



ФГБОУ ВО

**«Красноярский государственный медицинский университет
имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого»**

Министерства здравоохранения Российской Федерации

**Кафедра биологической химии с курсами медицинской, фармацевтической и
токсикологической химии**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Лектор: к.х.н., доцент Ендржиевская – Шурыгина
Виктория Юлиановна**

ЛЕКЦИЯ № 14 по дисциплине «Физическая химия» для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 30.05.03 - «Медицинская кибернетика»

Адсорбция на твердой поверхности. Теории адсорбции

**Адсорбция на
твёрдой
поверхности.**

Теории адсорбции

Твердые адсорбенты — это природные и искусственные материалы с большой наружной или внутренней поверхностью, на которой происходит адсорбция из граничащих с ней газов или растворов

Непористые адсорбенты -

микрочастицы оксидов и солей -
обладают только наружной поверхностью.

Однако если непористые частицы -

графитированная сажа, белая сажа, аэросил -

находятся в высокодисперсном состоянии, то при
формировании из них **таблеток или порошковых
мембран** в системе возникают **поры**,
являющиеся промежутками между зернами.

Для пористых адсорбентов - активные угли,
силикагели, алюмогели, цеолиты и др.-

характерна внутренняя пористость, причем
форма и размер пор в значительной мере зависят
от природы и метода получения адсорбента

Важной характеристикой твердых адсорбентов, помимо природы и характера распределения пор по размерам, является величина удельной поверхности $S_{уд}$ (m^2/kg), определяющая во многом их сорбционную способность

**Согласно современным
представлениям, никаких особых
сил, за счет которых происходит
адсорбция, не существует.**

**Адсорбционные силы — это
химические или
межмолекулярные силы,
действующие между
молекулами разных фаз**

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ион-ионное

Ион-дипольное

Вандерваальсовыи силы притяжения:

-Ориентационное

-Индукционное

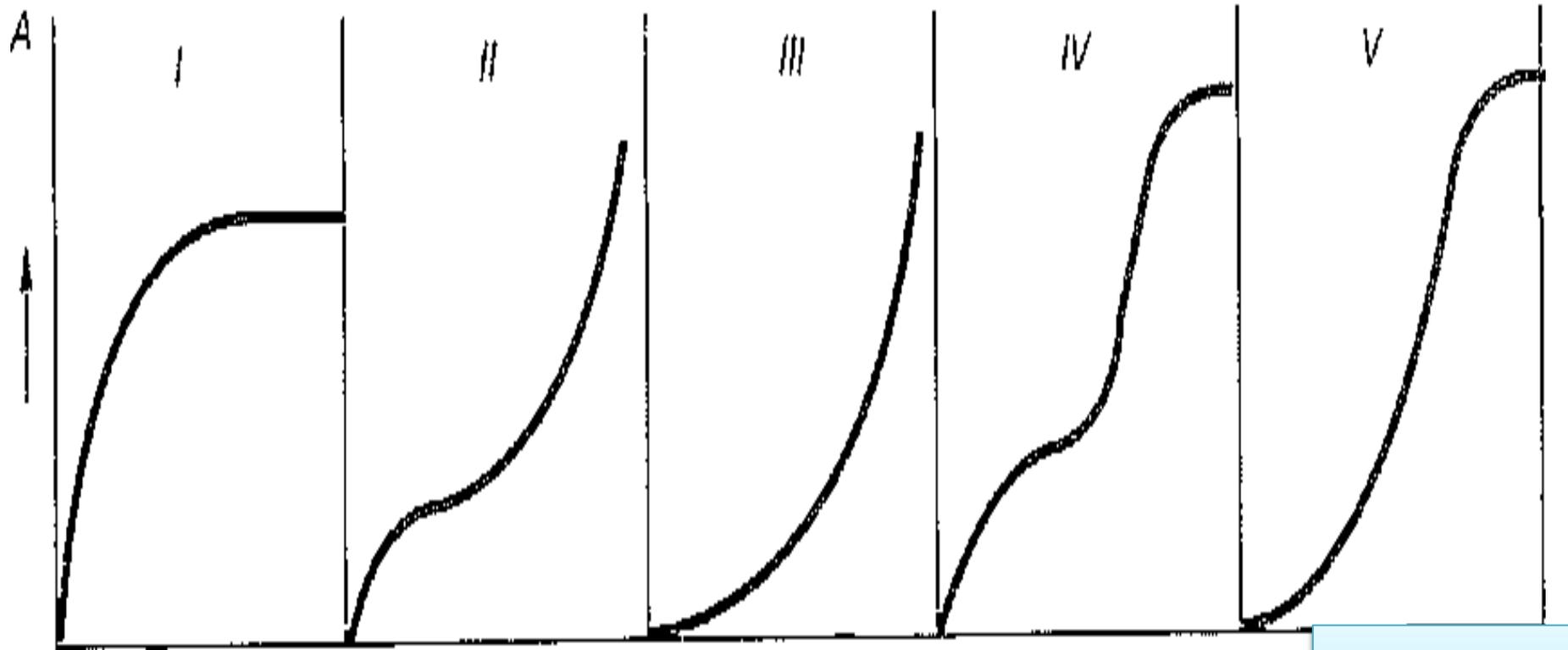
-Дисперсионное

Водородная связь

Гидрофобное (отталкивание воды)

Примечание: При изучении адсорбции на твердых адсорбентах необходимо учитывать, что адсорбционное равновесие устанавливается очень медленно, так как скорость процесса **лимитируется наиболее медленной стадией — диффузией.** Даже в условиях адсорбции с **перемешиванием** на **мелкопористых адсорбентах** адсорбционное равновесие наступает медленно, **иногда лишь по истечении нескольких суток.**

Основные типы изотерм адсорбции на твердых адсорбентах



$C(p)$

Тип I — изотерма **мономолекулярной** (ленгмюровской) адсорбции, встречающаяся достаточно редко, например в случае **непористых и макропористых** адсорбентов.

Тип II — S-образная кривая в **области средних давлений**; не достигающая предела адсорбции и характерная для **полимолекулярной** адсорбции.

Тип III — кривая **без перегибов с монотонным** ростом при **полимолекулярной** адсорбции, характерная для поверхностей со слабой адсорбционной способностью.

Изотермы IV и V типов представляют собой изотермы II и III типов, **осложненные капиллярной конденсацией**.

Универсальной единой теории адсорбции на твердых адсорбентах сегодня не существует.

Экспериментальное изучение адсорбции твердыми адсорбентами

При изучении адсорбции на твердой поверхности, в отличие адсорбции на жидкостях, вместо гиббсовской адсорбции используют абсолютную адсорбцию A , которая соответствует полному количеству адсорбированного вещества в расчете на единицу массы адсорбента. В общем случае $A \geq \Gamma$, однако для ПАВ, ввиду их высокой адсорбционной способности, можно пренебречь концентрацией в объеме по сравнению с очень высокой концентрацией в адсорбционном слое и принять $A \approx \Gamma$.

Абсолютная адсорбция A – число моль или г адсорбата, приходящееся на единицу поверхности или массы адсорбента.

Единицы измерения A - моль/м², моль/г или моль/см³. Экспериментально A определяют весовым методом (например, на весах Мак-Бена) при изучении адсорбции из газовой фазы на твёрдом адсорбенте. Увеличение массы (пересчитанное в моль) адсорбента, подвешенного на весах, равно именно A

По своему физическому смыслу A всегда положительна ($A > 0$). Значение же Γ может быть как *положительным* (вещество концентрируется на поверхности), так и *отрицательным* (вещество избегает поверхности, как в случае адсорбции ПАВ). По определению A всегда больше Γ , но при *малых концентрациях адсорбата* (можно пренебречь количеством вещества в слое фазы по сравнению с количеством его у поверхности) и *сильной его адсорбции* $A \approx \Gamma$.

Обычно это наблюдается в водных растворах ПАВ

Избыточная адсорбция (гиббсова) Γ – *избыток* адсорбата в *поверхностном слое* по сравнению с его количеством в таком же *объеме* фазы, приходящийся на единицу поверхности или массы адсорбента. Измеряют избыточную адсорбцию также в моль/м², моль/г или моль/см³

Экспериментально Γ определяют по разности концентраций адсорбата в растворе до и после адсорбции (как это делается в лабораторном практикуме).

Методы определения

количества

адсорбированного

вещества из газовой

фазы сводятся к двум

основным группам —

весовым и объемным

В случае адсорбции из растворов процесс осуществляется так: определенные **навески адсорбента** вносят в одинаковые объемы растворов адсорбируемого вещества различной исходной концентрации и выдерживают при **постоянной температуре** до **установления адсорбционного равновесия**. Величину *адсорбции* находят, определив концентрацию раствора до начала адсорбции и после установления равновесия:

$$A = \frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C_{равн})V}{m}$$

- A*** — абсолютная адсорбция (моль/кг);
C₀ и ***C_{равн}*** — соответственно начальная и
равновесная концентрации раствора (моль/л);
V — объем раствора (л);
m — масса навески адсорбента (кг);
X — количество адсорбированного вещества (моль)

