

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Поверхностные явления и адсорбция**

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

1. Сущность поверхностного натяжения

До сих пор свойства гетерогенных систем описывались с помощью параметров и функций состояния, характеризующих каждую из фаз в целом. Однако свойства участка фазы, примыкающего к ее поверхности, отличаются от свойств фазы в объеме: фактически частицы, находящиеся на поверхности каждой фазы, образуют особую поверхностную фазу, свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы. Частицы, расположенные на поверхности, находятся в другом окружении по сравнению с частицами, находящимися в объеме фазы, т. е. взаимодействуют как с однородными частицами, так и с частицами другого рода. Следствием этого является то, что средняя энергия g_s частицы, находящейся на поверхности раздела фаз, отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы g_v (причем энергия частицы на поверхности может быть как больше, так и меньше энергии частицы в объеме). Поэтому важнейшей характеристикой поверхностной фазы является поверхностная энергия g_s – разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности n :

$$G_s = N_s (g_s - g_v); \quad \sigma = \frac{G_s}{S}.$$

Очевидно, что общая величина поверхностной энергии фазы будет определяться величиной ее поверхности S . Поэтому для характеристики поверхности раздела, отделяющей данную фазу от другой, вводится понятие поверхностное натяжение σ – отношение поверхностной энергии к площади поверхности раздела фаз; величина поверхностного натяжения зависит только от природы обеих фаз. Как и поверхностная энергия фазы, поверхностное натяжение может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Поверхностное натяжение положительно, если находящиеся на поверхности частицы взаимодействуют с частицами этой же фазы сильнее, чем с частицами другой фазы (и, следовательно, $g_s > g_v$). Согласно принципу минимума свободной энергии, любая фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию; поэтому в случае положительного поверхностного натяжения ($\sigma > 0$) фаза стремится уменьшить свою поверхность. В случае, если $\sigma < 0$, поверхностная энергия

фазы будет уменьшаться при увеличении площади поверхности.

Поверхностная активность – это способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя. $g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$,

$\Delta\sigma$ – изменение поверхностного натяжения, $\sigma_{p-ра} - \sigma_{p-ля}$, Дж/м², ΔC – изменение концентрации, $C_{p-ра} - C_{p-ля}$, моль/дм³.

Вещества, добавление которых к растворителю уменьшает поверхностное натяжение, называют поверхностно-активными (ПАВ), вещества, добавление которых увеличивает или не изменяет поверхностное натяжение – поверхностно-инактивными (ПИВ). Их классификация показана на рис. 5.1.

<p>1. Поверхностно-активные в-ва (ПАВ) ↓ σ</p>	$\sigma_{p-ра} < \sigma_{p-ля}$	$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0$	
<p>2. Поверхностно-инактивные в-ва (ПИВ) ↑ σ</p>	$\sigma_{p-ра} > \sigma_{p-ля}$	$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$	
<p>3. Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ)</p>	$\sigma_{p-ра} = \sigma_{p-ля}$	$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = 0$	

Рис. 5.1. Классификация веществ и строение ПАВ

Вещества	Классы соединений
Поверхностно-активные в-ва (ПАВ)	Спирты; карбоновые кислоты; сложные эфиры; амины
Поверхностно-инактивные в-ва (ПИВ)	Неорганические кислоты; соли; основания; аминокислота (глицин)
Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ)	Сахароза

Влияние поверхностного слоя фазы на ее общие свойства определяется долей частиц, находящихся на поверхности, от общего числа составляющих данную фазу частиц, т. е. величиной удельной поверхности фазы S/V (поверхности, приходящейся на единицу объема). Свободную энергию фазы G можно представить как сумму поверхностной GS и объемной GV энергий, пропорциональных соответственно площади поверхности и объему фазы (рис. 5.2).

