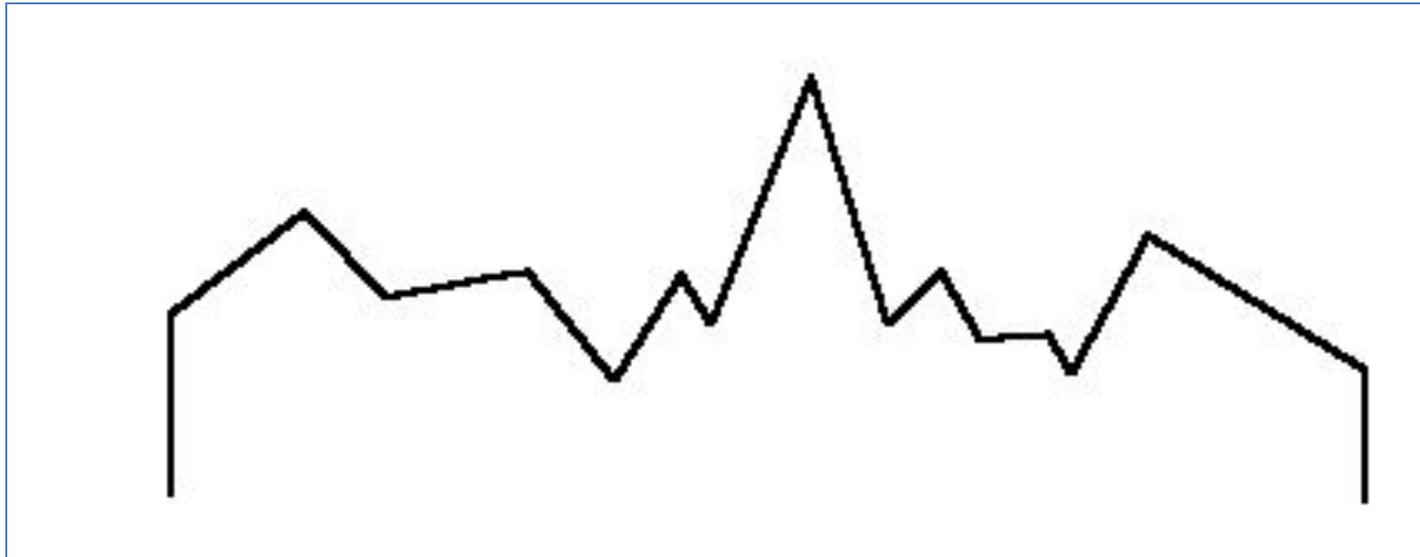
Немного истории...

- Ловиц Т.Е., Шееле – первое учение об адсорбции
- Цвет М.С. – основатель хроматографии
- Зелинский Н.Д. – изобретатель противогаса
- Дубинин М.М., Шилов Н.А., Дерягин В.В., Фрумкин А.Н., Ребиндер П.А. – изучение поверхностно-активных веществ и адсорбции
- Гиббс, Ленгмюр, Фрейндлих, Брунауэр – разработка теории и практики адсорбции

Поверхность твердого тела

Твердыми телами могут адсорбироваться газы и пары, а также молекулы и ионы растворенных веществ и растворителей. Твердая поверхность неоднородна

- Активные центры – участки поверхности твердого тела, на которых наблюдается концентрация



Особенности адсорбции

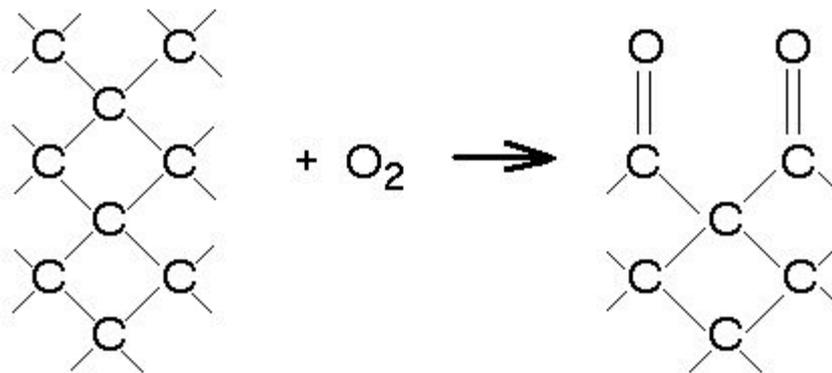
- На активном центре адсорбируются молекулы, как правило, в один слой (мономолекулярная адсорбция)
- Происходят процессы адсорбции и десорбции. При достижении равновесия устанавливается определенная величина адсорбции

