

ФИЗИКОХИМИЯ

ЛЕТЕН СЕМЕСТЪР ЛЕКЦИЯ VII

ЯВЛЕНИЯ НА ФАЗОВА ГРАНИЦА

- ФИЗИЧНА И ХИМИЧНА АДСОРБЦИЯ
- АДСОРБЦИЯ НА ГАЗ ВЪРХУ ТВЪРДА ПОВЪРХНОСТ
- АДСОРБЦИЯ НА ТЕЧНОСТ ВЪРХУ ТВЪРДА ПОВЪРХНОСТ

Адсорбция

Процес на преразпределение на молекулите между вътрешността на 2 фази и граничната област между тях (промяна на концентрацията в граничната област)

Спонтанен процес, протичащ по посока на понижаване на повърхностното напрежение.

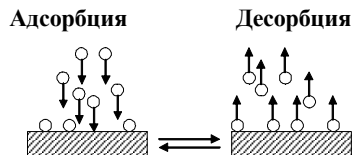
Положителна адсорбция: концентрацията на разтвореното вещество в граничната област е по-висока от тази във вътрешността на фазите.

Адсорбент: Фазата, върху която се осъществява адсорбция.

Адсорбтив: Вещество, което се адсорбира. **Адсорбат:** Адсорбирано вещество

Абсорбция: Проникване на молекули на адсорбата във вътрешността на адсорбента.

Адсорбция + Абсорбция = Сорбция



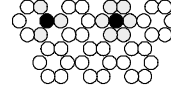
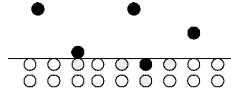
Адсорбция на газ върху твърда повърхност

Локализирана ⇒
активни центрове

Дефекти в кристалната
решетка

Бездефектен
хексагонал кристал
на графит

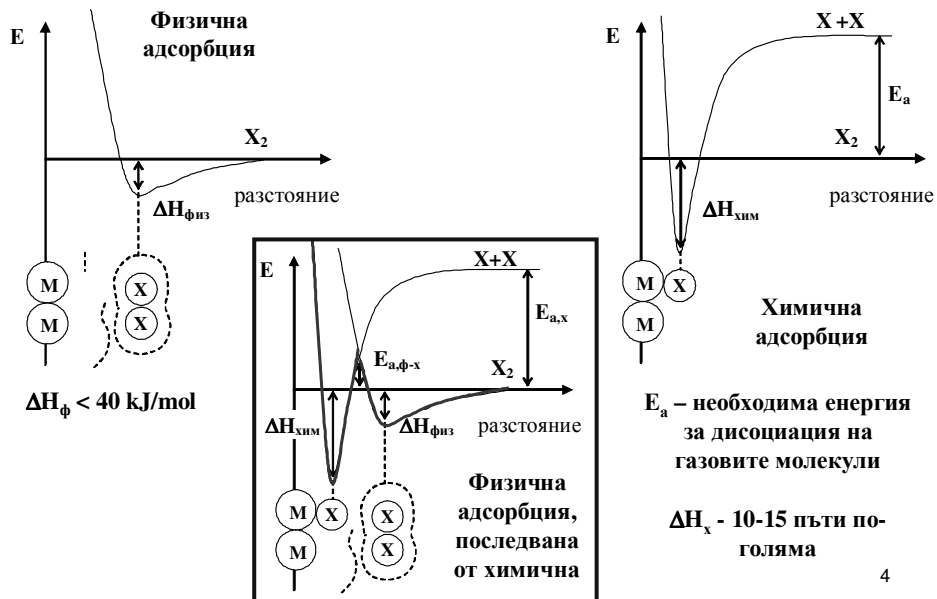
Необходимо условие:
достатъчно голям брой
контактни точки



