**13-17.04.20 г. Гр.23** Предмет: Физколлоидная химия

**Тема: Изотерма адсорбции. Уравнение Фрейндлиха и Ленгмюра.**

*Адсорбция* - концентрирование вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними. Адсорбция может рассматриваться как *поглощение* вещества (адсорбата) поверхностью адсорбента.

*Адсорбент* - вещество, на поверхности которого протекает адсорбция.

*Адсорбтив -*газ или растворенное вещество, способное адсорбироваться на поверхности адсорбента.

*Адсорбат -*адсорбированное вещество, находящееся на поверхности адсорбента. Часто понятия "адсорбтив" "адсорбат" отождествляются

Различают *физическую адсорбцию,*происходящую без химического изменения адсорбата и *химическую адсорбцию* (хемосорбцию), сопровождающуюся химическим взаимодействием адсорбтива с адсорбентом.

*Адсорбция бывает* на границах раздела фаз: твердое тело - жидкость, твердое тело - газ, жидкость - газ, жидкость - жидкость.

Если вещество адсорбируется в виде молекул, говорят о *молекулярной*адсорбции, в виде ионов - *ионной* адсорбции.

Адсорбция - обратима, обратный процесс называют *десорбцией.*

Скорости адсорбции и десорбции равны между собой при *адсорбционном равновесии*, которому соответствует *равновесная концентрация* адсорбата в растворе или *равновесное давление* в газовой фазе.

*Величина адсорбции* (А) характеризуется равновесным количеством поглощаемого вещества (Х), приходящимся на единицу массы твердого адсорбента (m): [моль/кг или кг/кг]



*Изотерма адсорбции* - графическое отображение зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации или равновесного давления при данной постоянной температуре.

Различают адсорбцию *мономолекулярную*, при которой адсорбат покрывает поверхность адсорбента слоем толщиной в одну молекулу и *полимолекулярную*, при которой молекулы адсорбата могут располагаться на поверхности адсорбента в несколько слоев.

*Изотерма мономолекулярной адсорбции*имеет вид, изображенный на рис.12 (*изотерма Ленгмюра*)

А Участок I - отвечает *малым* равновесным концентрациям (давлениям), когда небольшая часть поверхности адсорбента занята молекулами адсорбата, а зависимость А - с (р) линейна;

АУчасток II - *средним* концентрациям (давлениям) при которых значительная доля поверхности адсорбента занята молекулами адсорбата;

c (р) Участок III - наблюдается при *высоких* равновесных концентрациях (давлениях), когда вся поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата и достигнута *предельная величина адсорбции (А).*

Изотерма мономолекулярной адсорбции хорошо *описывается уравнением Ленгмюра*:



или

  

где *в, А* константы, индивидуальные для каждого отдельного вещества при адсорбции на конкретном адсорбенте;

*с, р* - равновесная концентрация или равновесное давление.

При малых равновесных концентрациях можно пренебречь величиной *с* или *р* в знаменателе. Тогда уравнение Ленгмюра преобразуется в уравнение прямой, проходящей через начало координат:

*А = А в с*или*А =А в р*

При*больших равновесных концентрациях*можно пренебречь в знаменателе величиной *в*. Тогда уравнение Ленгмюра преобразуется в уравнение прямой не зависящей от *с*или *р*: *А = А*



*Для практических расчетов*необходимо знать константы уравнения Ленгмюра Аи *в.*Преобразование уравнения в линейную форму прямой, не проходящей через начало координат: , позволяет строить график зависимости 1/А - 1/с (рис.13).

1/А Отрезок ОВ равен *1/А.*Коэффициент *в*можно найти, исходя из того, что *в* равен концентрации, при которой величина адсорбции составляет половину от предельной.



Рис. 13.

На графике интерполяцией определяется отрезок ОД, соответствующий 2/Аи равный *1/в.*Тогда в = 1/ОД.

Уравнение Ленгмюра было выведено на основе теории мономолекулярной адсорбции, которая имеет следующие *основные положения:*

адсорбция молекул происходит только на адсорбционных центрах (вершины неровностей и узкие поры);

каждый адсорбционный центр может удерживать только одну молекулу адсорбата;

процесс адсорбции обратим; адсорбционное равновесие носит динамический характер. Адсорбированные молекулы удерживаются адсорбционными центрами только определенное время, после чего происходит десорбция этих молекул и адсорбция того же числа новых молекул.

Кроме уравнения Ленгмюра на практике часто используется *уравнение Фрейндлиха:*

А = КС1/nили А = КР1/n, где К и 1/n - константы эмпирические.

Уравнение более подходит для описания *адсорбции* на *пористых* или *порошкообразных* адсорбентах в области *средних концентраций (давлений).*

Изотерма адсорбции Фрейндлиха не имеет горизонтальной прямой и адсорбция с ростом концентрации (давления) увеличивается (рис. 14).



Рис. 14 **Рис.15**

Для *нахождения констант уравнения Фрейндлиха*оно преобразуется с помощью логарифмирования в уравнение прямой, не проходящей через начало координат: lg А = lg К + 1/n lg С.



В соответствии с этим график зависимости lg А от lg С или (Р), построенный по экспериментальным данным имеет вид, показанный на рис. 15. Экстраполяцией на ось ординат получают отрезок ОВ равный lg К. Тангенс угла наклона прямой ВN к оси абсцисс равен 1/n (*tg*= )

*Полимолекулярная адсорбция* - наблюдается при адсорбции на пористых или порошкообразных адсорбентах (силикагель, активированный уголь, порошки и таблетки лекарственных веществ). В этом случае адсорбция продолжается до образования плотного мономолекулярного слоя, как показано на рис. 16.



Рис. 16. **с, (р)**



Рис. 17.

Такой адсорбции отвечает изотерма другого вида (рис. 17), так называемая "*S - изотерма".*

*Капиллярная конденсация* - явление сжижения пара в порах или капиллярах твердого адсорбента, она наблюдается при поглощении легко сжижающихся газов или паров (например, воды, бензола и др.) в результате полимолекулярной адсорбции. При этом *полимолекулярный слой*представляет собой*тончайшую пленку жидкости,*покрывающую внутреннюю поверхность поры. Сливающиеся друг с другом в узких местах слои такой жидкости образуют вогнутые мениски, под которыми *создается пониженное давление пара*. Благодаря этому *поры* втягивают в себя молекулы газа (пара) и *заполняются жидкостью*, образующейся при конденсации.

При протекании*адсорбции, осложненной капиллярной конденсацией,*изотерма отвечающая заполнению пор (1) не совпадает с изотермой (2), отвечающей их опорожнению (рис.18). На изотерме образуется *петля конденсационного гистерезиса.*Процессы адсорбции и десорбции не совпадают.

