

Лекция 14

Адсорбция.

П. стр. 156-165, стр.172-176.

Определение.

Адсорбция (явление) - это изменение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объемной фазе.

Адсорбцией (величиной), a или Γ , называют количество адсорбированного вещества,

$$n_i^{(нс)}, \text{отнесенное к единице поверхности } \Omega, a = \frac{n_i^{(нс)}}{\Omega}.$$

Избыточной адсорбцией (адсорбцией по Гиббсу, ИЮПАК) вещества i называют разность между количеством вещества i в реальной системе и системе сравнения. Эту разность

n_i относят к площади поверхности раздела фаз Ω . Величина $\Gamma_i = \frac{n_i^{(нс)}}{\Omega}$ - это *избыточная адсорбция по Гиббсу*.

При *послойной адсорбции* можно говорить о *степени заполнения слоя*

$$\theta = \frac{a}{a_m} \tag{1}$$

a_m - адсорбция при полном заполнении слоя.

Адсорбция происходит на границе раздела двух фаз. Граница поверхностного слоя размыта, определить её положение, т.е. объём поверхностного слоя, практически трудно. Это можно понять, если представить себе слой на границе раздела двух жидкостей, жидкости и газа. Возникает вопрос о способе измерения адсорбции. Как определить, какая доля вещества находится в поверхностном слое, а какая в объемной фазе?

Два взгляда на поверхностный слой и адсорбцию:

- а) поверхностный слой - это объём толщиной d ; количество вещества в этом слое, отнесенное к единице поверхности – полная адсорбция.
- б) точно определить границу поверхностного слоя трудно, адсорбция - это избыточная величина, определяемая, как разность между системой, обладающей поверхностным слоем и системой без поверхностного слоя. (см. рис.1, 2)

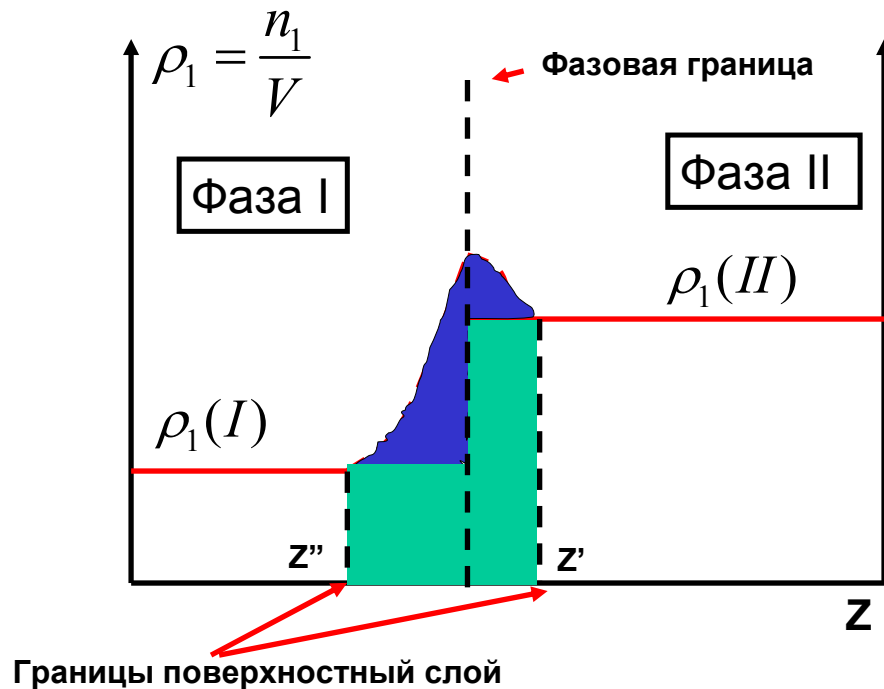


Рис.1. Полная адсорбция (зеленая+синия области) и избыточная адсорбция (синия область) по Гиббсу компонента 1 на границе фаз I и II. $\rho_1(I)$; $\rho_1(II)$ - плотности компонента 1 в фазах I и II. Показаны границы адсорбционного слоя Z' и Z'' .

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.2).

Система сравнения (гипотетическая система) состоит из двух фаз. У нее нет поверхностного слоя. Граница раздела фаз в системе сравнения - математическая линия, поверхностное натяжение отсутствует. Плотность вещества в каждой из фаз I и II постоянна до границы раздела (см. рисунок 1).