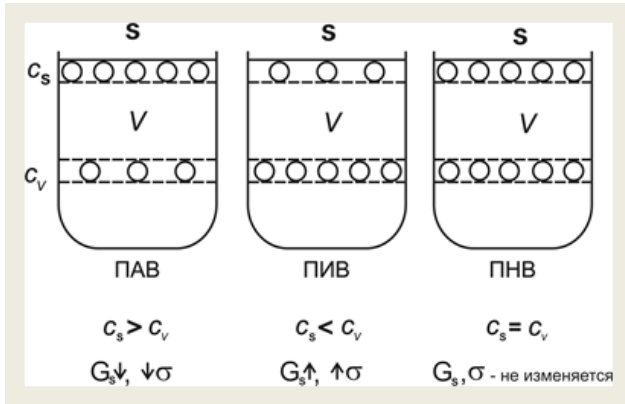


Рис. 5.2. Адсорбция на подвижной границе раздела фаз

В жидких растворах поверхностное натяжение σ является функцией от концентрации растворенного вещества. На рис. 5.3 представлены три возможных зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (изотермы поверхностного натяжения).

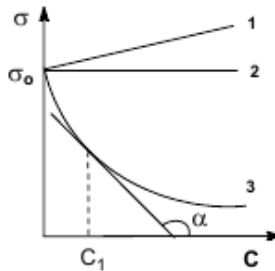


Рис. 5.3. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ (1, 2) и ПИВ (3)

Вклад поверхностного слоя в свойства фазы и системы в целом учитывают при изучении дисперсных систем – гетерогенных систем, одна из фаз которой является сплошной (дисперсионная среда), а другая – раздробленной (дисперсная фаза). На границе конденсированной (т. е. твердой или жидкой) фазы с газом поверхностное натяжение всегда положительно, поскольку частицы конденсированной фазы взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами газа.

Процесс самопроизвольного изменения концентрации какого-либо вещества у поверхности раздела двух фаз называется адсорбцией. Адсорбентом называется вещество, на поверхности которого происходит изменение концентрации другого вещества – адсорбата.

Согласно принципу минимума свободной энергии, конденсированная фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию. Это может быть результатом либо уменьшения площади поверхности фазы (именно поэтому капля жидкости в невесомости принимает форму сферы), либо уменьшения поверхностного натяжения при появлении на поверхности раздела фаз новых частиц – молекул газа либо растворенного вещества (рис. 5.4).

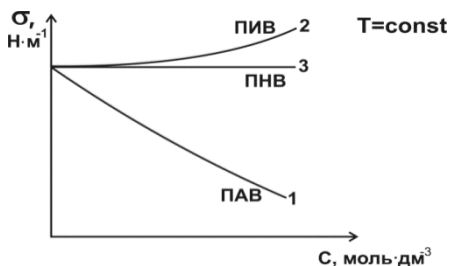


Рис. 5.4. Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации

Уменьшение поверхностного натяжения и, следовательно, поверхностной энергии происходит в результате адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость – пар, т. е. того, что концентрация поверхностно-активного вещества в поверхностном слое раствора оказывается больше, чем в глубине раствора (рис. 5.5).

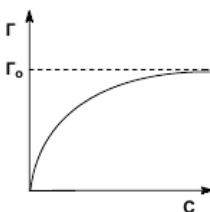


Рис. 5.5. Изотерма адсорбции ПАВ на границе раствор – пар

Правило Дюкло – Траубе: Поверхностная активность веществ од-

ного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу $-\text{CH}_2-$. При этом поверхностное натяжение их растворов уменьшается (рис. 5.6).