Физична и химична адсорбция

Физична адсорбция	Химична адсорбция (хемосорбция)
<ul style="list-style-type: none"> - Ван дер Ваалсови сили на взаимодействие - Неспецифична и бърза - Не е необходима активираща енергия - Слаби връзки адсорбент-адсорбат - Обратима - Малка адсорбционна топлина - Моно- или многомолекулен слой 	<ul style="list-style-type: none"> - Химични сили на взаимодействие - Специфична и бавна - Необходима активираща енергия - Здрави връзки адсорбент-адсорбат - Не винаги е обратима - Голяма адсорбционна топлина - Мономолекулен слой

Изменение на потенциалната енергия с разстоянието адсорбент-адсорбтив



Термодинамика на адсорбцията

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Спонтанен процес

$$\Delta G < 0$$

Намаляване на безпорядъка

$$\Delta S < 0$$



$$\Delta H < 0$$

Екзотермен процес

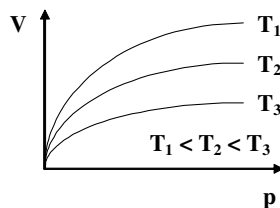
Влияние на температурата върху адсорбцията

Уравнение на реакционната изобара

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

С повишаване на температурата равновесието се измества по посока на десорбция.

Адсорбираният обем газ (адсорбираното количество вещество) намалява.

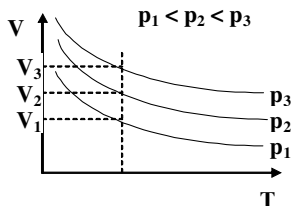


Адсорбционна изотерма
 $V = f(p)$ при $T = \text{const}$

5

Влияние на налягането върху адсорбцията

С повишаване на налягането при дадена температура адсорбираният обем газ се увеличава.



Адсорбционна изобара
 $V = f(T)$ при $p = \text{const}$

Уравнение на Клаузиус-Клапейрон

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT^2}$$

С повишаване на температурата налягането на газа намалява

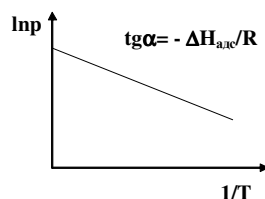
Определяне на топлината на адсорбция

$$d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT^2} dT \quad \int d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{R} \int \frac{1}{T^2} dT$$

Табличен интеграл $\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + \text{const}$

$$\int T^{-2} dT = \frac{T^{-2+1}}{-2+1} + \text{const} = -\frac{1}{T} + \text{const}$$

$$\ln p = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{R} \frac{1}{T}$$



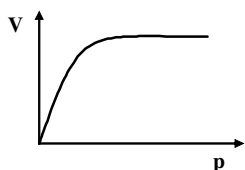
6

Най-често наблюдавани адсорбционни изотерми

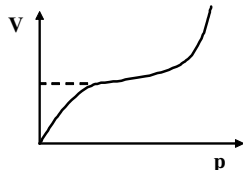
Адсорбционна изотерма – зависимост на адсорбирания обем газ (или адсорбираното количество вещество) от налягането (концентрацията на разтвора) при постоянна температура.

$$\left. \begin{array}{l} V = f(p) \\ \Gamma = f(C) \end{array} \right\}$$

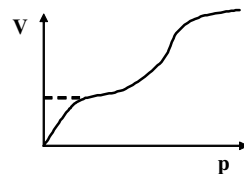
$$T = \text{const}$$



Монослойна адсорбция (физична или химична)



Физична адсорбция на газ върху непорозна повърхност
Първоначално образуване на монослой, последвано от многослойна адсорбция.



Физична адсорбция на газ върху порозна повърхност
Образуване на монослой, последвано от кондензация на газ в порите и многослойна адсорбция.

Екстраполацията към $p = 0$ показва обема газ, необходим за образуване на монослой. 7

Адсорбционна изотерма на Лангмюир

Допускания

1. Образуване на мономолекулен слой
 2. Локализация на адсорбираните молекули
 3. Независимост на топлината на адсорбция от степента на насищане на повърхността
- Между адсорбираните молекули няма взаимодействие и всички свободни места са енергетично еквивалентни.

