

Общие закономерности адсорбции из растворов на поверхности твердого тела

Адсорбция на границе твердое тело раствор представляет собой изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме жидкой фазы.

При этом необходимо учитывать как взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества, так и сложное строение поверхности твердого адсорбента.

Явления адсорбции из растворов на твердой поверхности разделяют на две больших группы:

- а) адсорбцию нейтральных молекул;
- б) адсорбция ионов (электролитов).

Общие закономерности адсорбции из растворов на поверхности твердого тела

Адсорбция на границе твердое тело раствор представляет собой изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме жидкой фазы.

При этом необходимо учитывать как взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества, так и сложное строение поверхности твердого адсорбента.

Явления адсорбции из растворов на твердой поверхности разделяют на две больших группы:

- а) адсорбцию нейтральных молекул;
- б) адсорбция ионов (электролитов).

Количество вещества, адсорбировавшегося из раствора на поверхности твердого адсорбента, зависит от тех же факторов, от которых зависит адсорбция газов: от равновесной концентрации адсорбата; температуры; природы растворителя, адсорбента и адсорбата.

Наряду с силовым полем твердой фазы необходимо учитывать межмолекулярные взаимодействия в жидкой фазе, которые во многих случаях становятся доминирующими

При рассмотрении адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах мы считали, что до адсорбции поверхность адсорбента была свободна от молекул адсорбата. При адсорбции из растворов поверхность адсорбента занята молекулами растворителя и растворенного вещества. Растворенное вещество может адсорбироваться только вытесняя с поверхностного слоя молекулы растворителя.

Происходит **обменная молекулярная адсорбция.**

Величина адсорбции растворенных веществ за счет взаимодействия поверхности адсорбента с молекулами растворителя всегда меньше чем у газов. Так у активированного угля адсорбция из раствора примерно в десять раз меньше, чем для газов.

Так как в процессе участвуют два или более адсорбирующихся компонентов адсорбция носит конкурирующий характер. Адсорбция каждого из компонентов зависит от адсорбционной способности и концентрации другого компонента: чем хуже адсорбируется один компонент, тем легче происходит адсорбция другого.

При адсорбции из растворов значительно медленнее чем, для адсорбции газов устанавливается адсорбционно – десорбционное равновесие. В частности для некоторых адсорбентов этот процесс может протекать несколько суток.

Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса принимает вид

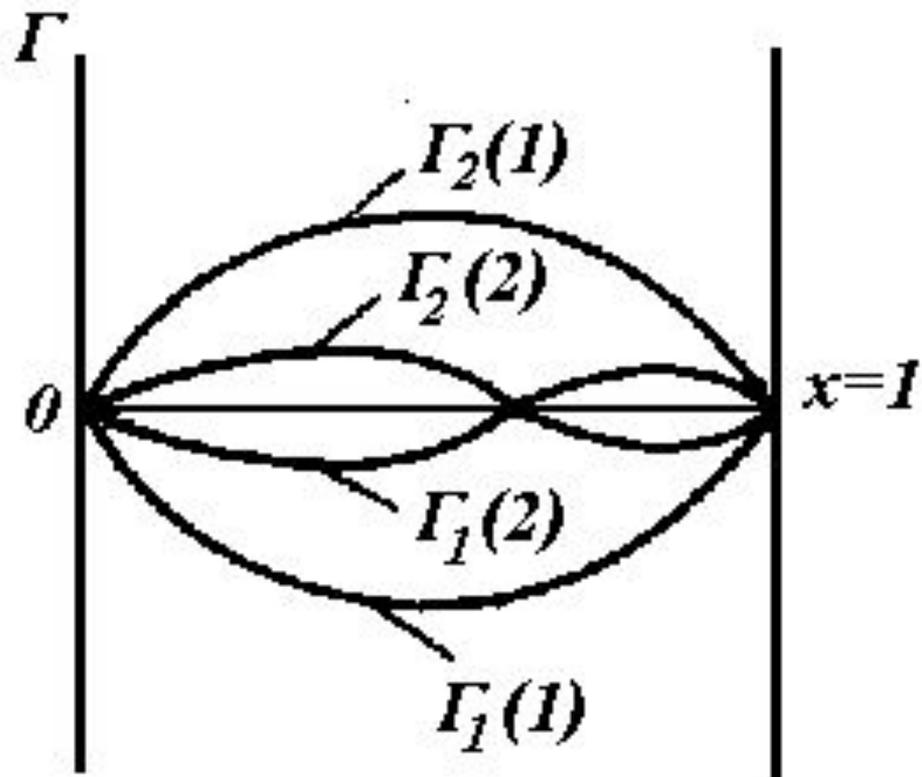
$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2$$