Виды адсорбции

По механизму адсорбционных сил:

- Физическая – осуществляется за счет сил межмолекулярного притяжения (сил Ван-дер-Ваальса). Теплота: 4-40 кДж/моль. Обратима
- Химическая – кроме сил межмолекулярного притяжения имеет место образование химических связей между сорбтивом и сорбентом. Теплота: 40-400 кДж/моль

Пример: адсорбция кислорода на активированном угле



Факторы, влияющие на скорость адсорбции газов и паров

- Природа веществ
- Смачивание поверхности
- Величина удельной поверхности
- Температура
- Концентрация и давление пара или газа

Природа веществ

- Неполярные адсорбенты хорошо адсорбируют неполярные вещества
- Полярные адсорбенты хорошо адсорбируют полярные вещества
- Чем больше величина смачиваемости сорбента веществом, тем лучше оно будет адсорбироваться на нем



Величина удельной поверхности

$$S_{\text{удель}} = \frac{S}{m}$$

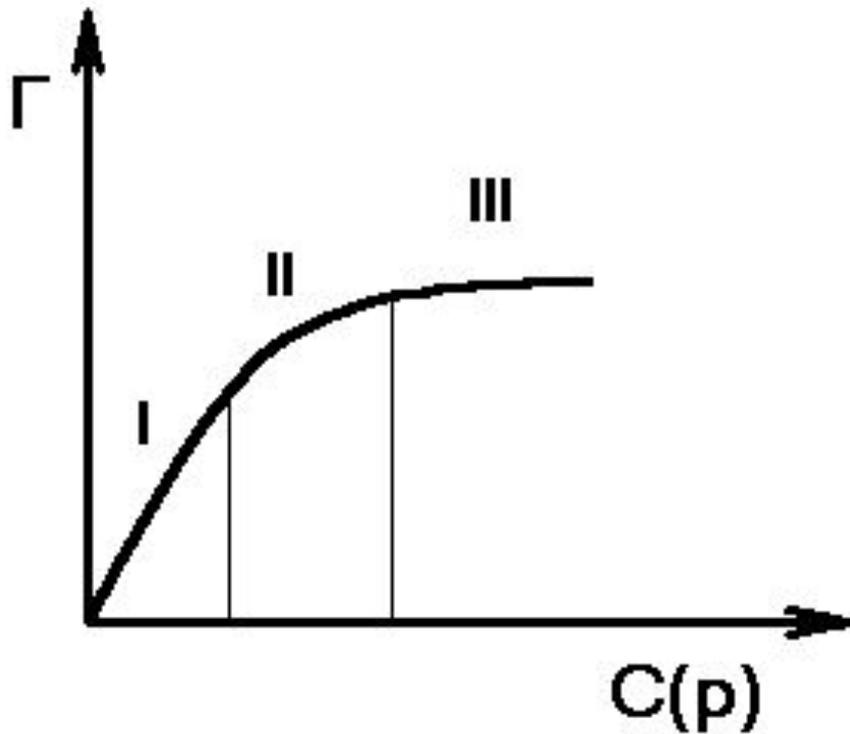
- Чем выше величина удельной поверхности, тем лучше идет адсорбция (активированный уголь, высокодисперсные металлы и их оксиды, силикагель)

S 1 г активированного угля = 500 – 1 000 м^2

Температура и давление

- Адсорбция – процесс экзотермический; повышение температуры снижает величину адсорбции
- При повышении концентрации, давления пара или газа, величина адсорбции увеличивается

Изотерма адсорбции



- I – адсорбция прямо пропорциональна концентрации
- II – скорость адсорбции уменьшается, зависимость теряет прямопропорциональный характер
- III – скорость адсорбции не увеличивается, величина адсорбции максимальна