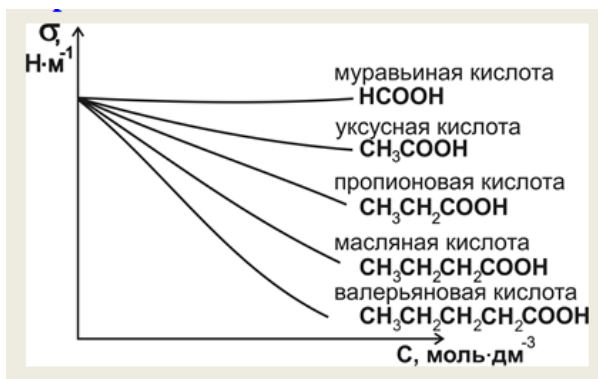


Рис. 5.6. Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда карбоновых кислот

5.2. Количественная мера адсорбции

Количественной мерой адсорбции на границе раствор – пар является поверхностный избыток Γ (гамма), равный числу молей растворенного вещества в поверхностном слое. Количественное соотношение между адсорбцией (поверхностным избытком) растворенного вещества и изменением поверхностного натяжения раствора с ростом концентрации раствора определяет изотерма адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C}.$$

Направление процесса – концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, нахождение его в объеме жидкой фазы – определяется знаком производной $d\sigma/dC$. Отрицательная величина данной производной соответствует накоплению вещества в поверхностном слое ($\Gamma > 0$), положительная – меньшей концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме раствора. Величину $g = -d\sigma/dC$ называют также поверхностной активностью растворенного вещества. Поверхностную активность

ПАВ при некоторой концентрации C_1 определяют графически, проводя касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке $C = C_1$; при этом поверхностная активность численно равна тангенсу угла наклона касательной к оси концентраций: $g = -dC/d\sigma = \text{tg } \alpha$. Молекулы большинства ПАВ обладают дифильным строением, т. е. содержат как полярную группу, так и неполярный углеводородный радикал. Расположение таких молекул в поверхностном слое энергетически наиболее выгодно при условии ориентации молекул полярной группой к полярной фазе (полярной жидкости), а неполярной – к неполярной фазе (газу или неполярной жидкости). При малой концентрации раствора тепловое движение нарушает ориентацию молекул ПАВ; при повышении концентрации происходит насыщение адсорбционного слоя и на поверхности раздела фаз образуется слой «вертикально» ориентированных молекул ПАВ (рис. 5.7). Образование такого мономолекулярного слоя соответствует минимальной величине поверхностного натяжения раствора ПАВ и максимальному значению адсорбции Γ ; при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение и адсорбция не изменяются.

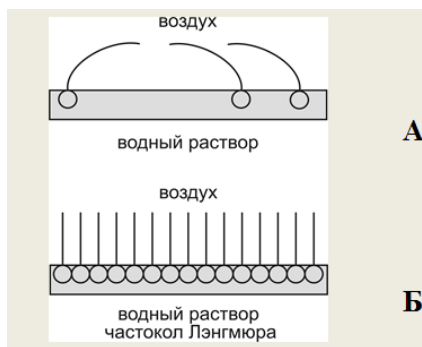




Рис. 5.7. Предельная ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

При адсорбции газов на твердых телах описание взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента представляет собой весьма сложную задачу, поскольку характер их взаимодействия, определяющий характер адсорбции, может быть различным. Поэтому обычно задачу упрощают, рассматривая два крайних случая, когда адсорбция вызывается физическими или химическими силами – соответственно физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т. е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10–80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.

Физическая адсорбция:

- процесс самопроизвольный за счет сил Ван-дер-Ваальса;
- обратимый;
- мало специфичный;
- энергия связи мала (10–40 кДж/моль).

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т. е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Так как хемосорбция является химическим процессом, требующим энергии активации порядка 40–120 кДж/моль, повышение температуры способствует ее протеканию. Примером химической адсорбции является адсорбция кислорода

на вольфраме или серебре при высоких температурах.

Химическая адсорбция (хемосорбция):

- энергия связи 70–400 кДж/моль;
- специфична;
- необратима.

Явления физической и химической адсорбции четко различаются в очень редких случаях. Обычно осуществляются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо и лишь небольшая часть – прочно. Например, кислород на металлах или водород на никеле при низких температурах адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция. При повышении температуры увеличение химической адсорбции с некоторой температуры начинает перекрывать падение физической адсорбции, поэтому температурная зависимость адсорбции в этом случае имеет четко выраженный минимум (рис. 5.8).