Чтобы связать величины гиббсовской адсорбции с концентрациями компонентов в растворе, используем уравнение Гиббса – Дюгема:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad d\mu_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\mu_2$$

$$-d\sigma = \left(\Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{x_2}{x_1} \right) d\mu_2$$

$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) \frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2}$$



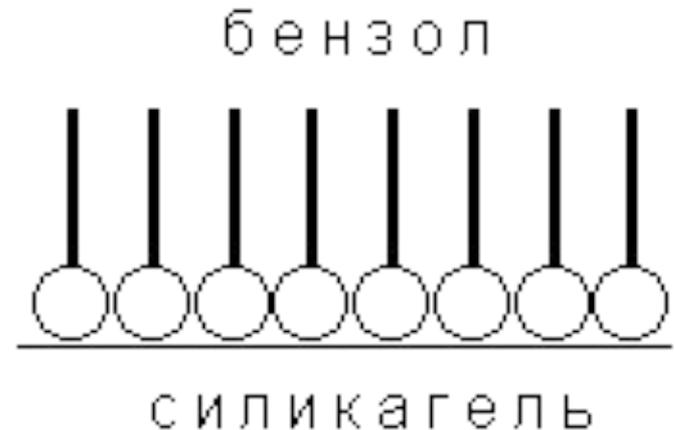
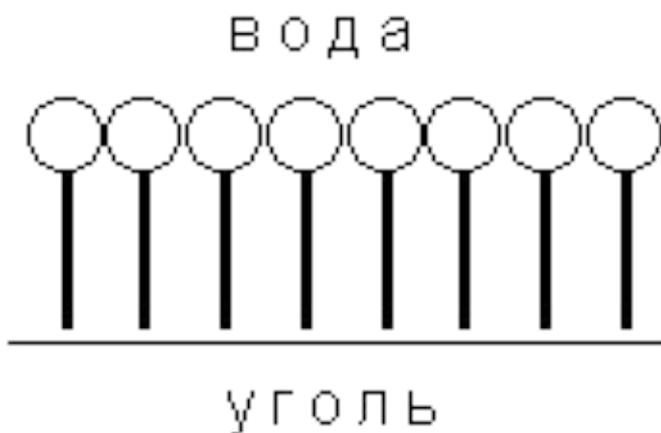
Зависимость гиббсовской адсорбции от состава бинарного раствора

Если компоненты бинарного раствора имеют близкие значения поверхностной активности, то возможно изменение знака величины гиббсовской адсорбции с изменением состава раствора, что соответствует пересечению изотермы адсорбции с осью составов.

Точка пересечения отвечает такому состоянию системы при котором, составы раствора и поверхностного слоя одинаковы. Это значит, что компоненты раствора не могут быть разделены с помощью данного адсорбента. Такое явление получило название ***адсорбционной азеотропии***

Правило уравнивания полярностей Ребиндера: «Процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей»

В соответствии с этим правилом полярные гидрофильные поверхности адсорбируют ПАВ из неполярных и слабо полярных жидкостей. Неполярные сорбенты, такие как уголь или некоторые полимерные материалы, наоборот, хорошо адсорбируют ПАВ из полярных жидкостей



Мономолекулярная адсорбция (неэлектролиты и слабые электролиты адсорбируются в виде молекул).