Реальная система содержит поверхностный слой, границы которого не определены точно, и поверхность раздела, площадью Ω . Она обладает поверхностной энергией (натяжением) σ . В выражение (2а) для полного дифференциала внутренней энергии реальной системы добавляется слагаемое, связанное с работой по увеличению поверхности, $\sigma d\Omega$. Объем реальной системы равен объёму системы сравнения, $V = V^{(I)} + V^{(II)}$. Температура, давление, химические потенциалы компонентов в реальной системе и системе сравнения одинаковы.

Запишем фундаментальные уравнения для реальной системы и системы сравнения:

$$dU^{(p)} = TdS^{(p)} - pdV^{(p)} + \sigma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i^{(p)} \quad (2a)$$

$$dU^{(cp)} = dU^{(I)} + dU^{(II)} = TdS^{(I)} - pdV^{(I)} + \sum_i \mu_i dn_i^{(I)} + TdS^{(II)} - pdV^{(II)} + \sum_i \mu_i dn_i^{(II)} \quad (2б)$$

$$dU^{(ng)} = TdS^{(ng)} + \sigma d\Omega + \sum_i \mu_i dn_i^{(ng)} \quad (2в)$$

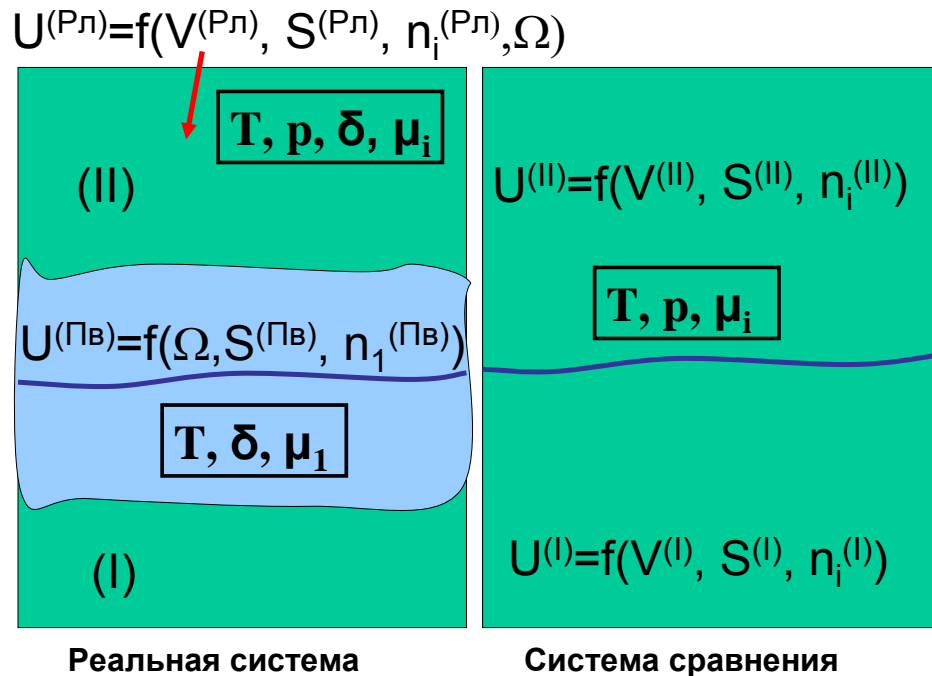


Рис.2 Избыточная адсорбция по Гиббсу. Реальная система ^(Pл) (слева), и система сравнения ^(I+II) (справа). Показан поверхностный слой ^(IIв) (синий цвет).

Объем, энтропия, числа молей в реальной системе равны

$$V^{(p)} = V^{(I)} + V^{(II)}; S^{(p)} = S^I + S^{II} + S^{(ng)}; n_i^{(p)} = n_i^{(I)} + n_i^{(II)} + n_i^{(ng)}$$

Выражение (2в) получается вычитанием (2б) из (2а):

Это фундаментальное уравнение для поверхностного слоя.

Внутренняя энергия является однородной функцией своих переменных в уравнении (2В), поэтому, по теореме Эйлера

$$U^{(n\sigma)} = TS^{(n\sigma)} + \sigma\Omega + \sum_i \mu_i n_i^{(n\sigma)} \quad (3)$$

Применить теорему Эйлера к (2а) нельзя, поскольку площадь и объем не могут быть переменными для одной однородной функции.