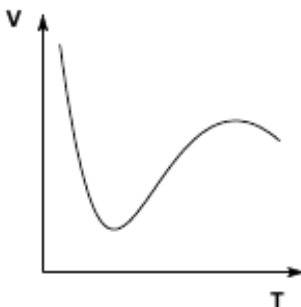


Рис. 5.8. Зависимость объема адсорбированного никелем водорода от температуры

Основными факторами, обуславливающими специфичность адсорбции сильных электролитов, являются: заряд иона; $Z \uparrow$; адсорбция \uparrow ; радиус гидратированного иона. Полярные адсорбенты: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; силикагель $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; крахмал; целлюлоза; неполярные: активированный уголь; графитированная сажа.

3. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра

Единой теории, которая достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на разных поверхностях раздела фаз, не имеется. Рас-

смотрим поэтому некоторые наиболее распространенные теории адсорбции, описывающие отдельные виды адсорбции на поверхности раздела твердое тело – газ или твердое тело – раствор.

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра основывается на следующих положениях.

1. Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.

2. Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента, характеризующиеся наличием так называемых свободных валентностей. Активные центры считаются независимыми (т. е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других) и тождественными.

3. Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата, в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.

4. Процесс адсорбции является обратимым и равновесным: адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется; таким образом, через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.

В состоянии равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции. Скорость десорбции прямо пропорциональна доле занятых активных центров (x), а скорость адсорбции прямо пропорциональна произведению концентрации адсорбата на долю свободных активных центров ($1 - x$). Максимально возможная величина адсорбции Γ_0 достигается при условии, что все активные центры заняты молекулами адсорбата, т. е. $x = 1$. Отсюда следует, что $x = \Gamma / \Gamma_0$.

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{C}{C+b} ; \quad \Gamma = \Gamma_0 \cdot \frac{C}{C+b} .$$

Уравнение есть изотерма мономолекулярной адсорбции, связывающая величину адсорбции Γ с концентрацией адсорбата C . Здесь b – некоторая постоянная для данной пары адсорбент – адсорбат величина (отношение констант скоростей десорбции и адсорбции), численно равная концентрации адсорбата, при которой занята половина активных центров. График *изотермы адсорбции Лэнгмюра* приведен на рис. 5.9. Константу b можно определить графически, проведя касательную к изотерме адсорбции в точке $C = 0$.

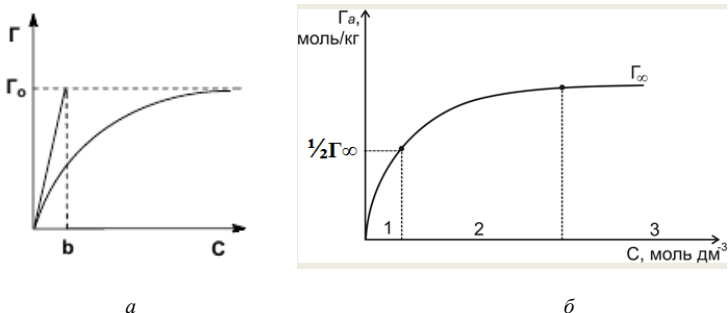


Рис. 5.9. Изотерма мономолекулярной адсорбции (а), изотерма адсорбции Лэнгмюра (б)

Характеристика уравнения Лэнгмюра:

- имеет теоретическое обоснование;
- применимо для подвижной и неподвижной границ раздела фаз;
- справедливо для малых и больших концентраций адсорбтива.

При описании процесса адсорбции газов в уравнении концентрация может быть заменена пропорциональной величиной парциального давления газа. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра применима для описания некоторых процессов адсорбции газов и растворенных веществ при небольших давлениях (концентрациях) адсорбата.

На практике часто (особенно при адсорбции паров) встречаются так называемые S-образные изотермы адсорбции (рис. 5.10), форма которых свидетельствует о возможном, начиная с некоторой величины давления, взаимодействии адсорбированных молекул с адсорбатом.