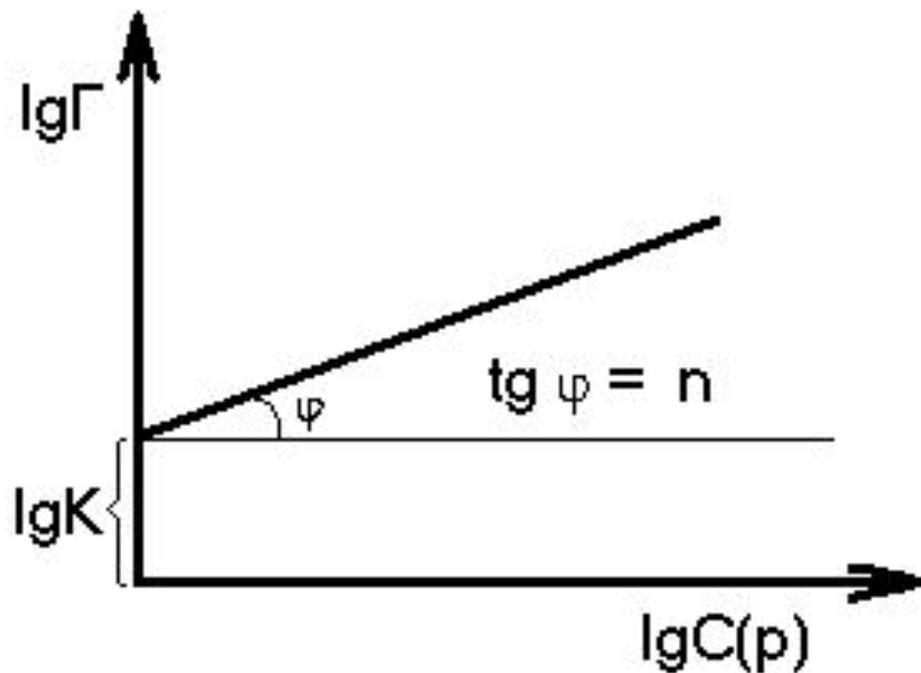
Уравнение Фрейндлиха

$$\Gamma = K_{\phi} \cdot C^n$$

K_{ϕ} – константа Фрейндлиха

C – концентрация растворенного вещества или давление газа

n – константа, характерная для определенного процесса ($0,1 \leq n \leq 0,6$)



$$\lg \Gamma = \lg K_{\phi} + n \lg C$$

Недостатки уравнения:

- Не соответствует данным опыта в области больших и малых концентраций (справедливо для средних концентраций)
- Константы K_{ϕ} и n являются эмпирическими и не имеют реального физического смысла

Уравнение Ленгмюра и его анализ

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K_L + C}$$

K_L – константа Ленгмюра
 Γ – величина адсорбции
 Γ_{∞} – предельная адсорбция

- При $C \rightarrow 0$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K_L} \quad \text{– первый участок}$$

- При $C \gg K_L$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \quad \text{– третий участок}$$

- Промежуточные значения могут быть рассчитаны

Особенности адсорбции из растворов

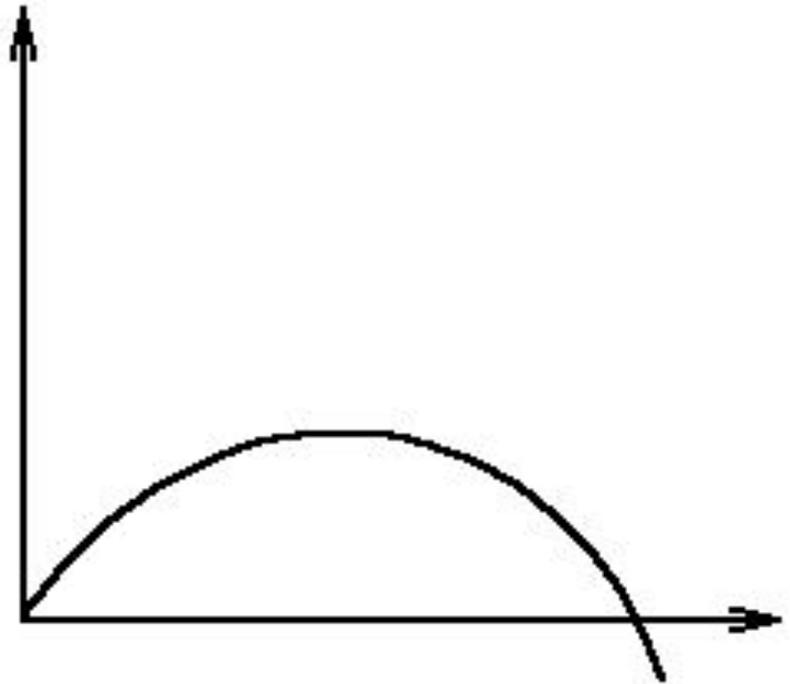
- Зависит от способности к адсорбции растворенного вещества и растворителя
- Чем лучше вещество растворяется, тем хуже оно адсорбируется
- Более полно происходит адсорбция из растворов низкой концентрации
- Температура уменьшает адсорбцию, но если повышение температуры уменьшает растворимость вещества, адсорбция может увеличиваться