Уравнение Фрейндлиха -

это эмпирическое уравнение,

описывающее адсорбцию

газов, растворов

неэлектролитов и слабых

электролитов в случае, когда

изотерма адсорбции по виду

напоминает параболу

Уравнение Фрейндлиха

$$A = k_p r^{\frac{1}{n}}$$

Уравнение Фрейндлиха

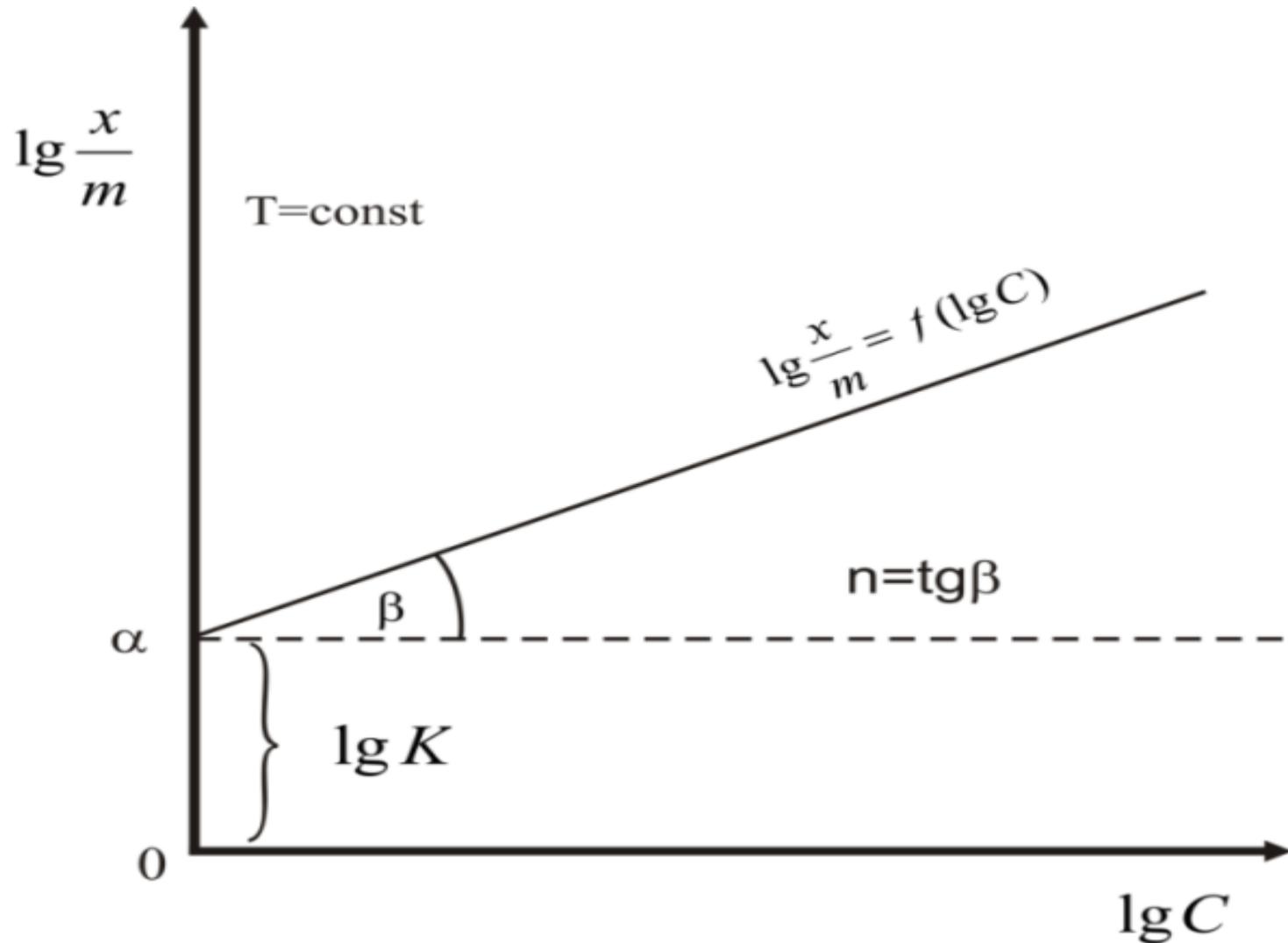
$$\Gamma = \frac{X}{m} = \beta \cdot C^{1/n}$$

где $k(\beta)$ и n — константы; p и c — равновесные давление и концентрация адсорбата. Константа $k(\beta)$ колеблется в широких пределах и зависит от природы адсорбента и адсорбата, а также от температуры. Константа $k(\beta)$ представляет собой величину адсорбции при давлении или концентрации, равных единице. Константа $1/n$ — адсорбционный показатель, ее значения обычно лежат в пределах $0,1-1$ и зависят от природы адсорбата и температуры. С повышением температуры константа $k(\beta)$ уменьшается, а $1/n$ — увеличивается.

Уравнение Фрейндлиха удобно
использовать в **логарифмической форме**,
представляющей в логарифмических
координатах **уравнение прямой линии с**
тангенсом угла наклона ($1/n$) и свободным
членом $\lg k(\beta)$.

$$\ln A = \ln k + \frac{1}{n} \ln p$$

График изотермы адсорбции Фрейндлиха



Примечание:

Несмотря на существенные приближения, приемлемые только при *средних концентрациях и мономолекулярной адсорбции,* уравнение Фрейндлиха широко **используется** как при обработке **экспериментальных** данных, так и в **инженерных расчетах**

Теория адсорбции Ленгмюра.

В 1915 г. И. Ленгмюр предложил теорию мономолекулярной адсорбции для адсорбции на **твердой поверхности** из **газов и жидкой фазы**. Как оказалось впоследствии, она с успехом может быть использована для широкого интервала концентраций (давлений) и для границ раздела **жидкость — жидкость, жидкость — газ**

При выводе уравнения Ленгмюра
делаются пять предположений:

- 1) Адсорбционные силы подобны силам основных валентностей и действуют на малых расстояниях.
- 2) Адсорбционной активностью обладает не вся поверхность адсорбента, а лишь определенные активные центры

3) Адсорбированные молекулы локализованы на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых удерживает только одну молекулу адсорбата, причем молекулы адсорбата не взаимодействуют между собой

4) Адсорбированные молекулы могут удерживаться адсорбционными центрами в течение *определенного промежутка времени*, спустя который они десорбируются, освобождая адсорбционный центр для других молекул.

5) *Адсорбционные центры энергетически равноценны.*

Примечание:

**Выступы на шероховатой поверхности —
ребра, углы, вершины многогранников,
обладающие большим числом
ненасыщенных химических связей —
являются **центрами хемосорбции**, в
то время как **центры физической**
адсорбции располагаются в
основном во *впадинах, трещинах,*
*зазорах***

Уравнение Ленгмюра

$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}$$

где p — давление газа в состоянии равновесия адсорбции



ИРВИНГ ЛЕНГМЮР

АМЕРИКАНСКИЙ ХИМИК



1881-1957

НОБЕЛЕВСКАЯ ПРЕМИЯ

*«ЗА ОТКРЫТИЯ И
ИССЛЕДОВАНИЯ В
ОБЛАСТИ ХИМИИ
ПОВЕРХНОСТНЫХ
ЯВЛЕНИЙ» (1932)*

Уравнение Ленгмюра включает две константы K и A_∞ .

Константа K представляет собой константу равновесия адсорбционного процесса, численно равную отношению констант скоростей процессов адсорбции и десорбции. Она тем больше, чем сильнее выражено сродство данного адсорбата к адсорбенту. На величину K существенно влияет температура: чем выше ее значение, тем меньше K , поскольку с повышением температуры усиливается процесс десорбции.

Константа A_∞ представляет собой **предел адсорбции или предельную емкость адсорбента**. Она зависит от **числа адсорбционных центров на единице поверхности и размеров молекул адсорбата**. Чем крупнее молекула адсорбата, тем больше площадь, занимаемая ею в адсорбционном слое, и тем меньше величина A_∞ . Так, молекула азота на твердой поверхности занимает площадь $S_0 = 0,162 \text{ нм}^2$, в то время как молекула красителя метиленового синего — около **70 нм^2** .

Удельная поверхность $S_{уд}$ — важнейшая характеристика твердого адсорбента

$$S_{уд} = A_{\infty} N_A S_0$$

где A_{∞} — предельная адсорбция,

N_A — постоянная Авогадро,

S_0 - площадь, занимаемая молекулой в адсорбционном слое

При давлении, равном давлению насыщенного пара p_s , начинается капиллярная конденсация.

Процесс сорбции паров твердыми пористыми адсорбентами включает 2 стадии.

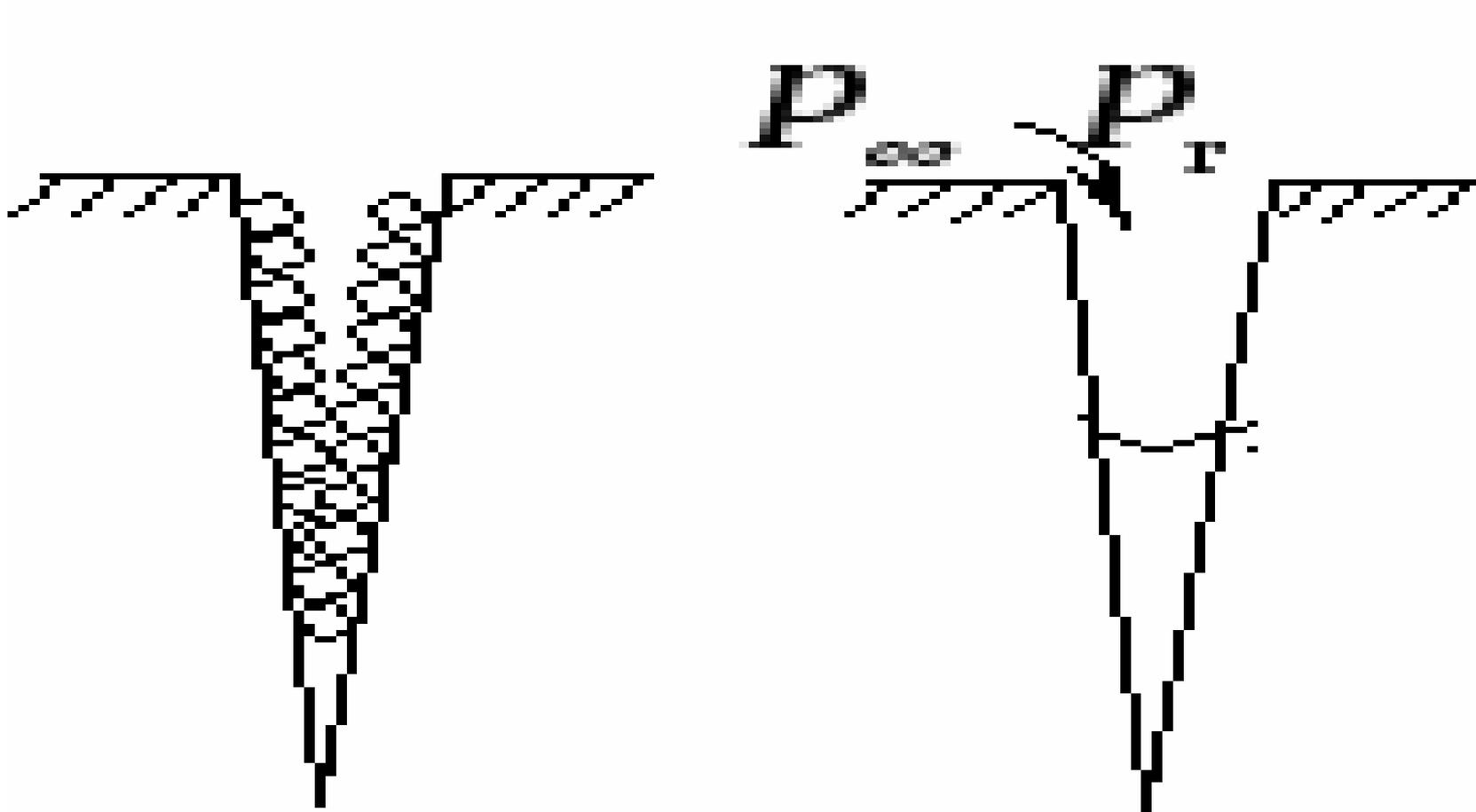
При невысоких давлениях пар адсорбируется на стенках капилляров (пор). В самых тонких капиллярах или в сужениях капилляров переменного сечения слои конденсата соединяются и, если жидкость хорошо смачивает поверхность твердого тела, поверхность жидкости на границе с паром образует вогнутый мениск.