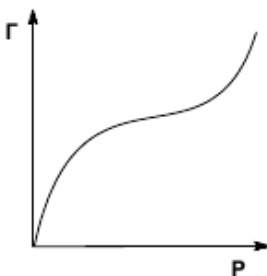


Рис. 5.10. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Для описания таких изотерм адсорбции М. Поляни предложил теорию полимолекулярной адсорбции, основанную на следующих основных положениях.

1. Адсорбция вызвана чисто физическими силами.

2. Поверхность адсорбента однородна, т. е. на ней нет активных центров; адсорбционные силы образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента.

3. Адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбата. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объем, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбата.

4. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.

5. Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не меняется.

Теоретические представления, развитые Лэнгмюром и Поляни, в значительной степени идеализируют и упрощают истинную картину адсорбции. На самом деле поверхность адсорбента неоднородна, между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, активные центры не являются полностью независимыми друг от друга и т. д. Все это усложняет вид уравнения изотермы.

Г. Фрейндлих предположил, что число молей адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящееся на единицу массы адсорбента (так называемая удельная адсорбция x/m), должно быть пропорционально равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенной в некоторую степень, которая всегда меньше единицы:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot P^n; \quad \frac{x}{m} = \alpha \cdot C^n.$$

Показатель степени n и коэффициент пропорциональности α в уравнении Фрейндлиха определяются экспериментально. Таким образом, зависимость логарифма удельной адсорбции от логарифма концентрации (давления) графически выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный $\lg \alpha$ (β), тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен по величине показателю степени при давлении или концентрации (рис. 5.11): $\operatorname{tg} \alpha(\beta) = 1/n$.

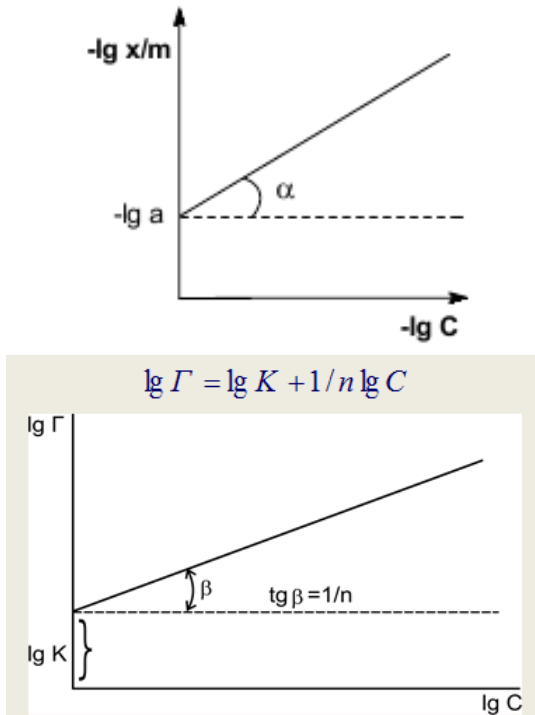


Рис. 5.11. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах (графическое нахождение констант)

Молекулярная адсорбция из растворов. Изотермы адсорбции растворенных веществ из раствора по своему виду аналогичны изотермам адсорбции для газов; для разбавленных растворов эти изотермы хорошо описываются уравнениями Фрейндлиха или Лэнгмюра, если в них подставить равновесную концентрацию растворенного вещества в растворе. Однако адсорбция из растворов является значительно более сложным явлением по сравнению с газовой, поскольку одновременно с адсорбцией растворенного вещества часто происходит и адсорбция растворителя.

Зависимость адсорбции от строения молекул адсорбата очень сложна, и вывести какие-либо закономерности довольно трудно. Мо-

лекулы многих органических веществ состоят из полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) группировок, т. е. являются поверхностно-активными веществами. Молекулы ПАВ при адсорбции на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной. Так, при адсорбции алифатических карбоновых кислот из водных растворов на неполярном адсорбенте (активированном угле) молекулы ориентируются углеводородными радикалами к адсорбенту; при адсорбции из бензола (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте (силикагеле) ориентация молекул кислоты будет обратной (рис. 5.12).