Величина адсорбции

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}$$

C_0 – начальная
концентрация

C – равновесная
концентрация



Правило Ребиндера

- На полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные вещества из неполярных растворителей
- На неполярных адсорбентах лучше адсорбируются неполярные вещества из полярных растворителей

В системе полярный растворитель – неполярный адсорбент (вода – уголь) адсорбция ПАВ подчиняется правилу Дюкло-Траубе

При адсорбции ПАВ из неполярных растворителей полярными адсорбентами выполняется обратное правило Дюкло-Траубе:

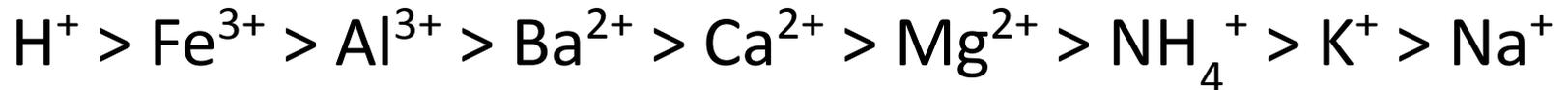
- С ростом длины углеводородного радикала адсорбция уменьшается

Особенности адсорбции из растворов электролитов

- В механизме адсорбции участвуют силы межмолекулярного притяжения и силы электростатического взаимодействия
- Ионы определенного знака адсорбируются на функциональных группах адсорбента с противоположным знаком

Величина заряда иона

- Многовалентные ионы адсорбируются лучше одновалентных (кроме H^+)



- В случае равновалентных ионов лучше адсорбируется тот, который имеет большие размеры – менее гидратирован

По способности к адсорбции ионы располагаются в лиотропные ряды:



Правило Панета-Фаянса-Пескова

- На твердом адсорбенте адсорбируется тот ион, который входит в состав адсорбента или имеет с ним общую группу



Избыток AgNO_3 – заряд осадка «+»

Избыток KJ – заряд осадка «-»

Избирательная адсорбция ионов имеет большое значение для устойчивости коллоидных растворов

Значение адсорбции для биологических процессов

- Все ферментативные реакции начинаются с избирательной адсорбции субстрата на ферменте
- Поражение различных органов токсинами происходит в силу их избирательной адсорбции (брюшной, сыпной тиф)
- Избирательность действия лекарств и ядовитых веществ, попадающих в организм, объясняется избирательной адсорбцией