Известно, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью (с радиусом кривизны r) жидкости меньше давления пара над плоской поверхностью (радиус кривизны равен ∞).

В результате пар, который над плоской поверхностью является насыщенным, оказывается пересыщенным при контакте с вогнутой поверхностью жидкости и конденсируется.

На второй стадии идет
заполнение капилляров
жидкостью—капиллярная
конденсация. Внешне это
проявляется как резкое
увеличение адсорбции
при давлении p_s

Капиллярная конденсация



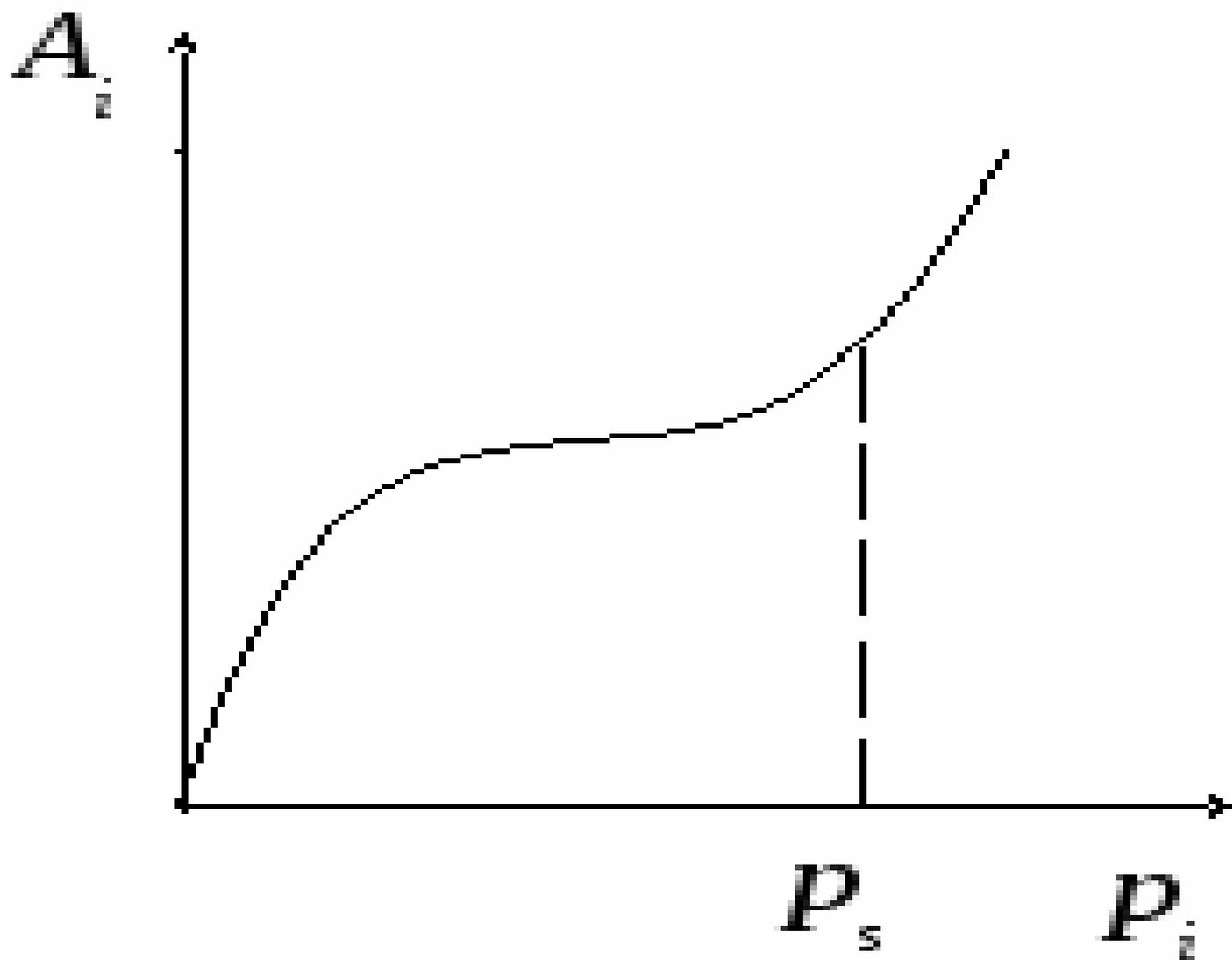


Рис. 22. Изотерма адсорбции при капиллярной конденсации

**Полимолекулярная
адсорбция.**

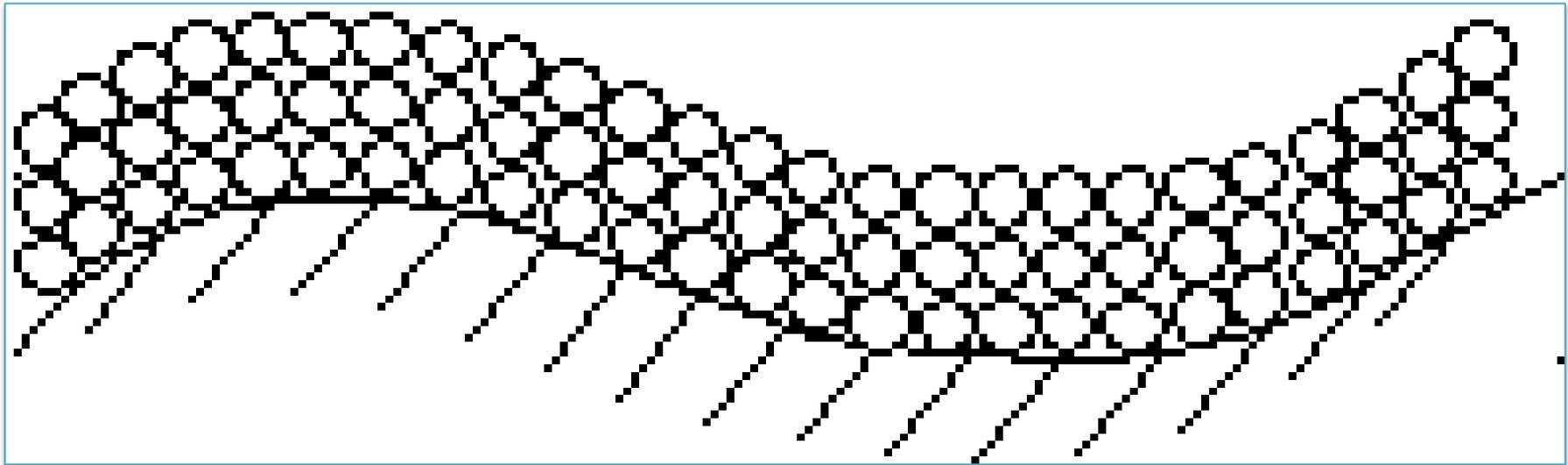
**Теории Поляни и
БЭТ**

Основные положения теории

полимолекулярной адсорбции Поляни

- 1. Адсорбция обусловлена только физическими силами.**
- 2. На поверхности адсорбента нет активных центров, а адсорбционные силы исходят от всей поверхности адсорбента и образуют около нее непрерывное силовое поле.**

Схема полимолекулярной адсорбции по теории Поляни



3. Адсорбционные силы действуют на достаточно больших расстояниях, превышающих размеры отдельных молекул адсорбтива, и поэтому можно говорить о существовании у поверхности адсорбента адсорбционного объема, который заполняется молекулами адсорбтива

4. Действие

адсорбционных сил по мере удаления от поверхности уменьшается и на некотором расстоянии становится равным нулю.

5. Под воздействием адсорбционного поля возникает возможность образования нескольких слоев молекул адсорбата.

Наибольшее притяжение и сжатие испытывает первый адсорбционный слой; газообразные продукты в нем конденсируются в жидкость.

6. Притяжение данной молекулы поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном пространстве других молекул.

7. Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется.