Величины $n_i^{(n\sigma)} = n_i^{(p)} - n_i^{(I)} - n_i^{(II)}$ - это избыточное количество компонента i (см. рисунок 1).

Из (3) и (2В) получим аналог уравнения Гиббса-Дюгема для поверхностного слоя:

$$S^{(n\sigma)} dT + \Omega d\sigma + \sum_i n_i^{(n\sigma)} d\mu_i = 0 \quad (4)$$

При постоянной температуре, разделив на Ω левую часть (4) получим

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

или

$$a_i = \Gamma_i = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j} \quad (5)$$

Выражение (5) дает термодинамическое определение адсорбции. Химические потенциалы при равновесии одинаковы в граничащих фазах и поверхностном слое. Производная в правой части (5) измерима.

Уравнение (5) дает возможность определять адсорбцию на границе раздела жидкой фазы и газа или двух жидких фаз. Рассмотрим простейший случай. В двухкомпонентной системе газ (А) – жидкий раствор (А-В) происходит существенная адсорбция одного из компонентов (А), второй же компонент практически не адсорбируется. В этом случае уравнение (5) можно переписать в виде:

$$a_A = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_A}\right)_{T, \mu_B} = -\left(\frac{\partial \sigma}{RT \partial \ln p_A}\right)_{T, \mu_B} = -\left(\frac{\partial \sigma}{RT \partial \ln x_A}\right)_{T, \mu_B} \quad (6)$$

В правой части мы используем выражения для химического потенциала компонента в идеальном газе и разбавленном растворе, подчиняющемся закону Генри. Производные в уравнении (6) измеримы.

Рассмотрим адсорбцию на границе твердое вещество – газ. В этом случае величина a может быть определена весовым методом.

Термодинамический вывод уравнения Ленгмюра.

Уравнение Ленгмюра связывает адсорбцию вещества на поверхности, 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 “химическое” равновесие между свободным адсорбционным центром, молекулой в газе и адсорбированной молекулой (молекула + центр, *адсорбат*). На поверхности свободные центры и адсорбат образуют идеальный раствор.

Химический потенциал адсорбата на поверхности:

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

Химический потенциал свободных адсорбционных центров:

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

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

Условие равновесия при монослойной адсорбции:

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

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

$$\Delta G_T^0 = \left\{ \mu_{ad}^0(n\epsilon) - \mu^0(\text{газ}) - \mu_y^0(n\epsilon) \right\} = -RT \ln K \quad (7)$$

Отсюда, термодинамическая константа равновесия адсорбции равна

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

Практическая константа адсорбции равна

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

Далее,

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

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

$$a = a_m \times \theta = a_m \times \frac{K_p \times p}{(1 + K_p \times p)} \quad (10)$$

Последняя строчка представляет собой уравнение Ленгмюра для монослойной адсорбции.

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

При малых p справедливо уравнение Генри для адсорбции

$$a = a_m \times K_p \times p \quad (11)$$

Изотерма монослойной адсорбции Ленгмюра приводится на рисунке 3.