Обменная адсорбция

- Вытеснение одного сорбтива другим более сильным сорбтивом

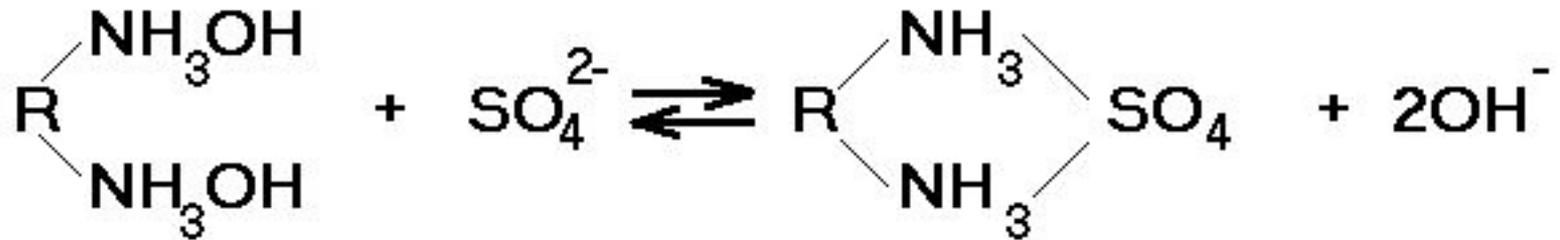
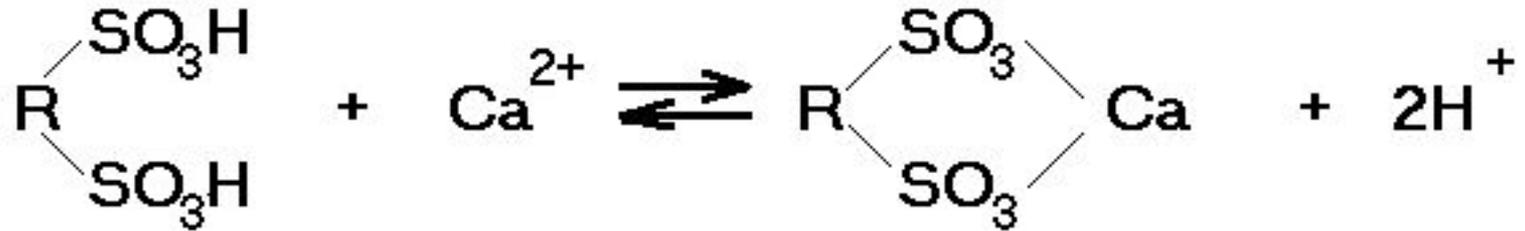
Ионообменная – замена на адсорбенте одного иона другими ионами, содержащимися в растворе

- Аниониты – ионообменные вещества, обменивающиеся анионами ($-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OH}$)
- Катиониты – ионообменные вещества, обменивающиеся катионами ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$)

Гемосорбция – очистка крови от токсинов и нормализация ее электролитного состава с помощью сорбентов или ионитов

Лимфосорбция – очистка лимфы от ТОКСИНОВ

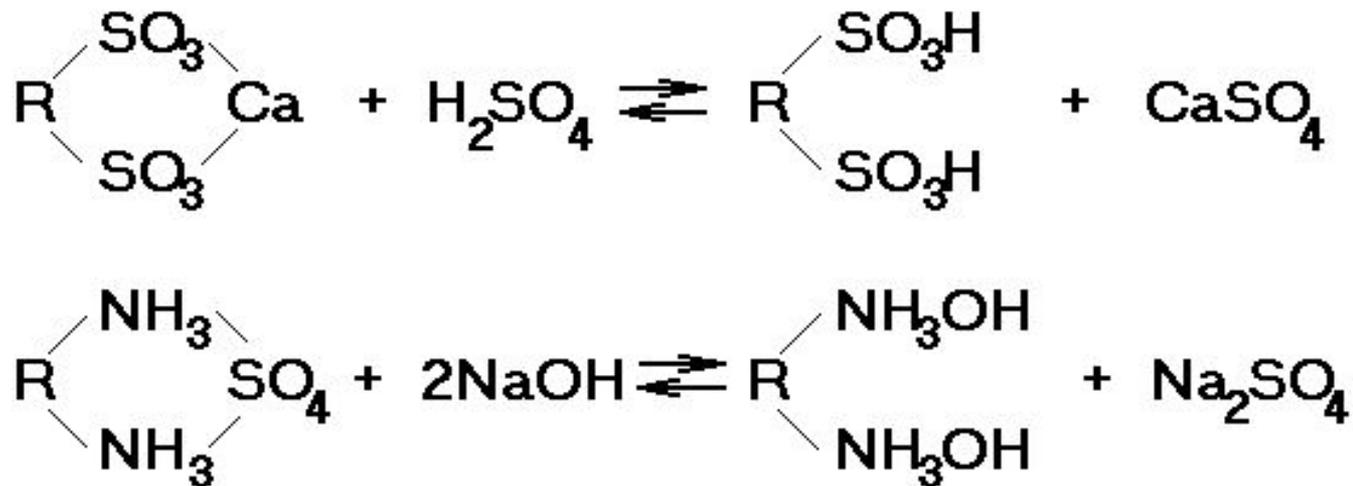
Иониты



- Обменная емкость ионитов – количество ммоль ионов, поглощенных 1 г сухого ионита

Регенерация

- Катиониты – обычно промывают кислотой
- Аниониты – обычно промывают щелочью



Применение

- Очистка сточных вод
- В хроматографии
- Как антацидные средства
- Для консервирования крови