Теория полимолекулярной адсорбции Поляни позволяет описать адсорбцию на пористых адсорбентах и качественно объяснить характер s-образной изотермы.

**Главный недостаток теории Поляни –
отсутствие аналитического
выражения изотермы
адсорбции**

**Брунауэр, Эммет и Теллер
(1935—1940) разработали
теорию применительно к
адсорбции паров. Эта
теория получила название
теории БЭТ по первым
буквам фамилий авторов**

Основные положения теории полимолекулярной адсорбции БЭТ

- 1. Адсорбция осуществляется под действием сил Ван-дер-Ваальса.**
- 2. Нескомпенсированная поверхностная энергия неравномерно распределена по поверхности адсорбента. На поверхности имеются активные центры с большой концентрацией энергии.**

3. Все активные центры поверхности занимают частицы адсорбата, образуя первый слой. Каждая молекула первого слоя представляет собой активный центр для дальнейшей адсорбции, что приводит к образованию второго, третьего и т. д. слоев. При этом построение последующих слоев возможно при незаполненном первом.

**4. Взаимодействием
соседних
адсорбированных
молекул в рамках одного
слоя пренебрегают**

**5. Существует
динамическое равновесие
адсорбция ↔ десорбция**

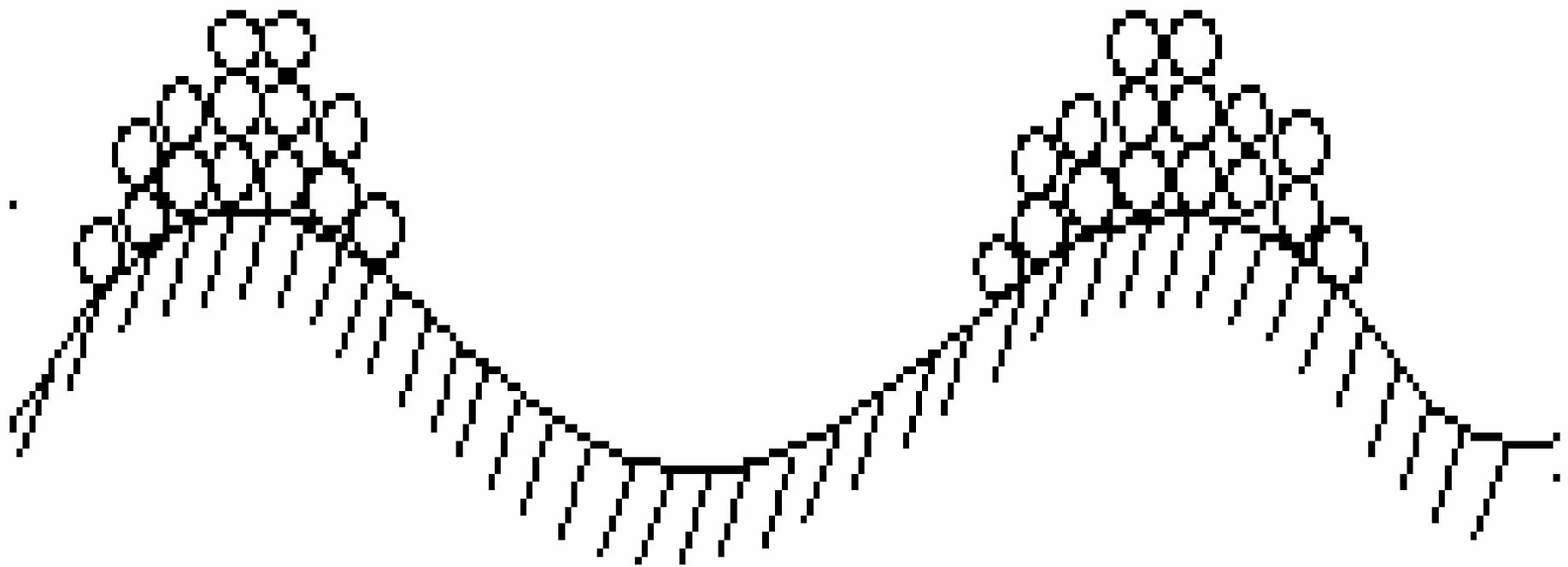


Рис. 19. Схема полимолекулярной адсорбции по теории БЭТ

Уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ

$$A = \frac{A_{\infty} k' \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + k' \frac{p}{p_s} - \frac{p}{p_s}\right]}$$

Где p_s – давление насыщенного пара при данной температуре;

p/p_s – относительное давление пара;

$$k' = \frac{k_p}{k_L}$$

k_p – константа адсорбционного равновесия для первого слоя;

k_L – константа конденсации пара.

При малых относительных давлениях ($p/p_s \ll 1$ и $p \ll p_s$) уравнение БЭТ превращается в уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

В зависимости от природы адсорбенты подразделяются на:

- **неполярные** (гидрофобные) -

сажа, активированный уголь,

тальк ($3\text{MgO} \times \text{H}_2\text{O} \bullet 4\text{SiO}_2$),

фторопласт;

- **полярные** (гидрофильные) -

силикагель $(\text{SiO}_2)_n$, алюмогель

$(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$, глины, цеолиты

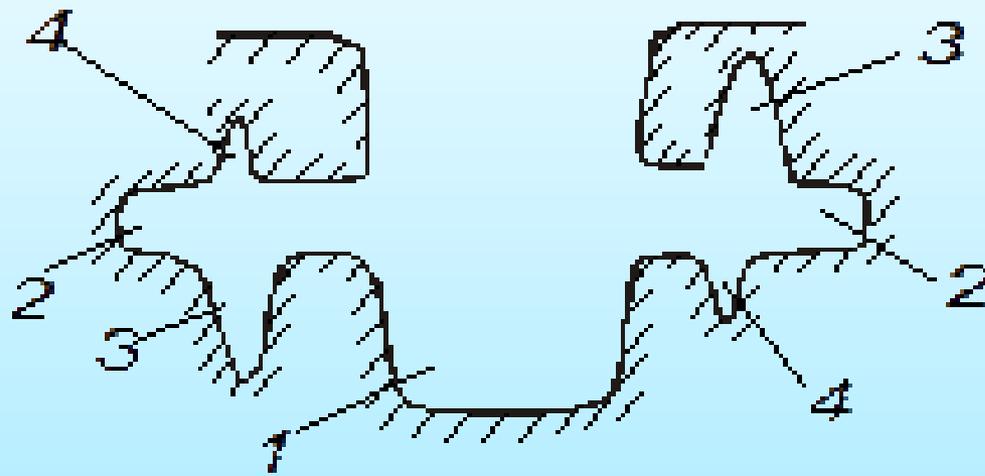
Адсорбируемость газа или пара определяется его сродством к поверхности адсорбента. Полярные вещества лучше адсорбируются на полярных адсорбентах, а неполярные - на неполярных адсорбентах. При этом, чем больше адсорбат склонен к межмолекулярным взаимодействиям, тем лучше он адсорбируется.

При физической адсорбции из смеси газов или паров лучше адсорбируется тот компонент, который легче сжижается, поскольку его молекулы более склонны к межмолекулярным взаимодействиям.

**Например, адсорбируемость газа (Г)
на активированном угле при 298 К
тем выше, чем выше его температура
кипения:**

Газ	H₂	N₂	CO
T_{кип}, К	14	77	83
Г, моль/г	1,1 • 10⁻⁴	3,6 • 10⁻⁴	4,2 • 10⁻⁴

Капиллярная конденсация



Структура пористой поверхности:

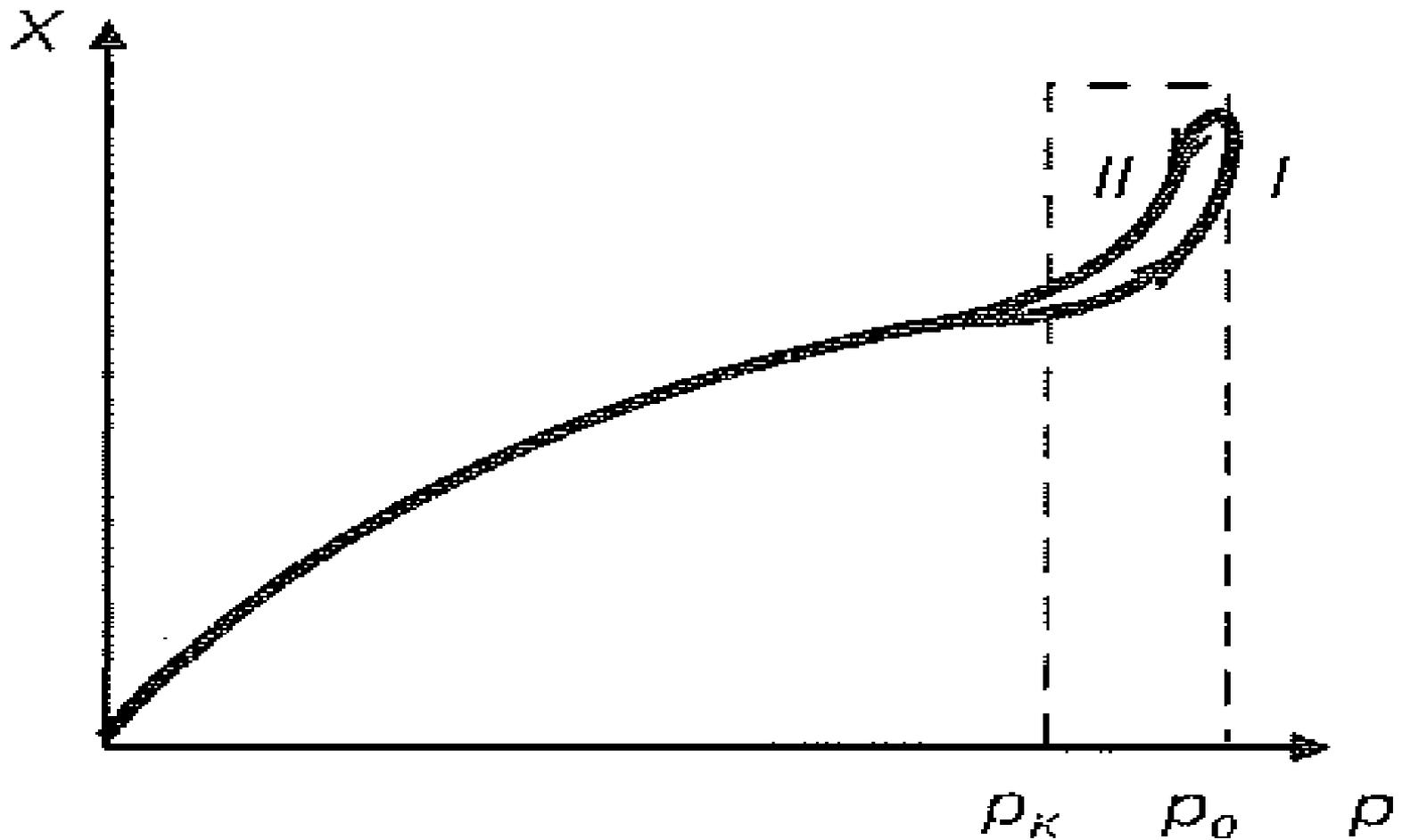
1 - макропоры;