Извод



Основа на кинетични съображения: равенство на скоростта на адсорбция и десорбция като условие за адсорбционно равновесие

Скоростта на адсорбция зависи от:

1. Брой газови молекули, които се "удрят" върху единица повърхност на адсорбента $\sim p$
2. Незаетата част от повърхността $(1 - V/V_{\max})$
3. Частта на активните молекули $\exp(-E/RT)$

Валидност

Хемосорбция
Физична мономолекулярна адсорбция
(на газове и пари, из разтвори)

Скоростта на десорбция зависи от:

1. Заетата част от повърхността V/V_{\max}
2. Частта на активните молекули: $\exp(-E'/RT)$

V – адсорбиран обем газ от единица повърхност
 V_{\max} – максимален адсорбиран обем
 E – активираща енергия за адсорбция
 E' – активираща енергия за десорбция

$$p \left(1 - \frac{V}{V_{\max}} \right) e^{-E/RT} = k \left(\frac{V}{V_{\max}} \right) e^{-E'/RT}$$

Скорост на адсорбция Скорост на десорбция

$$p = k e^{(E-E')/RT} \frac{V/V_{\max}}{1 - V/V_{\max}}$$

$$p = k e^{\Delta H_{\text{адс}}/RT} \frac{V/V_{\max}}{1 - V/V_{\max}}$$

$E - E' = \Delta H_{\text{адс}}$
 Топлина на адсорбция (< 0)

$\Delta H_{\text{адс}} = \text{const}$ (допускане) $\Rightarrow k e^{\Delta H_{\text{адс}}/RT} = 1/a \Rightarrow ap = \frac{V/V_{\max}}{1 - V/V_{\max}}$

$\frac{1}{ap} = \frac{1 - V/V_{\max}}{V/V_{\max}} = \frac{V_{\max}}{V} - 1$ $\frac{1}{ap} + 1 = \frac{V_{\max}}{V}$ $V = \frac{V_{\max}}{1/ap + 1} = \frac{V_{\max}}{1 + ap}$

$$V = \frac{V_{\max} ap}{1 + ap}$$

Адсорбционна изотерма на Лангмюир

9

Графичен вид на
Адсорбционна изотерма на
Лангмюир \Rightarrow хипербола

Ниски налягания на газ
 $ap \ll 1$
 $1 + ap \approx 1$

$$V = V_{\max} ap$$

Адсорбираният обем газ
зависи линейно от
налягането.

Високи налягания на газ
 $ap \gg 1$
 $1 + ap \approx ap$

$$V = \frac{V_{\max} ap}{ap} = V_{\max}$$

Насищане на
повърхността –
адсорбираният обем газ
клони към V_{\max}

Закривяването при средни стойности на налягането зависи от стойността на константата a – т. е. от топлината на адсорбция и от температурата.

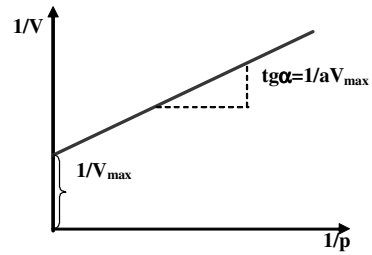
10

Линеен вид на изотермата на
Лангмюир

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{1}{aV_{\max}} \frac{1}{p}$$

$$V = \frac{V_{\max} ap}{1 + ap}$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1 + ap}{V_{\max} ap} = \frac{1}{apV_{\max}} + \frac{ap}{apV_{\max}}$$