Хроматография

- Физико-химический метод разделения смеси веществ, основанный на различном распределении компонентов смеси между двумя фазами:
 - неподвижной, с большой поверхностью контакта (адсорбент);
 - подвижным потоком, проходящим через неподвижную фазу (растворитель)

Виды хроматографии по механизму действия

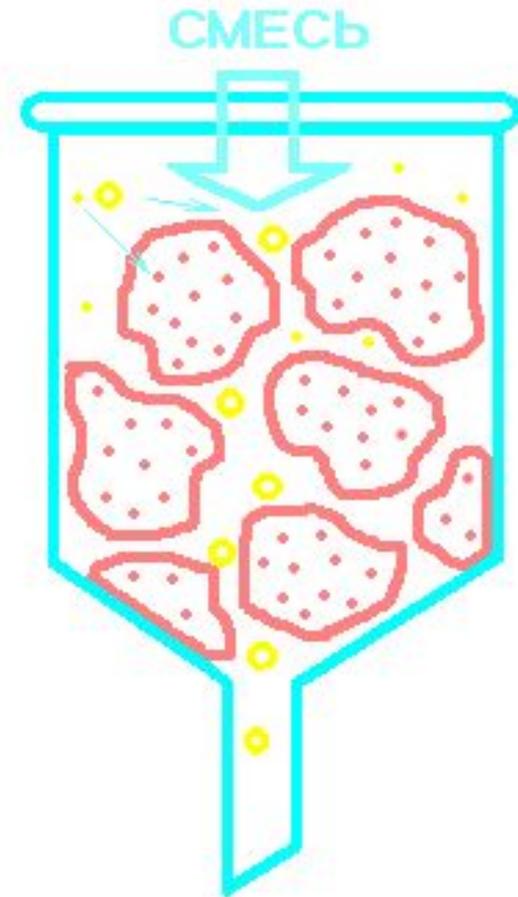
- Адсорбционная – основана на различной способности веществ к адсорбции
- Распределительная – основана на различном распределении вещества в двух фазах
- Хемосорбционная – в ее основе лежит химический процесс

Хемосорбционная хроматография

- Осадочная – образование осадка
- Адсорбционно-
комплексообразовательная –
образование комплексных
соединений
- Редокс-хроматография – основана на
О-В реакциях
- Афинная (биоспецифическая) –
использование ферментативных
реакций

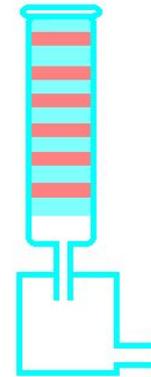
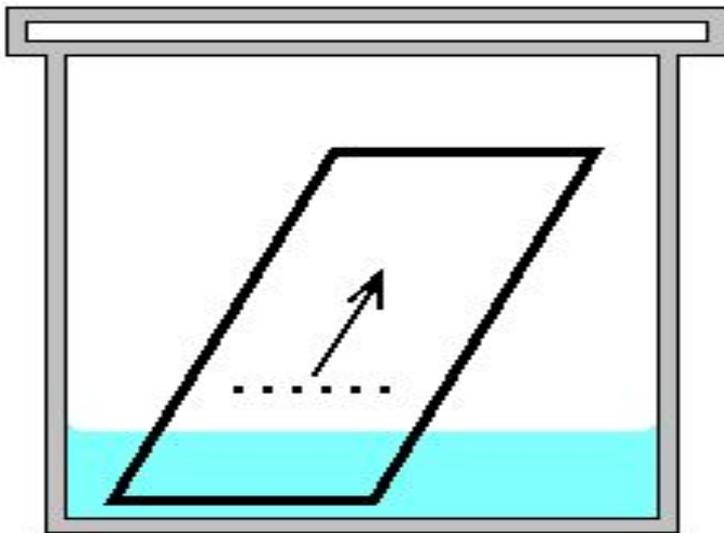
Молекулярно-ситевая (гельфильтрация)

- Позволяет разделить вещества с различной величиной молекул



По технике проведения

- Колоночная хроматография
(капиллярная)



Применение хроматографии

- Установление аминокислотного состава гидролизатов и первичной структуры белков
- Изучение аминокислотного состава плазмы и других биологических сред
- Количественное определение витаминов, гормонов и других биологически активных соединений
- Выделение различных веществ в чистом виде и их идентификация
- Диагностика разнообразных заболеваний
- Анализ крови на присутствие алкоголя, наркотиков; допинг-контроль