2 – мезопоры;

3,4 - микропоры

Мезопористый материал — пористый материал, структура которого характеризуется наличием полостей или каналов с диаметром в интервале 2–50 нм.

Мезопористые вещества применяются в качестве сорбентов в медицине для вульнеросорбции - метода лечения инфицированных ран. Это позволяет снизить количество микроорганизмов в 100-1000 раз, по сравнению с традиционными перевязочными материалами.



Изотерма адсорбции, осложненная капиллярной конденсацией; p и p_0 — давление насыщенного пара над плоской и искривленной поверхностью

**Полимолекулярная
адсорбция паров на
мезопористых
поверхностях может
протекать по механизму
капиллярной
конденсации.**

Капиллярная конденсация -
в порах образуется полисло-
адсорбата. Затем происходит
конденсация паров, в
результате чего в порах
образуется жидкость,
которая и заполняет
капилляры.

Конденсация происходит при давлении близком к давлению насыщенного пара p_0 .

Экспериментальное значение поглощенного количества паров (x) всегда представляет собой суммарную величину, включающую в себя как собственно адсорбированное, так и конденсированное количество адсорбата.

При $p \rightarrow p_0$ на изотерме адсорбции наблюдается резкий подъем и расщепление кривой на две ветви — адсорбционную (I) и десорбционную (II) при некотором значении $p = p_k$ (петля гистерезиса)

**Теория капиллярной
конденсации базируется на
эффекте Томсона,
согласно которому
давление насыщенного
пара зависит от
кривизны поверхности**

Над вогнутой поверхностью
давление насыщенного пара
понижено по сравнению с
давлением насыщенного
пара над плоской
поверхностью, а над
выпуклой, наоборот —
повышено. Эффект описывается
уравнением Томсона (Кельвина)

Уравнение Томсона (Кельвина)

$$\ln \gamma_{кр} = \ln(P_{кр} / P_0) = \frac{2\sigma V}{r_{кр} RT}$$

$\gamma_{кр}$ – критическая степень пересыщения

$P_{кр}, P_0$ - давление насыщенного пара над плоской и искривленной поверхностью

$r_{кр}$ – критический радиус зародыша в экстремальной точке

σ – удельная свободная энергия поверхности

V – молярный объем вещества в конденсированной фазе

Наличие петли гистерезиса в области капиллярной конденсации связано с неравновесным характером процесса конденсации, обусловленным наличием в капиллярах следов воздуха, изменяющих кривизну поверхности мениска.

При десорбции воздух уже вытеснен, и все параметры приближаются к равновесным.

Этим объясняется более высокое положение десорбционной ветви изотермы адсорбции.

Следует отметить, что теория капиллярной конденсации, не являясь собственно адсорбционной, относится лишь к малой области изотермы

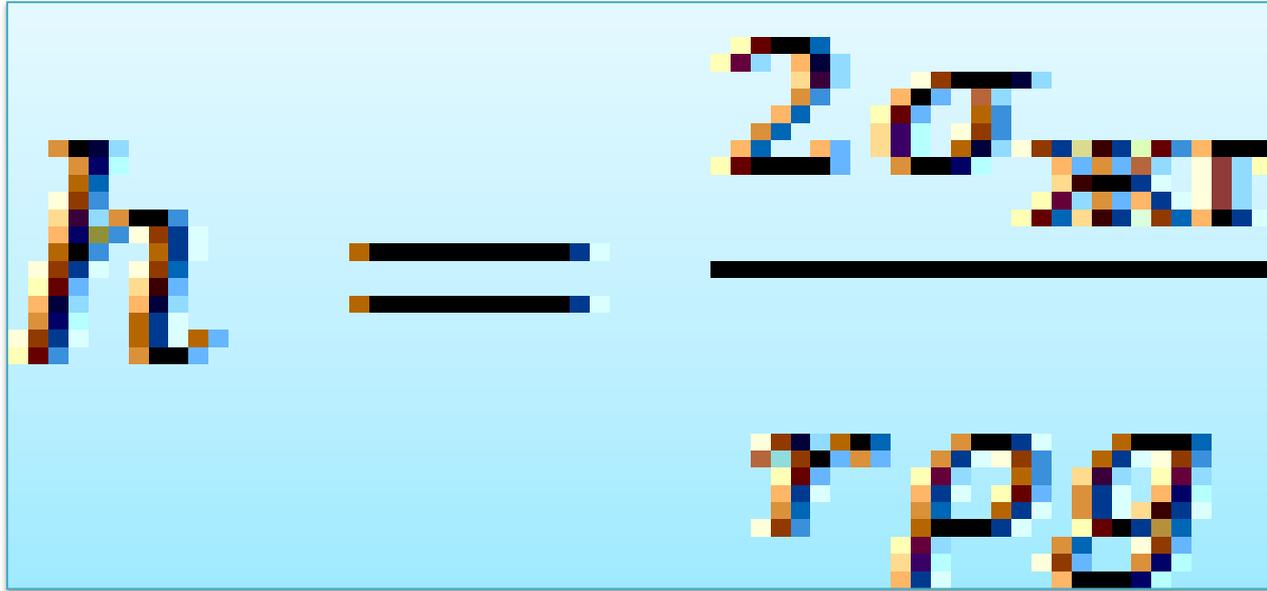
Следствием значительного искривления поверхности в тонких капиллярах является возникновение капиллярного давления Δp :

$$\Delta p = p_r - p_0$$

где p_r и p_0 — соответственно давление над мениском радиусом r и плоской поверхностью.

Для вогнутого мениска давление пара ниже, чем над плоской поверхностью ($\Delta p < 0$), для выпуклого — выше ($\Delta p > 0$). В результате жидкость, смачивающая поверхность капилляра, поднимается, а не смачивающая опускается в нем на высоту, компенсирующую разность давления.

Высота поднятия жидкости в капилляре h



где $\sigma_{жг}$ и ρ — соответственно
поверхностное натяжение и плотность
жидкости, r — радиус капилляра, g —
сила тяжести

Примечание: Так, вода в капиллярах $r = 1$ мкм поднимается на высоту 15 м, а при $r = 1$ нм на 15 км. Капиллярное поднятие играет большую роль в различных областях, где имеются капиллярно-пористые системы (почвы, растения и т.д.). Капиллярный эффект, кроме всего прочего, позволяет по высоте поднятия жидкости в капилляре известного размера **определять поверхностное натяжение**

Справка: Угольные микропористые адсорбенты получают **высокотемпературной обработкой без доступа воздуха** различных ископаемых углей, древесины, торфа и других веществ, богатых углеродом. После *дополнительной* обработки паром или инертными газами для очистки пор и введения добавок, способствующих адсорбции, получают активированные угли. За счет пористости активированного угля его удельная поверхность увеличивается на три порядка и превышает **$4 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$** , а объем его пор – **$0,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}$** ($0,5 \text{ см}^3/\text{г}$)

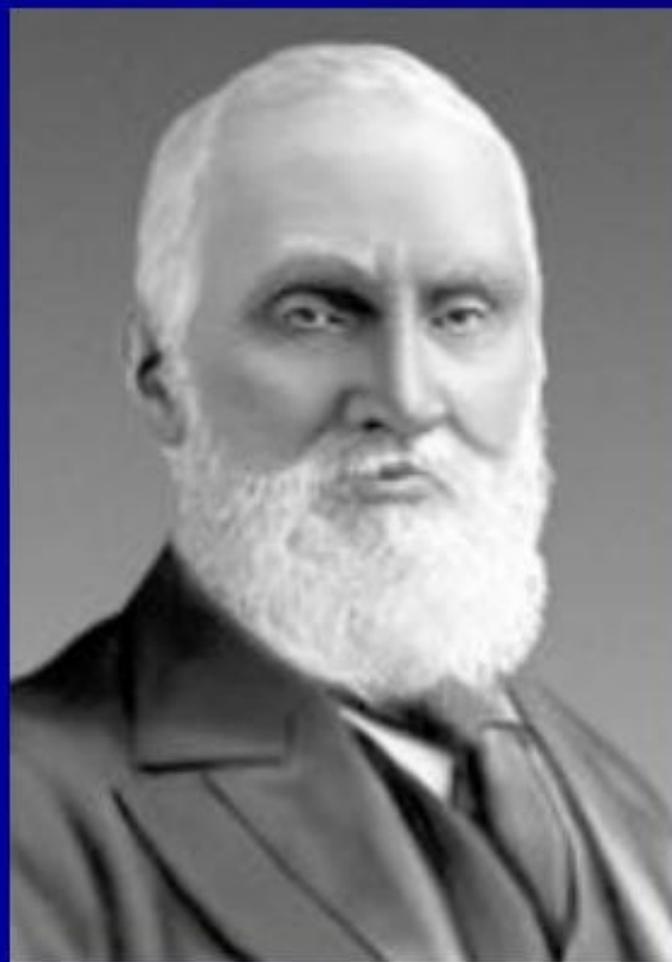
Справка: адсорбируемая на твердой поверхности **молекула азота** занимает площадь **0,162 нм²**. Для адсорбции **55 мл азота** при нормальных условиях в виде **мономолекулярного слоя** площадь поверхности твердого **непористого** тела должна составлять **239 м²**. Для адсорбции этого же количества азота потребуется всего **0,5 г** активированного угля, являющегося пористым порошкообразным адсорбентом

Активированный уголь, который используется в медицинских целях, выпускается в виде таблеток массой 0,25 г, в одной такой таблетке реализуется поверхность около 100 м².