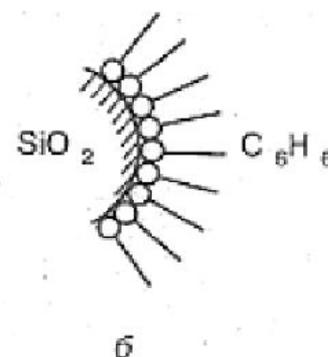
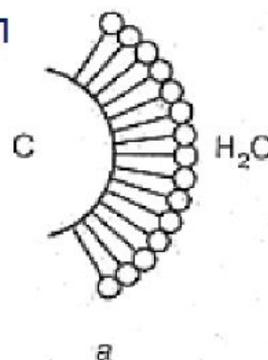
Типичный пример – адсорбция ПАВ. Уравнения Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра, правило Траубе–Дюкле справедливы для всех случаев адсорбции.

Если на границе вода–воздух молекулы ПАВ ориентированы всегда одинаково: гидрофильной полярной частью к воде, а гидрофобным углеводородным неполярным радикалом – к воздуху, то ориентация молекул ПАВ на границе раздела твердое тело–жидкость происходит в соответствии с **правилом уравнивания полярности Ребиндера**.

Строение адсорбционного слоя молекул ПАВ:

а – неполярное тело (уголь) – полярная жидкость (вода);

б – полярное тело (диоксид кремния) – неполярная жидкость (бензол).



Правило уравнивания полярности Ребиндера справедливо для любой границы раздела фаз. Например, на границе **вода** ($\epsilon \approx 78,3$) – **толуол** ($\epsilon \approx 2,4$) **анилин** ($\epsilon \approx 7$) будет выступать в роли ПАВ и может адсорбироваться на границе раздела фаз. На границе **толуол – воздух** ($\epsilon \approx 1$) **анилин** не может адсорбироваться. **Толуол** может выступать в роли ПАВ на границе **анилин – воздух**, так как он будет уравнивать полярности анилина и воздуха.

Из правила уравнивания полярностей вытекает, что чем больше разность полярностей между растворимым веществом и растворителем, а, следовательно, меньше растворимость вещества, тем лучше оно будет адсорбироваться. И наоборот - чем лучше растворитель растворяет адсорбтив, тем хуже в этой среде протекает его адсорбция.



октября 1898, Санкт-Петербург — 12 июля [1972](#)(3 октября 1898, Санкт-Петербург — 12 июля 1972, [Москва](#)(3 октября 1898, Санкт-Петербург — 12 июля 1972, Москва) — советский физико-химик, [академик](#)(3 октября 1898, Санкт-Петербург — 12 июля 1972, Москва) — советский физико-химик, академик [АН СССР](#)(3 октября 1898, Санкт-Петербург — 12 июля 1972, Москва) — советский физико-химик, академик АН СССР ([1946](#)(3 октября 1898, Санкт-Петербург — 12 июля 1972, Москва) — советский физико-химик, академик АН СССР (1946), [Герой Социалистического Труда](#)(3 октября 1898, Санкт-Петербург — 12 июля 1972, Москва) — советский физико-

химик, академик АН СССР (1946), [Герой Социалистического Труда](#) ([1968](#))). Родился 3 октября 1898 года в Санкт-Петербурге. Отец Александр Михайлович Ребиндер. Мать Анна Петровна Ребиндер; урожденная Халютина. В 1924 году он окончил физико-математический факультет МГУ. С 1929 года профессор Московского педагогического института имени К. Либкнехта. 1 февраля 1933 года Пётр Александрович был избран членом-корреспондентом АН СССР по Отделению математических и естественных наук. С 1934 по 1972 год возглавлял созданные им лабораторию, затем отдел дисперсных систем Коллоидо-электрохимического института (с 1945 года Институт физической химии) АН СССР (ИФХАН). В 1942 году он одновременно был назначен заведующим кафедрой коллоидной химии МГУ. 30 ноября 1946 года П. А. Ребиндер был избран академиком АН СССР по Отделению химических наук (физическая и коллоидная химия).

