

3 Адсорбция

3.1 Физическая адсорбция.

Поверхность твердых тел, как и жидкостей, обладает избыточной энергией Гиббса. Однако твердые тела в отличие от жидкостей не могут изменять площадь поверхности путем самопроизвольного изменения формы. Поэтому тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии Гиббса в системах, где твердая фаза находится в контакте с газом или жидким раствором, проявляется главным образом в способности к удерживанию на поверхности молекул газа или растворенного вещества. Последнее возможно, если молекулы растворенного вещества взаимодействуют с поверхностью сильнее, чем с молекулами растворителя. Это явление, заключающееся в образовании поверхностного слоя с повышенной концентрацией газа или растворенного вещества на границе раздела с твердым телом, получило название адсорбции. Твердое тело в этом случае называют адсорбентом, а концентрирующееся на поверхности вещество — адсорбатом.

Адсорбция может осуществляться в результате взаимодействий различной природы. В частности, между частицами адсорбата и поверхностью адсорбента всегда действуют ван-дер-ваальсовы силы. Они приводят к тому, что все газы адсорбируются на поверхности твердых тел, если температура не слишком высока. Адсорбция за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий называется физической адсорбцией.

У сплошных не слишком малых частиц твердого тела, как кристаллических, так и аморфных, доля поверхностного слоя невелика. Однако она может быть увеличена на несколько порядков, если твердое тело имеет пористую структуру. Такими телами являются, например, активированный уголь и силикагель. Первый получается путем сжигания древесины при малом доступе воздуха. При этом основная масса древесины обугливается. Однако часть материала сгорает и улетучивается, оставляя многочисленные поры. Силикагель получается обезвоживанием геля кремниевой кислоты. Гель представляет собой сетку, образованную полимерными молекулами, в данном случае молекулами кремниевой кислоты, с захваченными в большом количестве молекулами воды. У таких материалов поверхность может достигать сотен квадратных метров на грамм адсорбента, и это делает возможным адсорбцию значительного количества газа или растворенного вещества.

Количественной характеристикой адсорбции является число молей адсорбированного вещества, приходящееся на единицу поверхности или единицу массы адсорбента. Эта величина, в дальнейшем обозначаемая символом Γ , является функцией внешних условий (в первую очередь, температуры) и зависит от концентрации адсорбата c . Зависимость $\Gamma(c)$ при заданной температуре называется изотермой адсорбции.

Простейшим уравнением для изотермы адсорбции является уравнение

Ленгмюра. Оно выводится в предположении, что на поверхности имеется определенное число центров, каждый из которых способен независимо от остальных центров связать одну частицу адсорбата. Процесс рассматривается как полностью обратимый и представляет собой своего рода реакцию между молекулами адсорбата и центрами адсорбции, уравновешенную обратным процессом—освобождения молекул адсорбата — десорбцией. Его можно охарактеризовать константой равновесия K , определяемой как константа диссоциации комплекса адсорбент — адсорбат:

$$K = \frac{Ac}{\Gamma} \quad (25)$$

где A — поверхностная концентрация незанятых центров.

Суммарное число свободных и занятых центров есть величина постоянная, равная предельно возможной величине адсорбции Γ_{∞} , т. е.

$$A + \Gamma = \Gamma_{\infty} \quad (26)$$

Отсюда легко получается выражение для зависимости Γ от c в виде

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{1 + K/c} \quad (27)$$

Константа K имеет размерность концентрации. В случае адсорб-

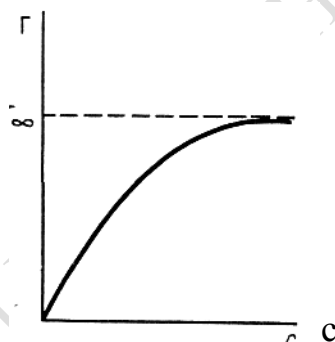


Рис.7. Изотерма адсорбции Ленгмюра

ции газа вместо концентрации можно ввести пропорциональное ей давление газа и преобразовать (27) к виду

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{1 + K/p} \quad (28)$$

В этом случае константа K имеет размерность давления. Видно, что зависимость адсорбции от концентрации адсорбата носит гиперболический характер. Кривая этой зависимости представлена на рис.б. По мере увеличения концентрации адсорбата адсорбция, согласно уравнению Ленгмюра, стремится к постоянному предельному значению Γ_{∞} . Константа K , как видно из (27) и (28), численно равна той концентрации адсорбата, при которой адсорбция достигает половины от предельного значения. Если $K \ll c$, то адсорбция близка к предельной и практически не зависит от концентрации. Если $K \gg c$, то зависимость принимает вид

$$\Gamma = (\Gamma_{\infty} / K)c \quad (29)$$

т. е. адсорбция становится линейной функцией концентрации.