Угольные адсорбенты широко используются в различных отраслях промышленности. Существуют более 1000 различных марок адсорбентов на основе активированных углей, свыше 200 из них применяются в пищевой промышленности.

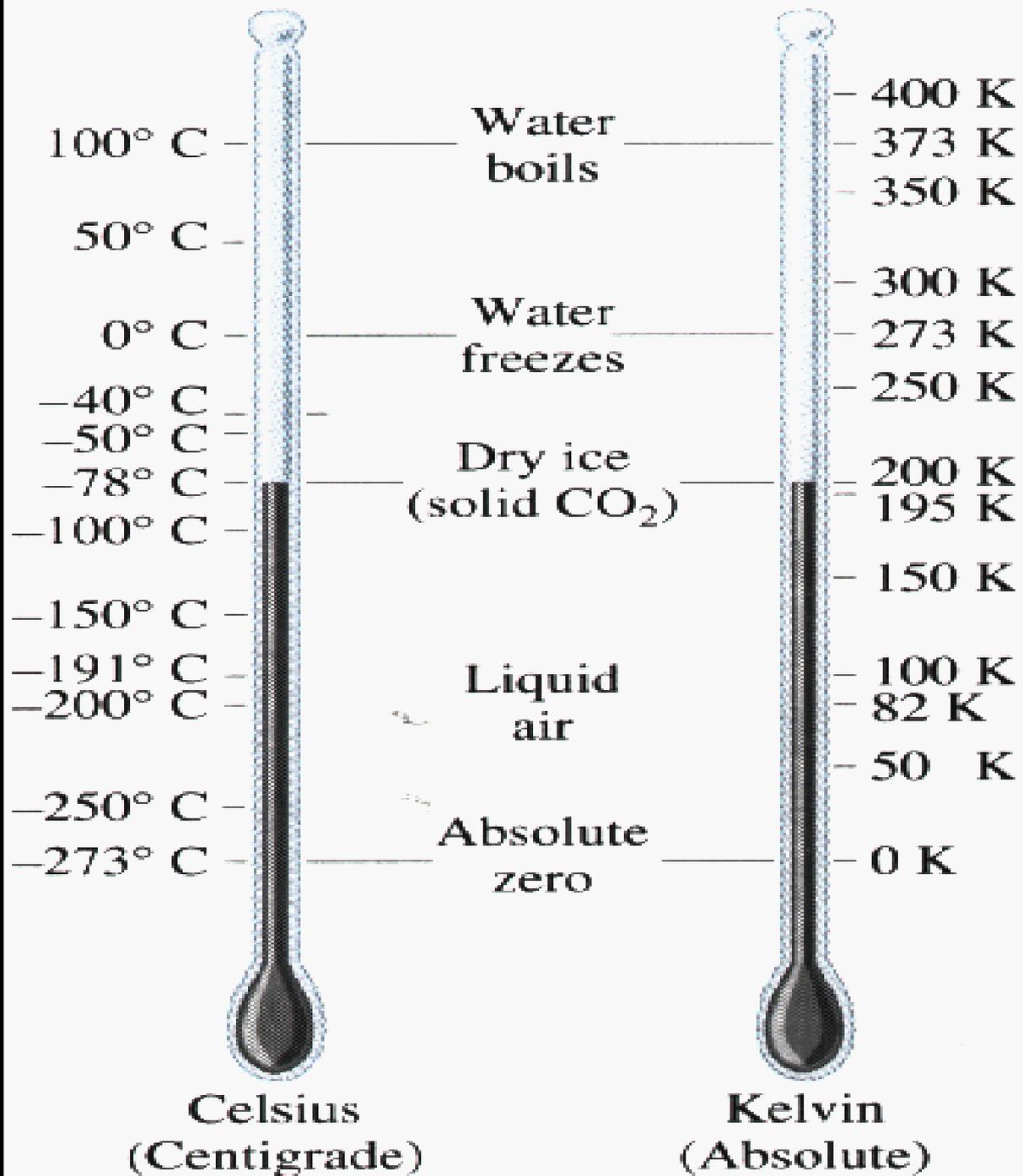
ТОМСОН (Thomson) лорд КЕЛЬВИН, Уильям

26 июня 1824 г. – 17 декабря 1907 г.



Уильям Томсон родился в Белфасте в семье преподавателя математики. Одарённый мальчик уже в десятилетнем возрасте стал студентом университета Глазго. После его окончания, Томсон поступил в Кембриджский университет. Вскоре юный студент опубликовал свою первую работу по теории теплопроводности. Двадцати двух лет Томсон становится профессором в Глазго и занимает кафедру до 1899 г., в течение пятидесяти трех лет. За свои научные заслуги У. Томпсон получил титул лорда Кельвина.





АБСОРБЦИЯ

Абсорбцией называется самопроизвольное поглощение веществ, при котором поглощаемые вещества (**абсорбаты**) в результате диффузии распределяются по всему объему вещества-поглотителя (**абсорбента**) СРС, Слесарев, 26.3

При обратимой абсорбции в системе газ - жидкость или жидкость - жидкость происходит равновесное распределение поглощаемого вещества между контактирующими фазами в гетерогенной системе. Это равновесие характеризуется константой абсорбционного равновесия, называемой константой распределения $K_{распр}$

Константа распределения

$K_{распр}$ рассчитывается по формуле:

$$K_{распр} = C_1 / C_2$$

где C_1 , C_2 - концентрации поглощаемого вещества в абсорбенте и в окружающей среде соответственно.

В соответствии с принципом Ле Шателье абсорбция газов в жидкости при увеличении давления возрастает и подчиняется **закону Генри**:

При постоянной температуре абсорбция газа в единице объема жидкости прямо пропорциональна парциальному давлению этого газа в газовой смеси над жидкостью

$$c = k p(X), \quad \text{где}$$

C - концентрация газа в жидкости, моль/л;

p(X) - парциальное давление газа в смеси, Па ;

k - константа абсорбционного равновесия

Абсорбируемость газа жидкостью зависит не только от природы газа, его давления и температуры, но и от состава жидкости. Абсорбция газов в растворах электролитов подчиняется *закону Сеченова*:

Растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается вследствие высаливания газов.

$$\ln (c_0/c) = k_c c_{эл}$$

где C_0 - растворимость газа в чистой воде;

C - растворимость газа в присутствии электролита;

$C_{эл}$ - концентрация электролита;

k_c - константа Сеченова.

Значение константы Сеченова зависит от природы газа, ионной силы раствора электролита и температуры. *Понижение растворимости газа в растворе электролита связано с процессом сольватации ионов, который приводит к уменьшению числа свободных молекул растворителя. Уменьшению растворимости газов в воде способствуют также белки, которые чрезвычайно интенсивно подвергаются гидратации, что важно для биологических систем*

Значение абсорбции

Абсорбция играет важную роль в обмене веществ, включая **газообмен биосистем с окружающей средой.**

Процессы абсорбции лежат в основе технологических процессов обработки пищевых продуктов, очистки лекарственных препаратов от примесей, очистки выбросов промышленных предприятий в окружающую среду

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ
АДСОРБЦИЯ ИЗ
РАСТВОРОВ НА
ТВЕРДЫХ
АДСОРБЕНТАХ**

Существенное отличие адсорбции веществ из раствора от адсорбции из газовой фазы заключается в конкуренции между растворенным веществом и растворителем за возможность взаимодействовать с *адсорбционными центрами* на поверхности твердого адсорбента

Молекулярная адсорбция зависит от следующих факторов:

- 1) природы адсорбента;**
- 2) природы растворителя;**
- 3) природы поглощаемого
вещества (адсорбата);**
- 4) концентрации раствора;**
- 5) температуры**

1. Влияние природы адсорбента на процесс молекулярной адсорбции из раствора определяется:

- **удельной поверхностью** адсорбента;
- его **сродством к поглощаемому веществу**.

Гидрофильные адсорбенты (*силикагель, глины, пористые стекла*) хорошо поглощают **полярные** вещества, а **гидрофобные** (*сажа, активированный уголь*) - **неполярные** вещества.

2. Природа растворителя должна сильно отличаться от природы растворенного вещества и природы адсорбента. Только в этом случае адсорбция вещества из раствора будет эффективной:

Чем хуже данный растворитель смачивает поверхность адсорбента и чем хуже растворяет вещество, тем лучше будет происходить адсорбция растворенного вещества

3. Влияние природы поглощаемого вещества определяется несколькими правилами.

Во-первых, правилом "подобное взаимодействует с подобным", которое указывает на необходимость сродства между адсорбируемым веществом и адсорбентом.