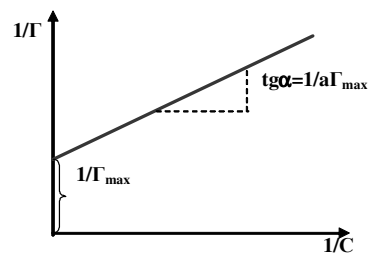
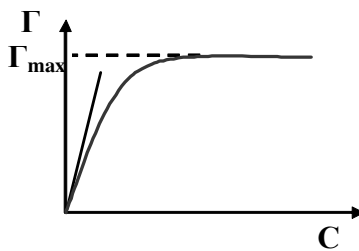
Основен недостатък на модела на Лангмюир: опростяващото допускане, че топлината на адсорбция е константа и не зависи от степента на насищане на повърхността.

Твърдата повърхност е хетерогенна по отношение на адсорбцията. Предпочитана е адсорбция в активните центрове \Rightarrow със заемането им топлината на адсорбция (екзотермна) би трябвало да намалява. Насищането на повърхността дава възможност и за взаимодействие на адсорбираните молекули помежду им, което също противоречи с допусканията на модела. 11

За адсорбция из разтвори

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} aC}{1 + aC}$$

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{a\Gamma_{\max}} \frac{1}{C}$$



Γ – адсорбирано количество (адсорбционен излишък)
Разлика между броя молекул адсорбирано вещество за единица повърхност и броя молекул разтворено вещество в единица обем от течната фаза

Адсорбционна изотерма на Фройндлих (Класическа)

Емпирична зависимост

$$V = kp^n \quad \Gamma = kC^n$$

Адсорбиран обем газ V за единица
повърхност като функция от налягането p
Адсорбирано количество вещество Γ за
единица повърхност като функция от
концентрацията на разтвора C

k – специфична константа на
адсорбента – адсорбирано количество
при налягане $p = 1$.

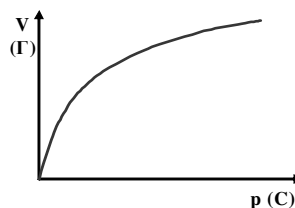
n – константа, зависеща от
температурата $0.1 < n < 0.9$

Не предполага насищане на повърхността

Валидност

Адсорбция на газ върху твърда
повърхността при средни налягания и
адсорбция из разтвор

**Графичен вид на
Адсорбционна изотерма на
Фройндлих \Rightarrow парабола**



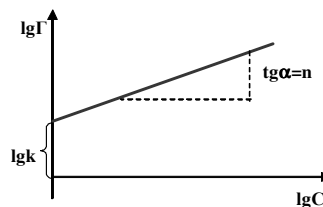
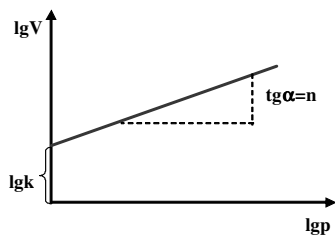
13

Линейна зависимост

$$\lg V = \lg k + n \lg p$$

$$\lg \Gamma = \lg k + n \lg C$$

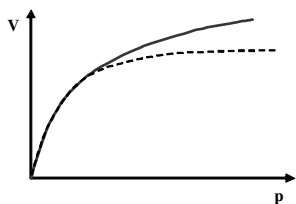
Графично определяне на константите k и n



Отрез от ординатата: $\lg k$
Ъглов коефициент: n

14

В действителност над определени стойности на p се наблюдава зона на насищане – *Изотермата на Фройндлих* губи валидност.