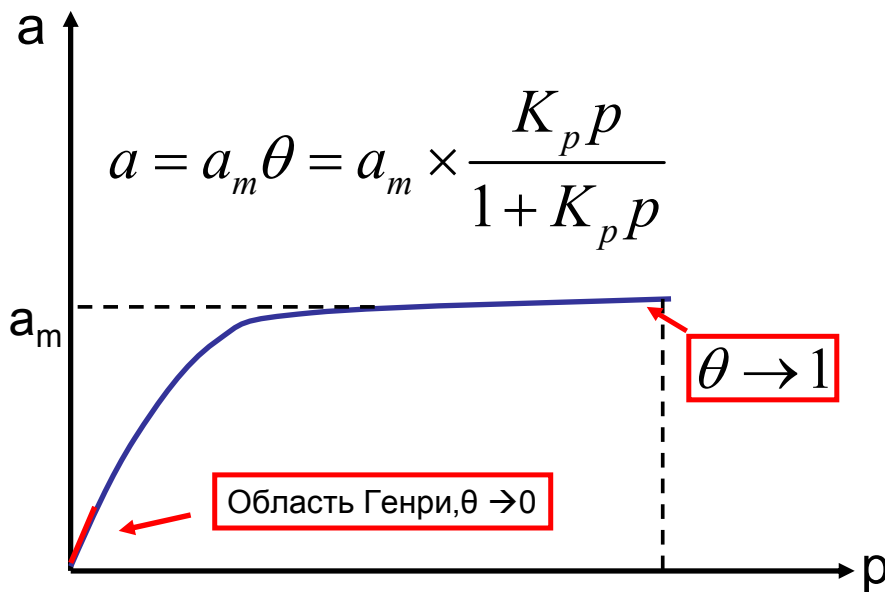


Рис. 3. Изотерма Ленгмюра.

Основные постулаты модели Ленгмюра:

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

В уравнении (10) можно перейти к обратным координатам:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m * K_p * p} + \frac{1}{a_m} \quad (12)$$

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:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{ad}^0}{RT^2} \quad (13)$$

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

$$a = a_m \times \theta = a_m \times \frac{K_p \times p}{(1 + K_p \times p)} \rightarrow 0; T \rightarrow \infty; \quad (14)$$

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

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

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta H_\theta}{RT^2} = - \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_\theta = - \frac{\Delta H_{ad}}{RT^2} \quad (15)$$

Формула (15) следует из (9) и (13).

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

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

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

Выразим из этого уравнения θ_i :

$$\theta_i = K_p^{(i)} \theta_0 \times p_i \quad (17)$$

Доля свободных центров θ_0 равна

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

Для степени заполнения любого компонента получаем:

$$\theta_i = \theta_0 K_p^{(i)} p_i = \frac{K_p^{(i)} p_i}{1 + \sum_i K_p^{(i)} p_i} \quad (19)$$

Адсорбция любого компонента i выражается формулой

$$a_i = a_m \theta_i = a_m \frac{K_p^{(i)} p_i}{1 + \sum_i K_p^{(i)} p_i} \quad (20)$$

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!):

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

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

Изотерма БЭТ.

Уравнение БЭТ связывает адсорбцию вещества на поверхности, a , с давлением пара того же вещества над поверхностью, p . Уравнение описывает *полимолекулярную* адсорбцию. На каждом адсорбционном центре может находиться K молекул адсорбата (от $k = 0$ до бесконечности).

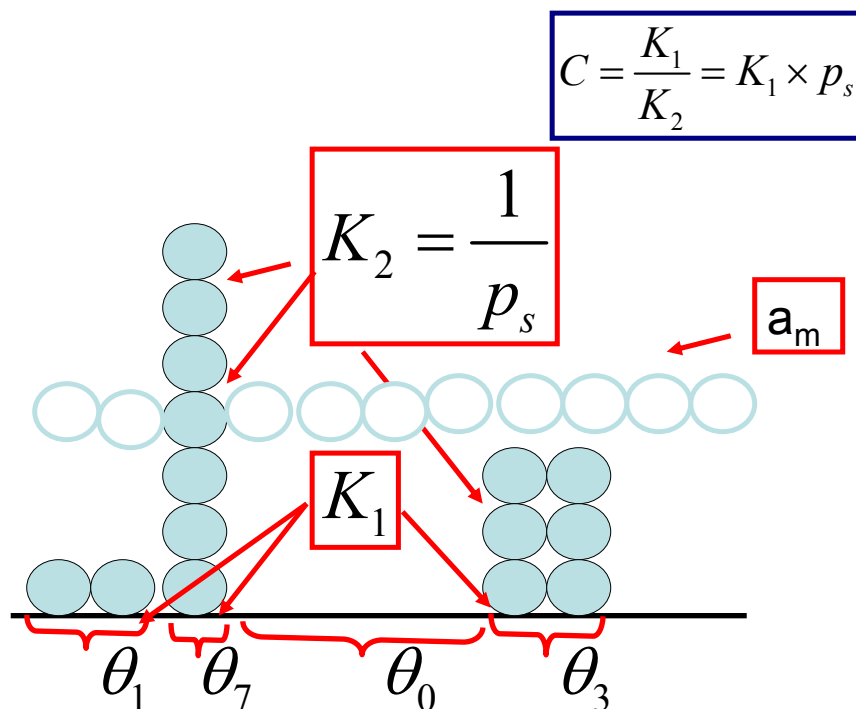


Рис. 4. Основные параметры модели БЭТ. В результате обработки экспериментальных данных определяются параметры C и a_m .