Во-вторых, правилом Н. А. Шилова:

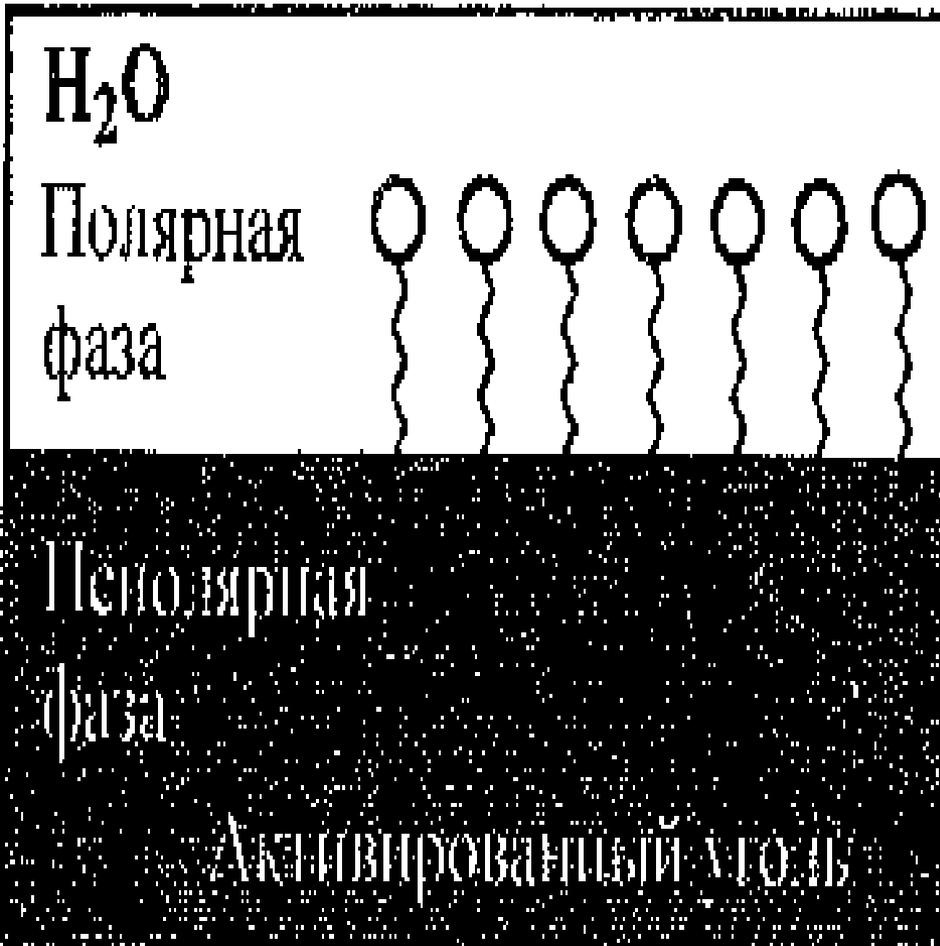
Чем больше растворимость вещества в данном растворителе, тем хуже оно адсорбируется на поверхности твердого адсорбента.

Это происходит из-за конкурентного характера молекулярной адсорбции из раствора, где концентрация растворителя всегда значительно больше, чем вещества в растворе. *Поэтому из лиофильной системы прежде всего будет адсорбироваться растворитель, а не растворенное вещество*

В-третьих, правилом выравнивания полярностей контактирующих фаз, сформулированным П. А. Ребиндером:
На поверхности раздела фаз прежде всего адсорбируются те вещества, при адсорбции которых происходит выравнивание полярностей соприкасающихся фаз, причем с увеличением разности полярности фаз способность к адсорбции этих веществ возрастает.

**Поэтому эффективней всего
адсорбируются вещества,
молекулы которых *дифильны*,
т. е. в их структуре четко
выражено присутствие двух
фрагментов: полярного
(гидрофильного) и
неполярного (гидрофобного)**

При наличии в растворе вещества, молекулы которого дифильны, будет происходить их эффективная адсорбция на твердом адсорбенте с самопроизвольной четкой ориентацией их молекул на границе раздела, выравнивающей полярности фаз. Полярный фрагмент всегда обращен к полярной (гидрофильной) фазе - к воде, силикагелю, а неполярный фрагмент - к неполярной (гидрофобной) фазе - активированному углю, маслу.



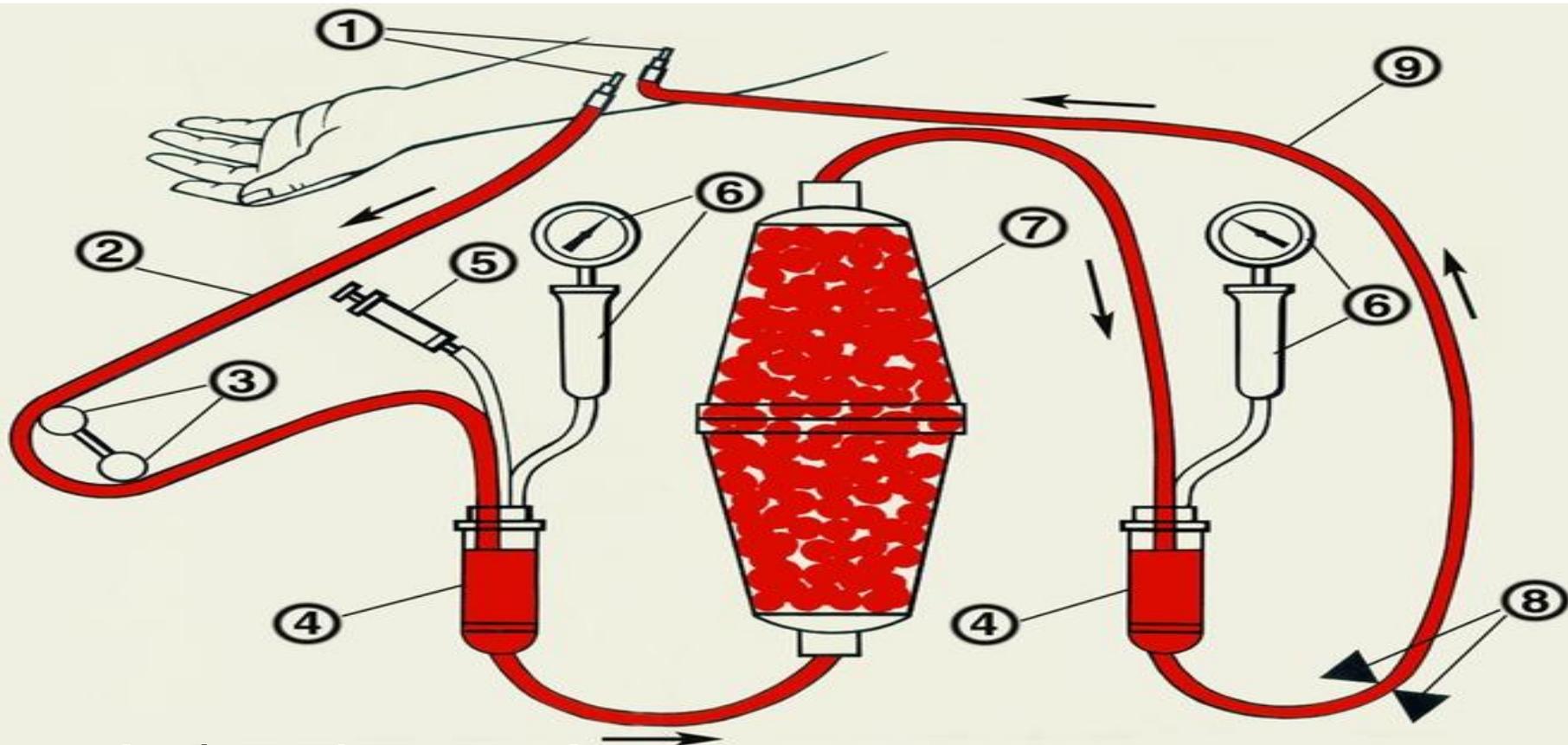
**Ориентация дифильных молекул
на поверхности адсорбента**

**4. Влияние концентрации
растворенного вещества на
процесс его адсорбции из
раствора при постоянной
температуре также
описывается уравнением
Ленгмюра**

5. При повышении температуры адсорбция веществ из растворов обычно уменьшается. Причинами этого являются ослабление взаимодействия между поглощаемым веществом и адсорбентом, а также улучшение растворимости вещества в растворителе

Молекулярная адсорбция из растворов на твердом адсорбенте широко используется в **медицинской практике**. Так, при отравлениях применяется **активированный уголь, способный адсорбировать газы, алкалоиды, барбитураты, токсины** из пищеварительной системы. Одна таблетка активированного угля массой 0,25 г имеет адсорбционную поверхность около 100 м^2

С помощью активированного угля осуществляют сорбционную детоксикацию крови и лимфы больного путем перфузии (пропуская их через активированный уголь). При гемо-и лимфосорбции биологические системы очищаются от барбитуратов, дихлорэтана, фосфорорганических соединений, алкалоидов и токсинов. Однако активированный уголь необходимо импрегнировать, чтобы он не адсорбировал белки и форменные элементы крови и был совместим с кровью



Гемосорбция (греч. *haima* кровь + лат. *sorbere* поглощать) метод внепочечного очищения крови от токсических веществ путем адсорбции яда на поверхности сорбента. В качестве сорбентов используют активированный уголь (гемокарбоперфузия) или ионообменные смолы, предназначенные для очищения крови от определенных групп химических веществ.

В санитарно-гигиенической практике
молекулярная адсорбция используется
для **очистки питьевой воды и сточных
вод** промышленных предприятий.
Фильтрующие адсорбенты на основе
природных глин широко
используются в **пищевой
промышленности** для очистки
пищевых растворов, сиропов, соков и
растительных масел

**АДСОРБЦИЯ
ИОНОВ ИЗ
РАСТВОРОВ**

**В зависимости от природы
адсорбента процессы
адсорбции ионов
электролитов**

подразделяются на :

- *ионную адсорбцию;***
- *ионообменную адсорбцию***

Ионная адсорбция заключается в
адсорбции ионов из растворов
электролитов на поверхности
твердых веществ,
кристаллическая решетка
которых состоит из ионов
или полярных молекул,
т. е. на полярных адсорбентах

Особенности ионной адсорбции:

1. При ионной адсорбции на поверхности адсорбента вследствие адсорбции ионов, называемых потенциал определяющими, возникает определенный заряд, который притягивает из раствора противоположно заряженные ионы - противоионы; в результате на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой.