Връзка между адсорбционните изотерми на Фройндлих и на Лангмюир

Изотермата на Фройндлих би била валидна, ако $n \neq \text{const}$

$n = \text{const}$ за средни налягания (концентрации)

$n \rightarrow 1$ за ниски налягания (концентрации)

$n \rightarrow 0$ за високи налягания (концентрации)

Фройндлих

$$V = kp^n$$

$$V = kp$$

$$V = k$$

Лангмюир

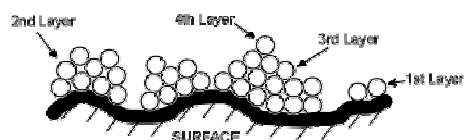
$$V = \frac{V_{\max} ap}{1 + ap}$$

$$V = V_{\max} ap$$

$$V = V_{\max}$$

15

Адсорбционна изотерма на Брунауер-Емет-Телър (БЕТ)



Допускания

1. Локализация на адсорбираните молекули
2. Енергетично еднородна повърхност без взаимодействие между частиците на адсорбата (адсорбцията на едно място не повлиява адсорбцията на друго).
3. Многослойна адсорбция.
4. За всеки адсорбционен слой – равенство между скоростта на адсорбция и скоростта на десорбция.
5. Топлина на адсорбция на I монослой = ΔH_1 . Топлина на адсорбция на всички следващи монослоеве = $\Delta H_{\text{конд}}$.

$$c = e^{(\Delta H_1 - \Delta H_{\text{конд}})/RT}$$

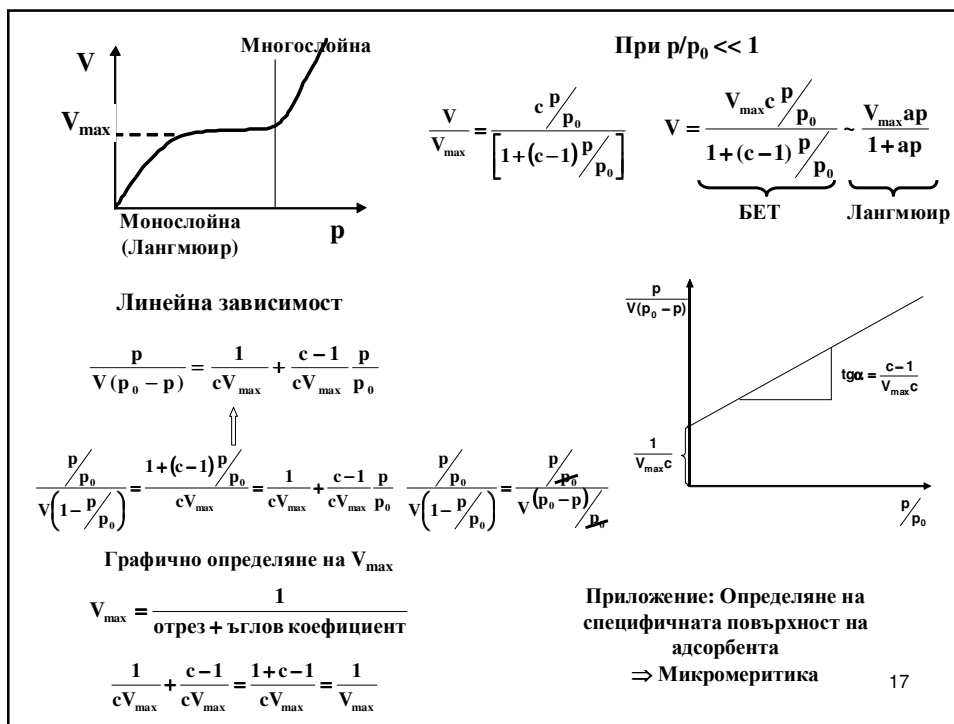
Развитие на теорията на Лангмюир

Подходяща за описание на многослойна адсорбция на газ и пари върху непорозна твърда повърхност

$$\frac{V}{V_{\max}} = \frac{c \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_0}\right]}$$

p – равновесно налягане на адсорбтива
 p_0 – налягане на наситените пари
 V – адсорбиран обем газ за единица маса от адсорбента
 V_{\max} – максимален обем газ, адсорбиран в I монослой
 c – константа на БЕТ

16



Фактори, влияещи върху адсорбция на вещество от разтвор върху твърда повърхност

1. Разтворимост на адсорбиращото се вещество (адсорбтив) в разтворителя, от който се осъществява адсорбция
 ⇒ Адсорбираното количество е обратно пропорционално на разтворимостта на адсорбтива. Колкото по-слаби са междумолекулните сили на взаимодействие разтворител-адсорбтив, толкова по-лесно се разкъсват те. При разтворител вода увеличаване на липофилността на молекулите благоприятства адсорбцията.

2. рН-стойност на разтвора – определяща за степента на йонизация и разтворимостта
 ⇒ Адсорбираното количество се увеличава потискане на йонизацията. Максимална стойност – напълно нейонизиран адсорбтив (на-малка водна разтворимост). За амфотерни вещества – изоелектричната точка (сумата от зарядите е равна на 0).

3. Природа на адсорбента
 ⇒ Специфичност
 ⇒ Адсорбираното количество е пропорционално на специфичната свободна повърхност; колкото по-разгъната е повърхността, с пори и каналчета – толкова по-голям е адсорбционният капацитет.

Някои примери за адсорбция върху твърда повърхност

1. Адсорбция на вредни (отровни) вещества от стомашно-чревния тракт Универсален антидот: активен въглен

Ефективността зависи и от много физиологични фактори: стомашно-чревен пермеабилитет (проницаемост), секреция, рН-стойност в различните части на СЧТ, храна и др. Адсорбиционният капацитет на таблетка е едва около 50% от този на прахообразен въглен.

Обикновено адсорбцията е неспецифична – адсорбират се хранителни вещества, лекарства, ензими.

2. Проблеми с резорбция на лекарствено вещество от СЧТ, обусловени от адсорбция

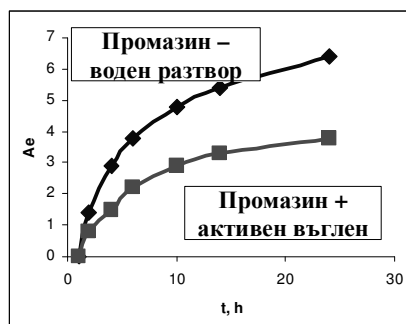
Резорбция – преминаване на ЛВ от мястото на прилагане в централното кръвообращение

Адсорбцията на ЛВ върху ендогенни или екзогенни компоненти в СЧТ води до забавена и/или намалена резорбция.

! Адсорбцията е процес, конкуриращ резорбцията на ЛВ

19

Влияние на активен въглен върху кумулативното количество промазин, екскретирано с урината



Адсорбция на промазин върху активен въглен в СЧТ
⇒ непълна резорбция
⇒ по-малко екскретирано в урината количество

Влияние на каопектат (каолин+пектинова к-на) върху резорбция на линкомицин



Отместен прием (през два часа)
⇒ намалява възможността на адсорбция на линкомицин върху каопектат
⇒ бионаличност сравнима с тази при отсъствие на каопектат

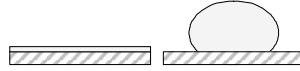
20

Адсорбция на течности върху твърда повърхност

Омокряне

Способност на течност да установи контакт с твърда повърхност

Вода върху хидрофилна повърхност (чисто стъкло)



Вода върху хидрофобна повърхност (пластмаса, замърсено стъкло)

Степента на омокряне зависи от съотношението между межумолекулните сили в течността (кохезионни) и между течността и твърдата фаза (адхезионни)

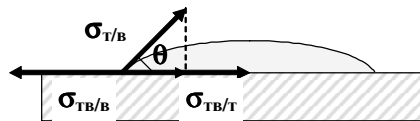
Кохезионни сили > адхезионни сили – стремеж за намаляване на повърхността – сферична повърхност (капка)

Кохезионни сили < адхезионни сили – пълно омокряне (разстилане)

Мярка за съотношението между кохезионните и адхезионните сили е стойността на *контактния ъгъл* θ
 - специфичен за дадена система,
 - определен от свойствата на трите междуфазни повърхности (тв/т, т/в и тв/в)

21

Контактен ъгъл



Ъгъл между фазовата граница твърдо-течност и граничната повърхност течност-въздух

Повърхностното напрежение на твърдата фаза $\sigma_{тв/в}$ благоприятства разстилане на течността. Противоположно действащите междуфазно повърхностно напрежение $\sigma_{тв/т}$ и хоризонталната компонента на повърхностното напрежение $\sigma_{т/в}$ ($\sigma_{т/в} \cos\theta$) пречат на омокрянето.

$$\sigma_{тв/в} = \sigma_{тв/т} + \sigma_{т/в} \cos\theta$$

Уравнение на Юнг

$$0 < \theta < 180^\circ$$

$$1 > \cos\theta > -1$$

$$\theta = 0^\circ$$

$$\sigma_{тв/в} = \sigma_{тв/т} + \sigma_{т/в}$$

Максимална стойност на $\sigma_{тв/в}$
 Тенденция към разстилане
 Пълно омокряне

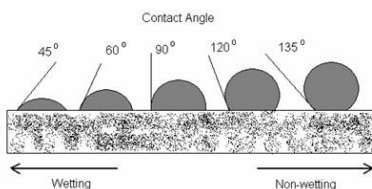
$$\theta = 180^\circ$$

$$\sigma_{тв/в} = \sigma_{тв/т} - \sigma_{т/в}$$

Минимална стойност на $\sigma_{тв/в}$
 Липса на омокряне

22

Малък контактен ъгъл
Доминиращи адхезионни сили
Голяма повърхностна енергия на твърдата фаза ($\sigma_{ТВ/В}$)
Висока степен на омокряне



Голям контактен ъгъл
Доминиращи кохезионни сили
Малка повърхностна енергия на твърдата фаза ($\sigma_{ТВ/В}$)
Ниска степен на омокряне

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТВ/В} - \sigma_{ТВ/Т}}{\sigma_{Т/В}}$$

Намаляването на $\sigma_{ТВ/Т}$ и $\sigma_{Т/В}$ води до увеличаване стойността на $\cos \theta$, т. е. до намаляване на стойността на контактният ъгъл: $\theta \rightarrow 0$ и до увеличаване на степента на омокряне.

Омокрящи агенти – вещества, които, разтворени във вода, водят до намаляване на стойността на контактният ъгъл. Те съдействат за изместване на въздуха от твърдата повърхност и замянана му с водна фаза.

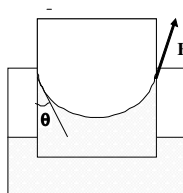
⇒ ПАВ с ХЛР стойност 6 - 9

Приложение: разтваряне и суспендиране на хидрофобни вещества.

23

Капилярен ефект

Промяна на нивото на течността в тънка капиляра, потопена в течност
Резултат от разлика между адхезионните сили между течността и материала на капилярата и кохезионните сили в течността

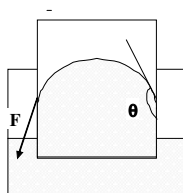


Адхезионните сили вода-стъкло > кохезионните сили във водна фаза

Контактен ъгъл $\theta < 90^\circ$
Водата омокря стъклото

Сила F
Вертикалната компонента изтегля краищата на повърхността нагоре

Баланс между адхезионните сили и повърхностното напрежение на течността
Адхезионните сили ⇒ изтегляне на краищата на повърхността нагоре.
Повърхностното напрежение ⇒ запазване цялост на повърхността.
В резултат цялата повърхност се издига на определена височина.



Адхезионните сили Hg - стъкло < кохезионните сили в Hg

Контактен ъгъл $\theta > 90^\circ$
Живакът не омокря стъклото

Вертикалната компонента на силата F изтегля краищата на повърхността надолу

24