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.

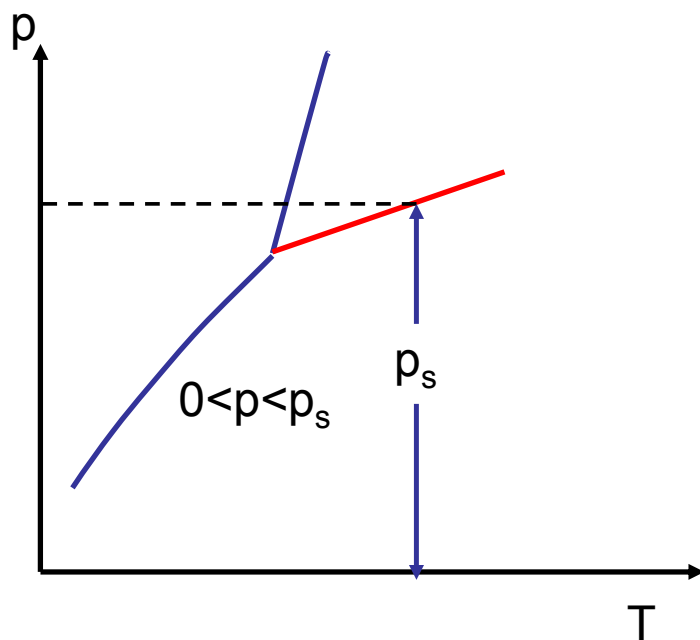


Рис. 5. Интервал давления на диаграмме состояния адсорбируемого вещества, в котором происходит адсорбция.

На каждом адсорбционном центре может находиться от 0 до k молекул адсорбата, поэтому

$$(\theta_0 + \theta_1 + \dots + \theta_k + \dots) = 1 \quad (21)$$

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

Первый слой адсорбированного вещества взаимодействует с поверхностью. Равновесие описывается константой K_1 :

$$K_1 = \theta_1 / (\theta_0) p; \quad \theta_1 = K_1 (\theta_0) p \quad (22)$$

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

$$K_2 = \theta_2 / \{(\theta_1) * p\} \quad (23)$$

Значение константы K_2 в модели задается

$$K_2 = \frac{1}{p_s} \quad (24)$$

Следовательно,

$$\theta_2 = K_2 \times p \times \theta_1 = \theta_1 \frac{p}{p_s} \quad (25)$$

Введем параметр С:

$$C = K_1 / K_2 = K_1 p_s \quad (26)$$

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

$$\theta_2 = (\theta_1) * (p/p_s) = K_1 \theta_0 p * (p/ p_s) = C \theta_0 \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 \quad (27)$$

Равновесие в любом слое, начиная со второго, описывается с помощью константы K_2 . Она характеризует взаимодействие адсорбат-адсорбат. Для слоя с номером К получим

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

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

$$\theta_k = \theta_1 \times \left(\frac{p}{p_s} \right)^{k-1} = K_1 \times \theta_0 \times p \times \left(\frac{p}{p_s} \right)^{k-1} \quad (28)$$

В результате, для любого k получаем:

$$\theta_k = C \times \theta_0 \times \left(\frac{p}{p_s} \right)^k \quad (29)$$

Подставляем (29) в (21)

$$(\theta_0 + C * (\theta_0) * (p/ p_s) + C * (\theta_0) * (p/ p_s)^2 + \dots C * (\theta_0) * (p/ p_s)^k \dots) = 1$$

$$\theta_0 * (1 + C * \{ (p/p_s) + (p/p_s)^2 + \dots + (p/p_s)^k \dots \}) = 1 \quad (30)$$

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

$$\sum_k (p/p_s)^k = \frac{1 - (p/p_s)^k}{1 - (p/p_s)} - 1 = \frac{1}{1 - (p/p_s)} - 1 \quad (31)$$

следовательно, получаем из (30) и (31)

$$\begin{aligned} \theta_0 * \left(1 + \frac{C}{1 - p/p_s} - C \right) &= \theta_0 * \left(\frac{1 - p/p_s + C - C + C * (p/p_s)}{1 - p/p_s} \right) \\ &= \theta_0 * \left(\frac{1 + (C - 1) * (p/p_s)}{1 - p/p_s} \right) = 1 \end{aligned} \quad (32)$$