Допущение о независимости адсорбции в каждом отдельном центре на поверхности, равно как и допущение, что на каждом центре адсорбируется всего одна молекула, являются приближенными. Поэтому и уравнение Ленгмюра следует рассматривать как приближенное. В более строгих подходах необходимо учитывать взаимодействие между адсорбированными частицами, а также неоднородность поверхности, т. е. различие адсорбционных центров по теплоте адсорбции.

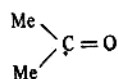
При повышенных давлениях, приближающихся к давлению насыщенных паров адсорбата, поверхность не только покрывается полностью слоем физически адсорбированных частиц, но и на этом первом слое происходит дальнейшая адсорбция с образованием второго, третьего и т. д. слоев. Адсорбция с образованием нескольких молекулярных слоев адсорбата на поверхности адсорбента называется полимолекулярной. Частицы первого слоя связаны с поверхностью, как правило, более прочно, чем частицы последующих слоев, образование которых напоминает конденсацию адсорбируемого вещества. Поэтому при полимолекулярной адсорбции свойства адсорбированного вещества в некоторых отношениях подобны свойствам жидкости. В частности, в таких адсорбционных слоях способны растворяться другие вещества, присутствующие в газовой фазе наряду с адсорбатом.

Физическая адсорбция сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), поскольку адсорбат переходит в более высоко упорядоченное состояние. Поэтому адсорбция, как самопроизвольный процесс ($\Delta G < 0$), всегда связана с уменьшением энтальпии ($\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$), т. е. является экзотермическим процессом. В соответствии с уравнением Вант-Гоффа адсорбция убывает с ростом температуры.

По ряду основных признаков физическая адсорбция имеет определенное сходство с конденсацией газов (паров): обратимость и сравнительно большая скорость достижения равновесия, близкие энтальпии процессов. Это объясняется общностью природы межмолекулярных взаимодействий, приводящих к конденсации и к физической адсорбции — в обоих случаях главную роль играют нековалентные по природе силы Ван-дер-Ваальса и в некоторых случаях — водородные связи. Природа этих сил определяет еще одну очень важную особенность физической адсорбции — неспецифичность. Один и тот же газ практически одинаково адсорбируется на поверхности различных веществ, при этом он практически никак не влияет на структуру поверхностного слоя твердого адсорбента, а сами молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность и десорбируются неизменными.

3.2 Химическая адсорбция.

Наряду с рассмотренными выше силами в адсорбции большую роль могут играть и силы химического средства, под действием которых между молекулами адсорбата и поверхностью образуются химические связи. Такой процесс называется химической адсорбцией или хемосорбцией. Он аналогичен химической реакции и поэтому характеризуется высокой специфичностью (избирательностью), т. е. для определенного адсорбата количество хемосорбированного вещества очень чувствительно к химической природе адсорбента (хемосорбента). Например, оксид углерода CO удерживается на поверхности меди и платины сравнительно слабо, о чем можно судить по незначительному сдвигу частоты колебаний молекулы CO в инфракрасном спектре поглощения. В случае никеля и палладия, наоборот, наблюдается весьма существенный сдвиг частоты колебаний, свидетельствующий об образовании более прочных поверхностных соединений типа (Me-металла)



Так же как и для химических реакций, теплоты химической адсорбции могут быть весьма значительными — намного больше теплот конденсации. Еще одним принципиальным отличием химической адсорбции от физической является то, что в результате образования более прочных связей хемосорбированное вещество с трудом удаляется с поверхности адсорбента, причем десорбция может сопровождаться химическими превращениями. Так, например, при адсорбции кислорода на поверхности угля образуется настолько прочная связь, что при десорбции в газовую фазу выделяются оксиды углерода CO и CO₂. Во многих случаях на поверхности адсорбента могут одновременно находиться физически и химически адсорбированные молекулы газа (например, при адсорбции CO₂ на Al₂O₃).

Хемосорбция играет очень важную роль при протекании гетерогенных реакций, которые, как правило, имеют сложный (многостадийный) механизм, обязательно включающий хемосорбционные процессы. Так, рассмотренное в качестве примера образование CaCO₃ начинается с хемосорбции CO₂ на CaO в другом примере для синтеза аммиака необходима хемосорбция азота и водорода на поверхности катализатора, с которой после химических превращений десорбируется аммиак.