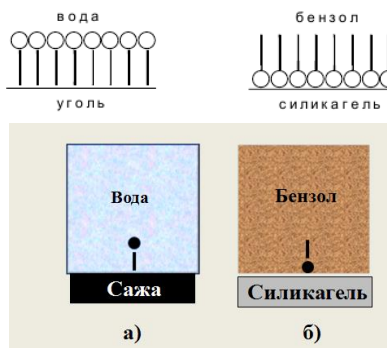


Рис. 5.12. Ориентация молекул ПАВ на поверхности адсорбента

4. Обменная адсорбция

Адсорбция из водных растворов электролитов происходит, как правило, таким образом, что на твердом адсорбенте из раствора адсорбируются преимущественно ионы одного вида. Преимущественная адсорбция из раствора аниона или катиона определяется природой адсорбента и ионов. Механизм адсорбции ионов из растворов электролитов может быть различным; выделяют обменную и специфическую адсорбцию ионов.

Обменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой, при котором твердая фаза поглощает из раствора ионы какого-либо знака (катионы либо анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов

того же знака. Обменная адсорбция всегда специфична, т. е. для данного адсорбента к обмену способны только определенные ионы; обменная адсорбция обычно необратима.

При специфической адсорбции адсорбция на поверхности твердой фазы ионов какого-либо вида не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Это приводит к тому, что вблизи поверхности под действием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т. е. образуется двойной электрический слой. Взаимодействие концентрирующихся на поверхности зарядов приводит к понижению поверхностной энергии системы. Для случая специфической адсорбции электролита Песковым и Фаянсом было сформулировано следующее эмпирическое правило: на поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита специфически адсорбируется ион, который способен достраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.

Для твердых адсорбентов теорию адсорбции разработал Лэнгмюр. Он предположил, что:

- 1) адсорбционные силы действуют на малых расстояниях;
- 2) адсорбционной активностью обладает не вся поверхность адсорбента, а только некие поверхностные структуры, так называемые центры адсорбции;
- 3) молекулы, адсорбированные на центрах адсорбции, не перемещаются по поверхности и не взаимодействуют друг с другом;
- 4) каждый центр адсорбции способен принять только одну молекулу.

Исходя из этих предпосылок Лэнгмюр рассмотрел равновесие сорбция – десорбция и показал, что $\Gamma = \Gamma_{\infty} K c / (1 + Kc)$, где K – константа равновесия адсорбции. В случае адсорбции газов концентрацию C следует заменить на давление P . Величина K зависит от сродства адсорбата и адсорбента и, как и любая константа равновесия, зависит от температуры (с ростом T она уменьшается). Это уравнение носит название уравнения изотермы Лэнгмюра. Оно применимо ко всем адсорбентам с гладкой поверхностью (и жидким, и твердым), где верны предположения, сформулированные Лэнгмюром.

Иные закономерности наблюдаются для пористых адсорбентов. Здесь велика роль капиллярной конденсации, да и сама величина ад-

сорбции измеряется поглощением x молей (или граммов) вещества навеской m пористого адсорбента, а не поверхностью. Такую объемную адсорбцию обозначают буквой A . Изотерма адсорбции пористым адсорбентом описывается эмпирическим уравнением Бедекера – Фрейндлиха:

$$A = x/m = K C^{1/n},$$

где K и n – константы. Константа K изменяется в широких пределах. Она зависит от природы адсорбента и адсорбата, температуры. Величина $1/n$ – адсорбционный показатель, его значения обычно лежат в пределах 0,1–1. С ростом температуры обе константы K и n уменьшаются.

Изотерма Фрейндлиха применима для описания адсорбции при концентрациях, далеких от насыщения адсорбционного слоя.

Изотерма Бедекера – Фрейндлиха содержит эмпирические константы, значение которых можно определить только экспериментальным путем.