В результате:

$$\theta_0 = \left(\frac{1 - p/p_s}{1 + (C - 1) * (p/p_s)} \right) \quad (33)$$

Теперь запишем выражение для адсорбции. Нужно учесть, сколько именно молекул находится на каждом адсорбционном центре. Посмотрим на формулу (30). Первое слагаемое в скобках, единица, пропадает, поскольку это доля свободных центров. Выносим за скобки (p/p_s) :

$$a = a_m * C * (p/p_s) * \theta_0 \{ 1 + 2 * (p/p_s) + \dots + k * (p/p_s)^{k-1} \dots \} \quad (34)$$

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. Остается провести суммирование.

Заметим, что выражение в фигурных скобках в уравнении (34) - это производная от выражения в скобках (30).

Поэтому, продифференцировав по (p/p_s) сумму $\frac{1}{1-(p/p_s)} - 1$, получим

$$\frac{1}{(1-(p/p_s))^2}.$$

Выражение для адсорбции (34) преобразуется к виду

$$a = \frac{a_m \theta_0 C \left(\frac{p}{p_s} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s} \right)^2} \quad (35)$$

Подставляем выражение для θ_0 из (33) в (35), получаем:

$$a = \frac{a_m * C * (p/p_s) * (1-(p/p_s))}{\{1+(C-1)*(p/p_s)\} * \{1-(p/p_s)\}^2} = \frac{a_m * C * (p/p_s)}{\{1+(C-1)*(p/p_s)\} * \{1-(p/p_s)\}} \quad (36)$$

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

$$\frac{1}{a} \times \frac{1}{\left(1 - \frac{p}{p_s} \right)} = \frac{1}{a_m C} \times \frac{1}{\left(\frac{p}{p_s} \right)} + \frac{C-1}{a_m C} \quad (37)$$

В уравнении (37) слева – измеримые величины: адсорбция a и отношение давлений

$$\left(\frac{p}{p_s} \right).$$

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

Уравнение БЭТ представляют в виде

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

$$\frac{1}{a} \times \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)^{-1}$$

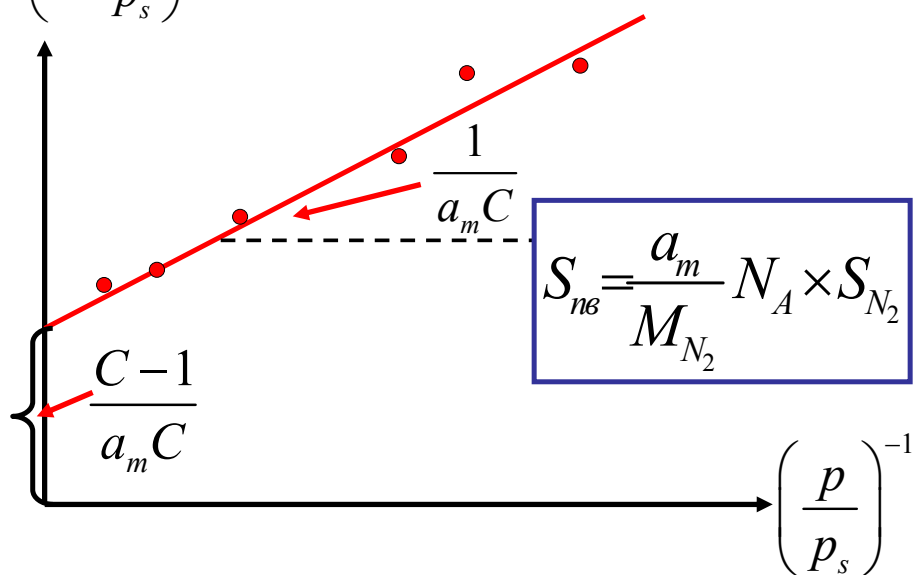


Рис. 5. График экспериментальной линейной зависимости, с помощью которого в методе БЭТ определяют параметр a_m .

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

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

S - эффективная площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата. Чаще всего для определения эффективной площади используют адсорбат азот.

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

Обсуждение модели БЭТ.