2. Скорость ионной адсорбции меньше скорости молекулярной адсорбции, так как **скорость диффузии сольватированных ионов меньше скорости диффузии молекул и, кроме того, адсорбции ионов предшествует более медленный, чем у молекул, процесс десольватации.**

3. Ионная адсорбция не всегда обратима, так как она может сопровождаться хемосорбцией, приводящей, например, к образованию малорастворимого вещества.

4. Адсорбируемость ионов определяется величиной их заряда, радиуса и степенью сольватации. При равенстве заряда лучше адсорбируются ионы с большим радиусом, так как они менее сольватированы.

ЛИОТРОПНЫЕ РЯДЫ

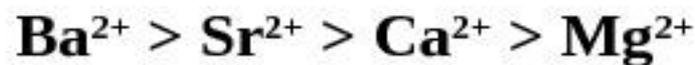
•Ряды ионов с убывающей адсорбционной способностью называются лиотропными рядами.

Примеры:

Одновалентные катионы



Двухзарядные катионы



Однозарядные анионы



5. Если в растворе электролита имеются такие же ионы, как и в составе твердого адсорбента, то ионная адсорбция принимает строго избирательный характер, описываемый правилом Панета - Фаянса - Пескова

Правило Панета - Фаянса - Пескова об избирательной ионной адсорбции:

На поверхности кристалла преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки адсорбента или изоморфны им по строению и могут достроить кристаллическую решетку.

Значение избирательной ионной адсорбции:

- имеет место при формировании кристаллической решетки электролитов;**
- способствует очистке таких веществ путем перекристаллизации;**
- она также определяет процессы образования коллоидных частиц**

Ионообменная адсорбция

Ионообменной адсорбцией называется процесс эквивалентного обмена собственных ионов нерастворимого адсорбента, посылаемых в раствор, на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе.

**Адсорбенты, способные к
обмену ионов с
раствором, называют
ионитами. Иониты
подразделяются на
*катиониты и аниониты***

Катиониты представляют собой нерастворимые многоосновные полимерные кислоты, способные к обмену катионов H^+ . В них катион водорода при адсорбции замещается на катион металла

Катиониты широко применяются для уменьшения жесткости воды путем связывания катионов кальция и магния, содержащихся в природных водах. Перед применением катиониты промывают кислотой, переводя их в H^+ -форму, и только после этого медленно пропускают очищаемую водную систему, из которой катионит адсорбирует катионы металла, например Ca^{2+}

Аниониты представляют собой нерастворимые многокислотные полимерные основания, способные к обмену анионов.

Перед применением аниониты промывают щелочью, переводя их в ОН- -форму, и после этого используют для очистки водных систем от анионов.

**Ионообменная адсорбция
используется в медико-санитарной
практике для очистки воды,
консервирования крови (удаление
катионов Ca^{2+}), беззондовой
диагностики кислотности
желудочного сока, детоксикации
организма при различных
отравлениях.**

**Ионообменными свойствами
обладают ткани растений и
животных. Катионообменные
свойства биосубстратов
определяются наличием
карбоксильных и фосфатных
групп, а анионообменные -
аминогруппами белков**

В состав почвы входят нерастворимые в воде **алюмосиликаты (глины), органические и органоминеральные вещества (**гумус**), которые проявляют повышенную адсорбционную и катионообменную способность.**

Катионообменные свойства почвы являются причиной удержания в ней катионов K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , важных для питания растений.

Повышенная кислотность или щелочность почвы уменьшает ее ионообменную емкость относительно полезных катионов, и в результате снижается плодородие земли.



Основная литература

- [Физическая и коллоидная химия](#) : учебник А. П. Беляев, В. И. Кучук ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
- [Физическая и коллоидная химия](#) : учебник ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010.
- [Физическая и коллоидная химия](#) [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970427668.html> А. П. Беляев, В. И. Кучук ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.
- ЭБС Консультант студента (ВУЗ)

Дополнительная литература

1. [Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем](http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970424285.html) [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970424285.html>
Ю. А. Ершов М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013.
ЭБС Консультант студента (ВУЗ)
2. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: <http://e.lanbook.com/view/book/45679/> А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014. ЭБС
3. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии : учеб. пособие А. Н. Васюкова, О. П. Задачаина, Н. В. Насонова [и др.] СПб. : Лань, 2014.
4. Физическая и коллоидная химия. Задачник : учеб. пособие . А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014.

Дополнительная литература

5. Физическая и коллоидная химия. Задачник [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа: <http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970428443.html>
А. П. Беляев, А. С. Чухно, Л. А. Бахолдина [и др.] ; ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. ЭБС Консультант студента (ВУЗ)
6. Физическая и коллоидная химия. Практикум обработки экспериментальных результатов : учеб. пособие А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015.
7. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям : учеб. пособие ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012.

Дополнительная литература

8. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям [Электронный ресурс] : учеб. пособие. - Режим доступа:

<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970422076.html>

ред. А. П. Беляев М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. ЭБС

Консультант студента (ВУЗ)

9. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебник. - Режим доступа:

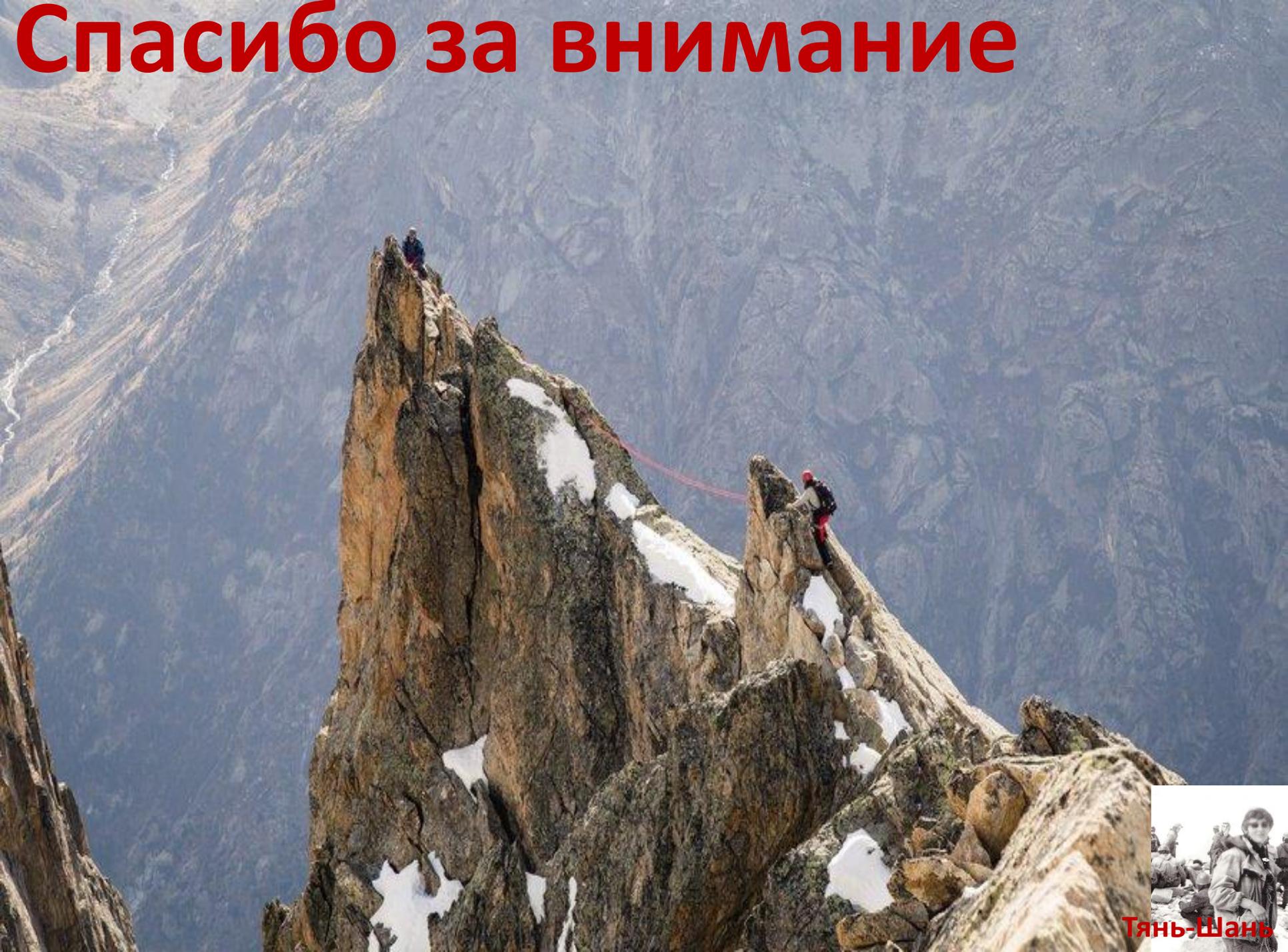
<http://www.studmedlib.ru/ru/book/ISBN9785970423905.html>

Ю. Я. Харитонов М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013. ЭБС

Консультант студента (ВУЗ)

10. Химия: Основы химии живого : учеб. для вузов В. И. Слесарев СПб. : Химиздат, 2007. 299

Спасибо за внимание



Тянь-Шань

Шкала электроотрицательности элементов (Л. Полинг)

	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H 2,1						
2	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
4	K 0,8	<div data-bbox="392 1086 1599 1346" style="border: 1px solid black; padding: 10px; text-align: center;"> <p>Относительная электроотрицательность подчиняется периодическому закону: в периоде она растет с увеличением номера элемента, в группе - уменьшается.</p> </div>					Br 2,8
5	Rb 0,8						I 2,5