Изотерма Лэнгмюра более физична, но и в ней содержится константа равновесия адсорбции, которую затруднительно независимо определить, поэтому обе эти изотермы, в отличие от изотермы Гиббса, следует скорее рассматривать как эмпирические соотношения, чем как физические законы адсорбции.

Сильные электролиты в отличие от недиссоциирующих и слабо диссоциирующих соединений адсорбируются в виде ионов. Адсорбция ионов в большинстве случаев происходит под действием химических сил, а не ван-дер-ваальсовых, поэтому является более сложным процессом, чем молекулярная адсорбция. Ионная адсорбция может протекать по двум основным механизмам:

- 1) как ионообменная адсорбция;
- 2) как избирательная адсорбция ионов на кристаллах.

И в том, и в другом случае адсорбция ионов связана с образованием заряженной поверхности и формированием вокруг нее двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела твердой и жидкой фаз. Путь образования ДЭС зависит от начального соотношения химических потенциалов ионов в твердой и жидкой фазах. Если значение химического потенциала иона на поверхности адсорбента меньше, чем в растворе (когда ион крепко связан с поверхностью), то для части ионов выгоднее перейти из раствора на поверхность кристалла, построить его, чем оставаться в растворе. Для этого необходимо сбросить

силь гидратную оболочку, т. е. при этом происходит дегидратация ионов в растворе и адсорбция их на поверхности кристалла. Поскольку ионы являются заряженными частицами, их перенос сопровождается возникновением электрического потенциала на твердой поверхности. Равновесие наступает при определенной величине этого потенциала, препятствующего дальнейшему отложению ионов на поверхности раздела фаз. Система достигает равновесия при равенстве электрохимических потенциалов, включающих электрическую составляющую энергии (произведение заряда на потенциал). При этом процессе фазы заряжаются разноименно, что и приводит к образованию двойного электрического слоя. Двойной слой состоит из потенциалопределяющих (или потенциалобразующих) ионов, связанных с решеткой кристалла химическими силами остаточных валентностей, и из противоионов, расположенных в жидкой фазе вблизи твердой поверхности и удерживаемых силами электростатического притяжения, а также отчасти при малых расстояниях от поверхности – молекулярными силами Ван-дер-Ваальса. Поскольку потенциалопределяющие ионы достраивают кристаллическую решетку, то по природе они должны быть теми же, что и ионы кристалла, либо их «близкими родственниками», образующими с ионами кристалла изоморфные системы. Поэтому адсорбция потенциалопределяющих ионов избирательная. Противоионами могут быть любые по природе ионы, но обязательно другого знака заряда, чем потенциалопределяющие.

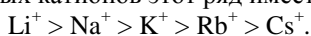
Избирательная адсорбция – это процесс фиксации на поверхности ионов определенного типа, имеющих высокое химическое сродство к веществу твердой фазы. При этом ионы противоположного заряда полностью остаются в растворе. Избирательную адсорбцию следует считать хемосорбцией, поскольку она происходит под действием валентных сил и скорость ее с повышением температуры в большинстве случаев возрастает (активированная адсорбция). Закономерности избирательной адсорбции можно показать на примере реакции образования труднорастворимого соединения при различном соотношении исходных реагентов.

Избирательная адсорбция подчиняется правилу Фаянса – Пескова: на поверхности кристалла из раствора в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав кристалла и способные достроить его кристаллическую решетку, либо ионы, образующие с ионами кристалла труднорастворимое соединение. Из этого правила имеются некоторые исключения. Крупные неорганические ионы с жесткой

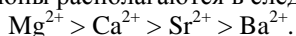
электронной структурой (CrO_4^{2-} или аналогичные) не могут адсорбироваться на кристаллах даже при условии образования нерастворимых соединений. Дело в том, что такие ионы перекрывают на поверхности кристалла большую площадь, включающую заряды как противоположного, так и одноименного знака. При этом возникают силы электростатического отталкивания, не позволяющие большому иону вплотную приблизиться и адсорбироваться на кристалле. Все это свидетельствует об ограниченности правила Фаянса – Пескова, в котором, строго говоря, верна только первая часть.

Вообще способность ионов к адсорбции существенно зависит от их природы. Увеличение заряда иона усиливает его адсорбционные свойства, поэтому многозарядные ионы адсорбируются лучше, чем однозарядные. При одинаковом заряде ионов на адсорбцию влияют их масса и радиус. С увеличением атомной массы и радиуса ионов адсорбция возрастает. Это объясняется тем, что ионы большого радиуса сильнее поляризуются и притягиваются к полярной поверхности адсорбента. Кроме того, с ростом радиуса иона уменьшается поверхностная плотность его заряда, соответственно уменьшается его гидратация и образуется более тонкая гидратная оболочка, которая в меньшей степени препятствует адсорбции.

Катионы и анионы одинакового заряда можно расположить в так называемые лиотропные ряды в порядке уменьшения их сродства к воде. Для однозарядных катионов этот ряд имеет вид

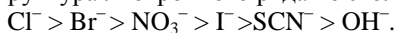


Двухзарядные катионы располагаются в следующем порядке:



Видно, что эти ряды совпадают с расположением элементов в столбцах таблицы Менделеева.

Для анионов структура лиотропного ряда не столь проста:



Но в любом случае адсорбционная способность ионов меняется обратно пропорционально их степени гидратации. Ионообменная адсорбция состоит в том, что практически нерастворимый адсорбент способен отдавать свои ионы с поверхности (как бы растворяясь) и поглощать из раствора другие катионы или анионы. Обмен частиц между фазами происходит под влиянием разности их химических потенциалов в жидкой и твердой фазах. Очевидно, что в обмене ионов между адсорбентом и раствором могут участвовать только подвижные противоионы ДЭС. Таким образом, ионный обмен является вторичной адсорбцией, проявляющейся при наличии двойного электрического

слоя. Обмен ионов между внешней обкладкой ДЭС и раствором происходит постоянно под действием теплового движения; при этом обмениваются ионы как одного вида (например, K^+ на K^+), так и ионы разной природы, но с тем же знаком заряда. Ионообменная адсорбция неспецифична и в значительной мере зависит от природы твердой фазы и адсорбируемых электролитов.

Сорбенты, способные к обмену ионов, называют ионообменниками, или ионитами. Иониты могут иметь кислотный, основной или амфотерный характер. Вещества кислотного типа обмениваются с раствором катионами и носят название катионитов. Основные иониты – аниониты – отдают в раствор анионы, на место которых становятся анионы из раствора. Амфотерные иониты содержат и катионные, и анионные обмениваемые группы. Эти иониты могут сорбировать одновременно катионы и анионы. Свойствами кислых сорбентов обладают алюмосиликаты, силикагель, целлюлоза и многие другие вещества. К основным сорбентам относятся, например, гидроксиды алюминия, железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Практикум по неорганической химии / В. А. Алешин [и др.]. – М.: Издат. центр «Академия», 2004. – 384 с.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743.
3. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия / А. И. Болдырев. – М.: Высшая школа, 1983.
4. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Свиридов [и др.]. – Минск: Вышэйш. шк., 2003. – 96 с.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие для вузов / З. Е. Гольбрайх. – М.: ООО «Издательство Астрель», 2004. – 383 с.
6. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991.
7. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.
8. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химии: учеб. пособие / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
9. Кононский, А. И. Физическая и коллоидная химия / А. И. Кононский. – Киев: Вища шк., 1992. – 432 с.
10. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю. А. Ершов [и др.]. – 6-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2007. – 560 с.
11. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.
12. Стась, Н. Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: учеб. пособие / Н. Ф. Стась, А. А. Плакидкин, Е. М. Князева. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 207 с.
13. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для вузов / Б. Д. Сумм. – М.: Академия, 2006. – 240 с.
14. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов [и др.]. – Минск : ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
15. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1988. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна