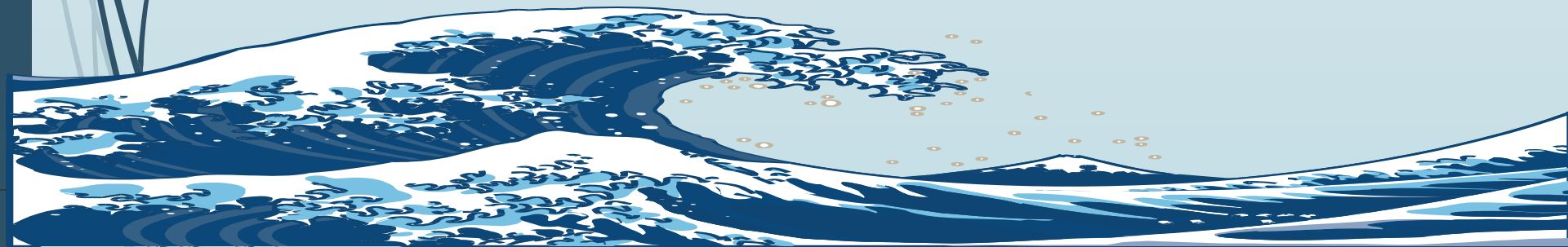


# Termodynamika zjawisk powierzchniowych

- 3.6.1. Termodynamika fazy powierzchniowej
- 3.6.2. Zjawisko sorpcji
- 3.6.3. Adsorpcja fizyczna: izoterma Langmuira oraz BET
- 3.6.4. Zjawiska przylegania



### ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE

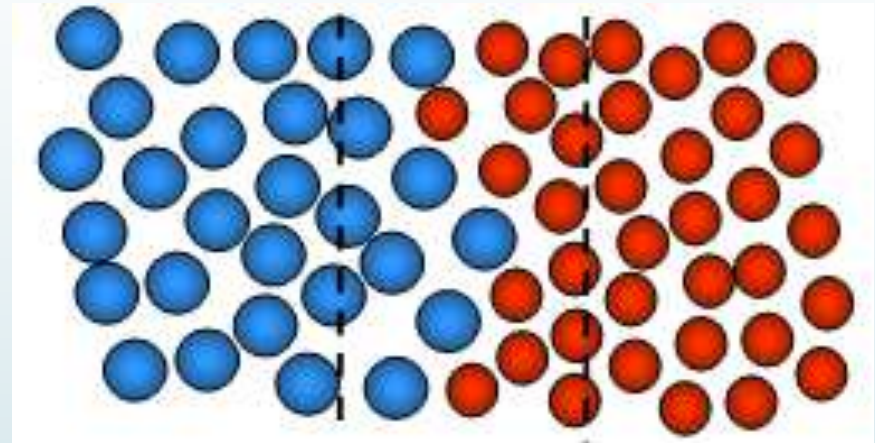
#### Interfejsy:

**gaz – ciało stałe**

**gaz – ciecz**

**ciecz – ciecz**

**ciecz – ciało stałe**



**Bodziec termodynamiczny wprowadza gradient stężenia w obszarze międzyfazowym.**

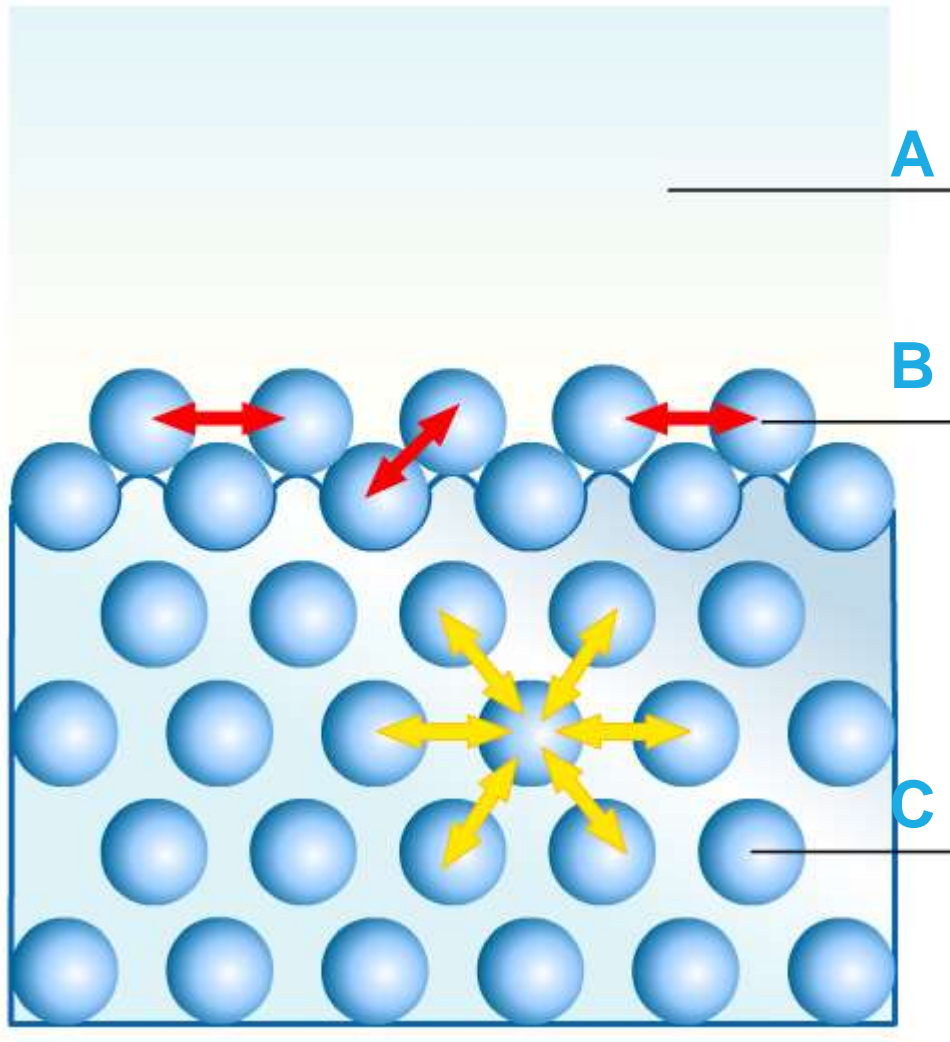
**Skutki:**

- sorpcja (fizyczna lub chemiczna)
- napięcie powierzchniowe
- zjawiska fizyczne: adhezja, kohezja, włoskowatość, menisk, ...

## ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE

3.6.3

### Termodynamika jednorodnej fazy powierzchniowej



**A** Oddziaływania międzycząsteczkowe w przypadku cząsteczki we wnętrzu fazy i na jej powierzchni

**B** Właściwa powierzchniowa energia swobodna granicy faz:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T,V} \equiv \sigma$$

## Funkcje termodynamiczne fazy powierzchniowej

3.6.4

właściwa energię  
wewnętrzną granicy faz:

$$U = F + TS$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial s_{12}} \right)_{T,V}$$

właściwa entropia  
granicy faz (powierzchni)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial s_{12}} \right)_{T,V}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial s_{12}} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial s_{12}} \right)_{T,V} + T \left( \frac{\partial S}{\partial s_{12}} \right)_{T,V}$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial s_{12}} \right)_{T,V} = \sigma_{12} - T \left( \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial T} \right)_V$$

$$dU_{pow}(V, T=const) = W_{el,pow} + Q_{el,pow}$$

## Równanie nadmiaru Gibbsa

3.6.5

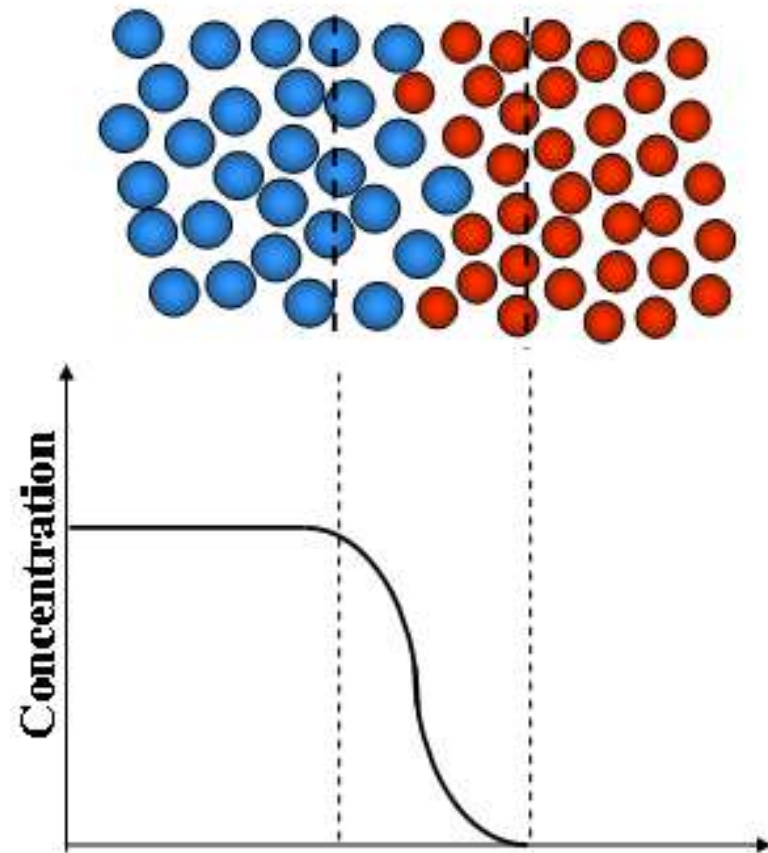
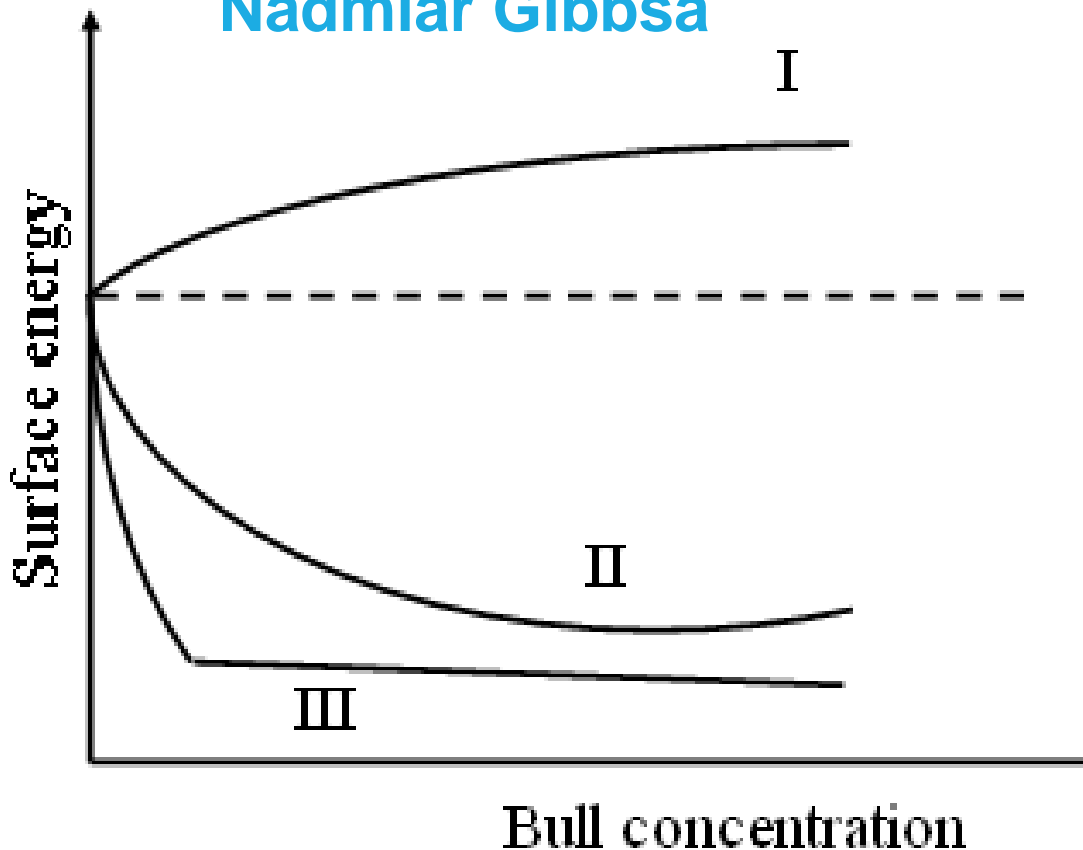
$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{a_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right)_{T,p}$$

fundamentalne dla chemii fizycznej  
zjawisk powierzchniowych  
***równanie adsorpcji Gibbsa.***

### Wnioski:

- Jeśli substancja rozpuszczona obniża napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika, to cząsteczki jej gromadzą się na swobodnej powierzchni roztworu
- Jeśli natomiast cząsteczki substancji podwyższają napięcie powierzchniowe „uciekają” z powierzchni do wnętrza cieczy
- Równanie Gibbsa wyjaśnia też, dlaczego efekt obniżania napięcia powierzchniowego jest zawsze znacznie większy, niż efekt przeciwny. Substancje powierzchniowo czynne adsorbując się na powierzchni cieczy modyfikują ją w stopniu znacznie większym, niż czynią to związki zwiększające napięcie powierzchniowe

# Nadmiar Gibbsa



**Linia przerywana** odpowiada czystemu rozpuszczalnikowi

**Lina I** – krzywa opisująca zachowanie się liofilowych substancji. Np. Sole w roztworze wodnym, których adsorpcja jest ujemna na granicy woda-powietrze.

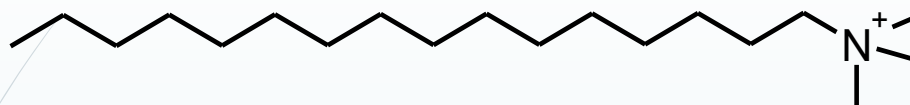
**Lina II** – zachowanie się substancji liofobowych w stosunku do warstwy objętościowej.

**Lina III** – związki powierzchniowo czynne – o wysokiej aktywności powierzchniowej

## Co to są związki powierzchniowo czynne?

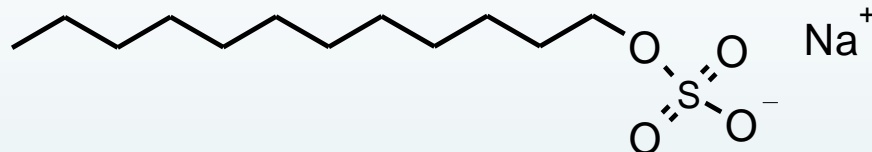
3.6.7

**Jonowe**



$\text{Br}^-$

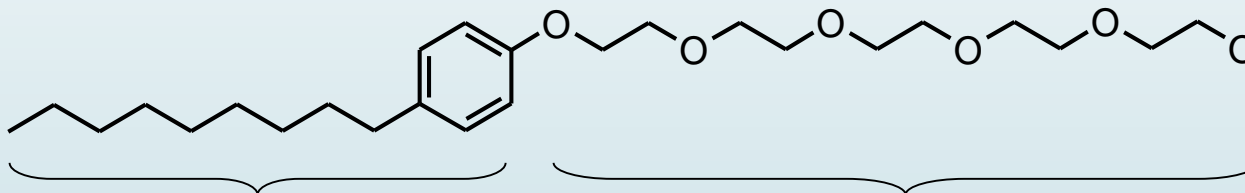
kationowe



$\text{Na}^+$

anionowe

**Niejonowe**



Część hydrofobowa

Część hydrofilowa

**Środki piorące, mydła**

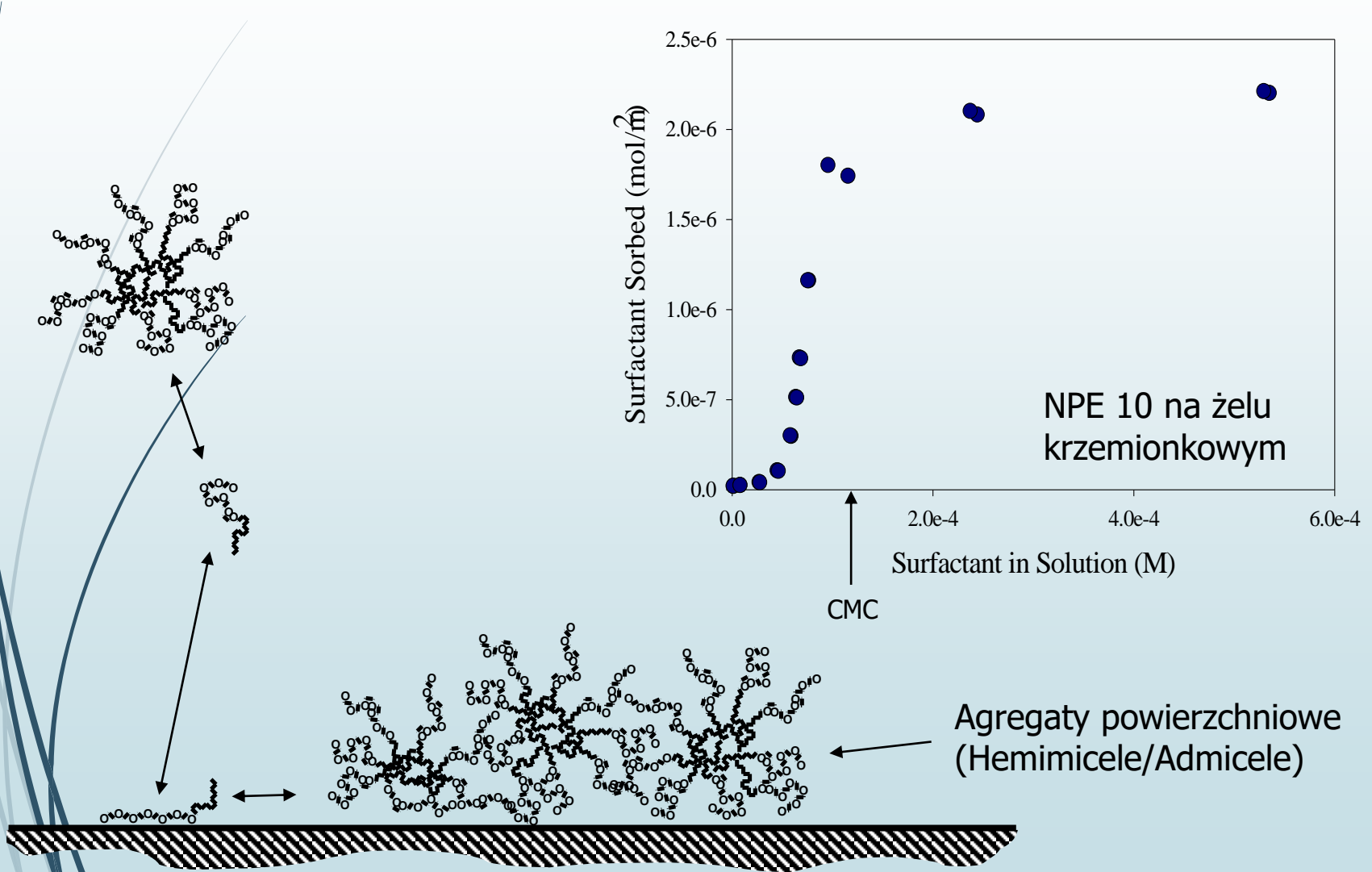
**Leki**

**Piany**

**Flotacja**

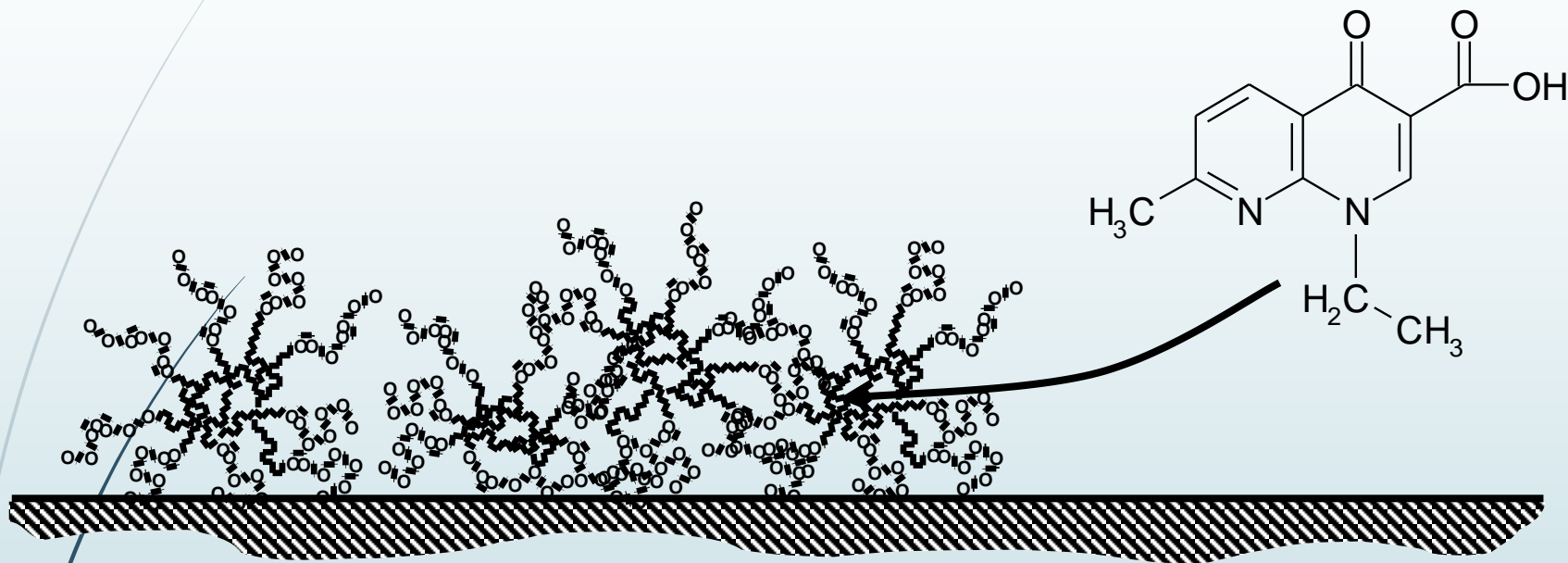


### Adsorpcja na powierzchniach stałych



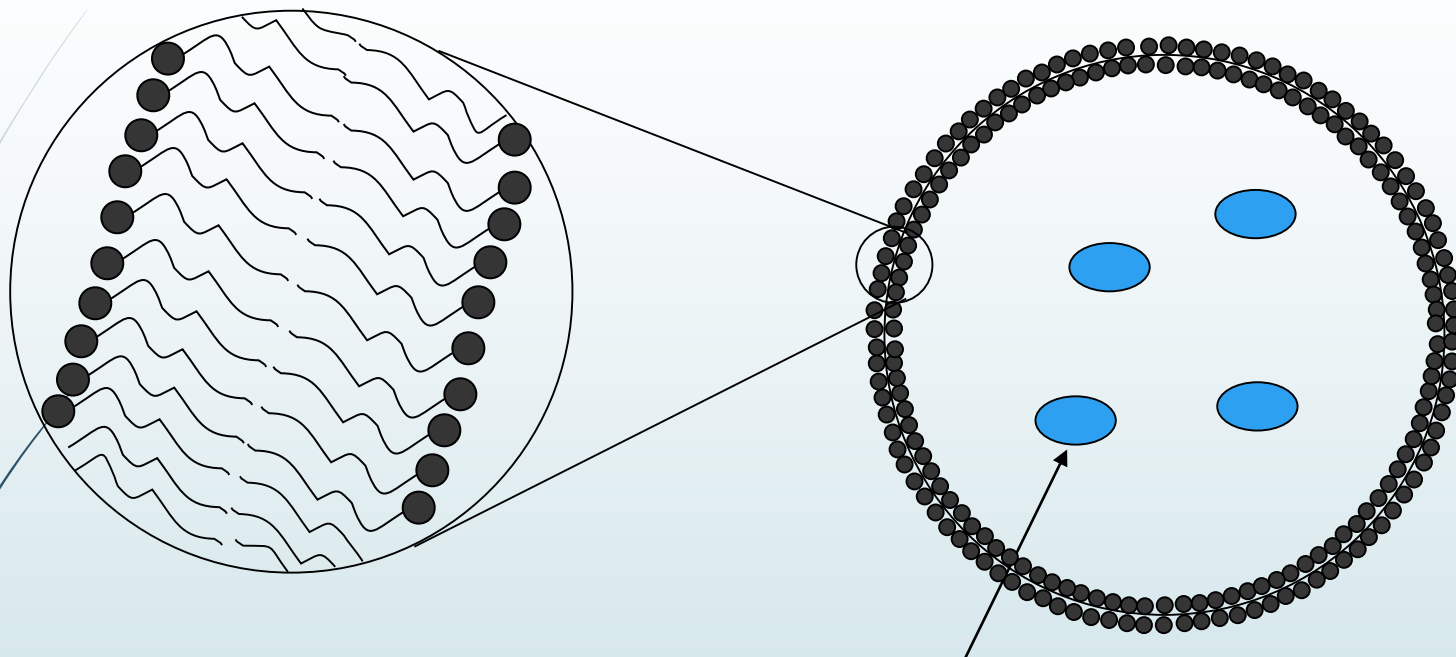


### Rozpuszczalność w warstwach powierzchniowych



Umożliwia rozpuszczanie związków chemicznych w warstwie powierzchniowej przy znacznie mniejszym stężeniu związków powierzchniowo czynnych. Zjawiskom to wywołuje zmianę zdolności transportowych poprzez wzrost powinowactwa do powierzchni stałej.

### Powstawanie warstw podwójnych

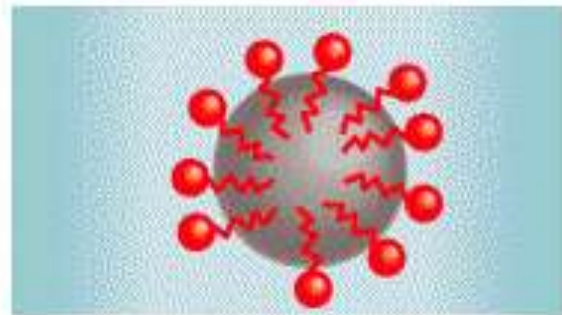
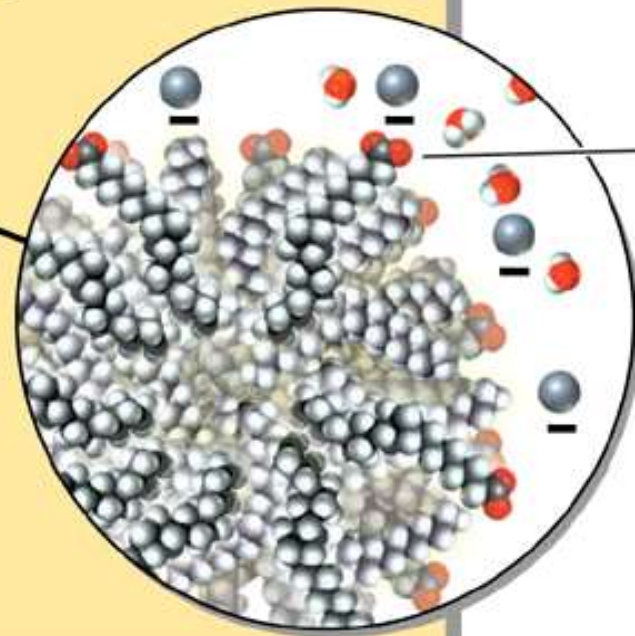
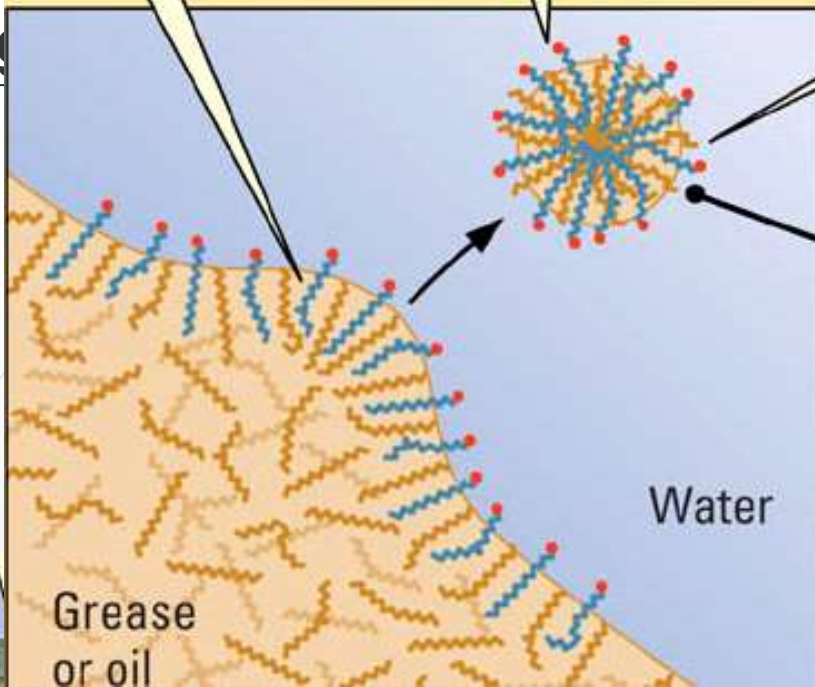


Rozpuszczalne w wodzie związki chemiczne (np. farmaceutyki)

**Tworzone są przez nierozpuszczalne w wodzie związki powierzchniowo czynne.  
Umożliwiają transport środków polarnych lub niepolarnych przez otoczenie o odmiennym charakterze fizyko-chemicznym.**

# Równowaga

3.6. 11

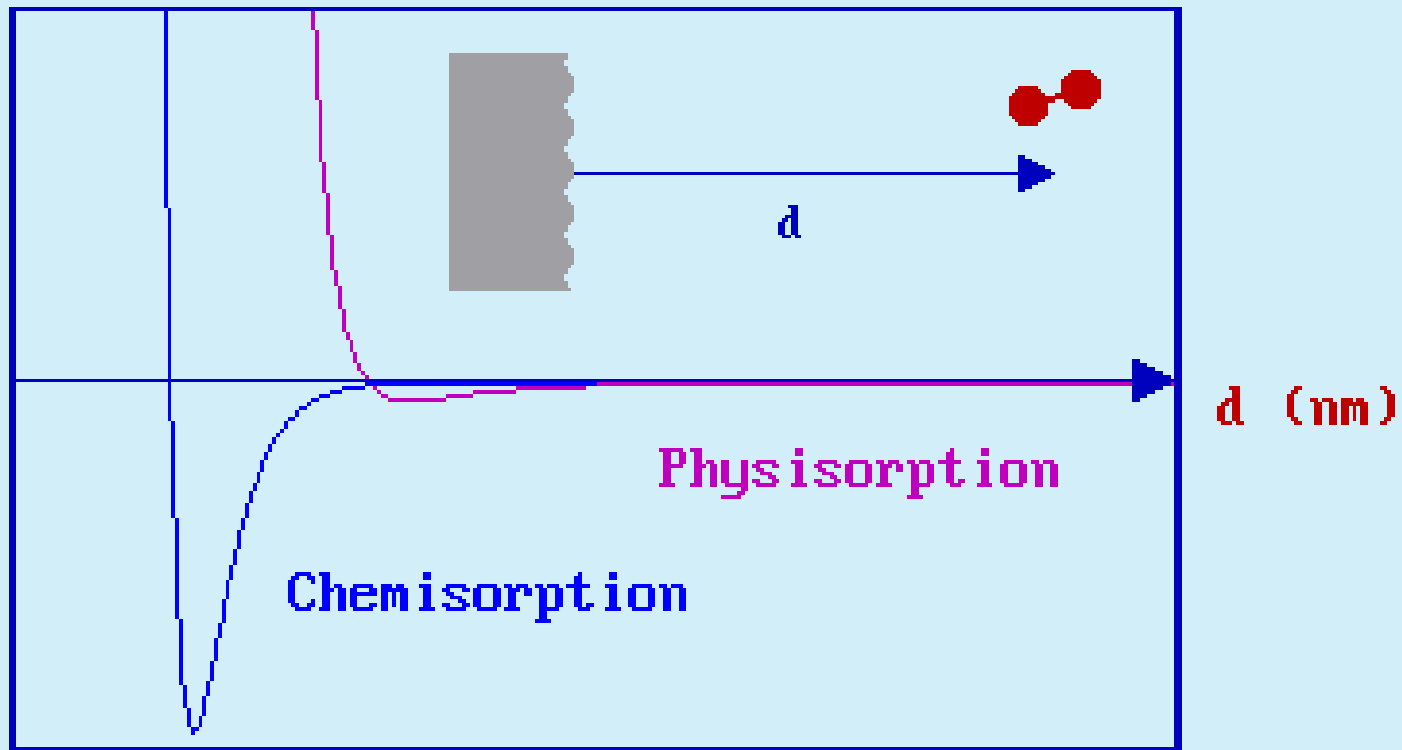


### Zjawisko sorpcji

<b>Adsorpcja fizyczna</b>	<b>Chemisorpcja</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Ciepło adsorpcji jest mniejsze niż ok. 10 kcal/mol.</li><li>• Adsorpcja zachodzi praktycznie tylko w temperaturze niższej od temperatury wrzenia adsorbentu.</li><li>• Względny przyrost ilości zaabsorbowanego gazu zwiększa się z każdym kolejnym przyrostem jego ciśnienia względnego.</li><li>• Wielkość adsorpcji zależy raczej od adsorbentu niż od adsorbentu.</li><li>• Proces adsorpcji nie jest związany z uchwytą pomiarowo energią aktywacji.</li><li>• Adsorpcja jest wielowarstwowa.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ciepło sorpcji większe niż 20 kcal/mol.</li><li>• Adsorpcja może zachodzić w wysokiej temperaturze.</li><li>• Względny przyrost ilości zaadsorbowanego gazu zmniejsza się z każdym kolejnym przyrostem jego ciśnienia względnego.</li><li>• Wielkość adsorpcji jest charakterystyczna zarówno dla adsorbentu, jak i dla adsorbentu.</li><li>• Proces adsorpcji może być związany z energią aktywacji.</li><li>• Adsorpcja jest jednowarstwowa.</li></ul>



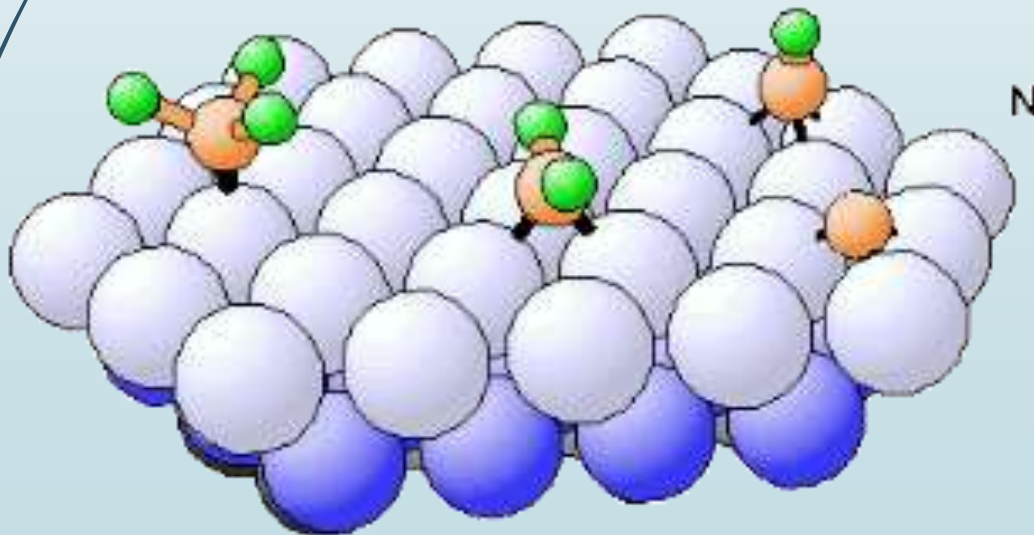
$E(d)$



$\text{NH}_3$

$\text{NH}_2$

$\text{NH}$



Adsorptyw  
+  
Adsorbat  
+  
Adsorbent

# Izoterma adsorpcji Langmuira

3.6. 14

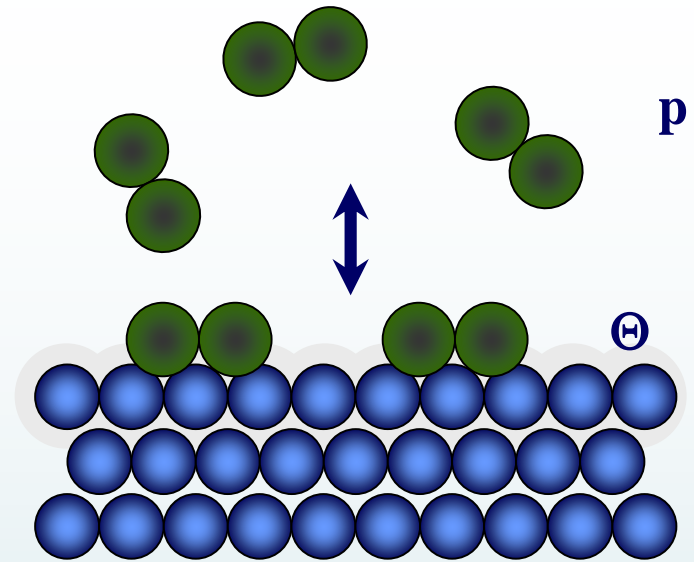
Model adsorpcji prowadzącej do wytworzenia warstwy monomolekularnej podał Langmuir. Założył on, że na powierzchni adsorbentu istnieje określona liczba jednakowych centrów adsorpcji, z których każde zdolne jest do zaadsorbowania tylko jednej cząsteczki adsorbentu. Stan maksymalnej adsorpcji odpowiada obsadzeniu wszystkich centrów, tj. wytworzeniu na powierzchni adsorbentu monomolekularnej warstwy adsorbentu.

Stopień obsadzenia (pokrycia) powierzchni:

$$\theta = \frac{n}{n_m} \quad 0 \leq \theta \leq 1$$

$$k(1 - \theta)p = k'\theta$$

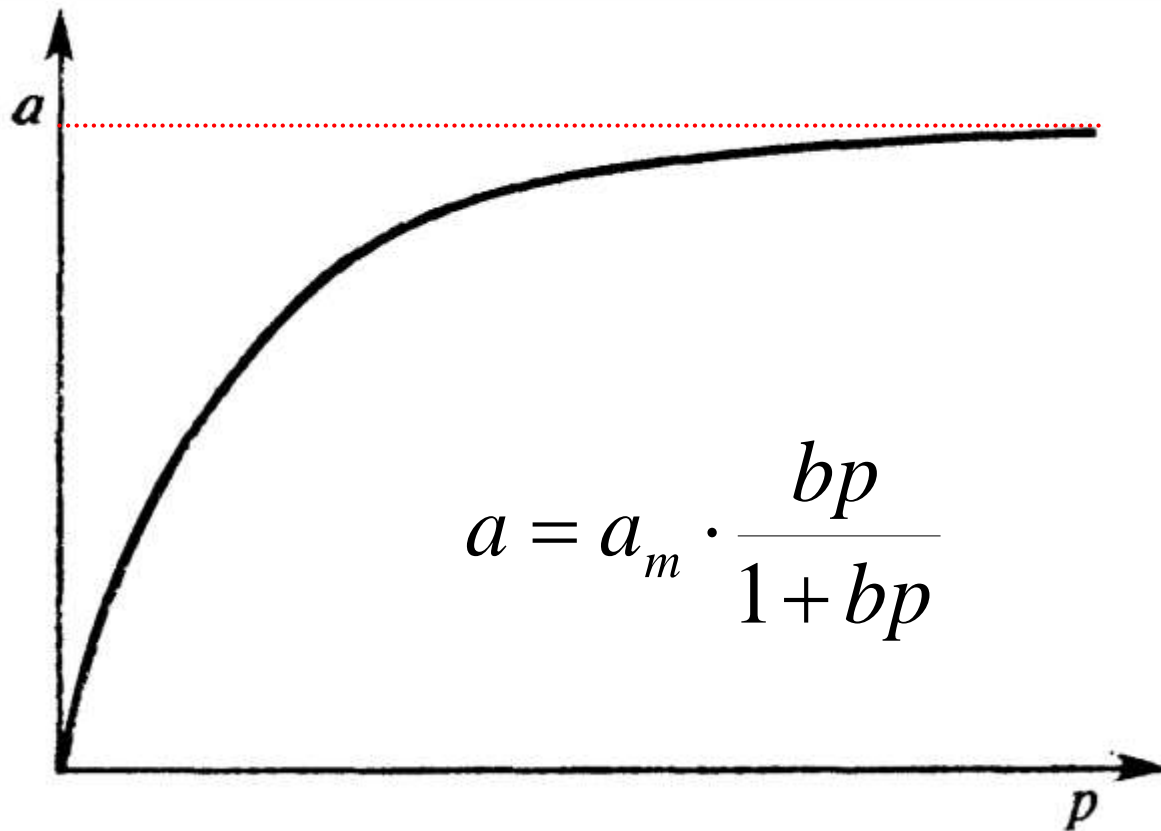
$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$



$$r_{ads} = k(1 - \theta)p$$

$$r_{des} = k'\theta$$

gdzie  $b = k/k'$  zwane jest współczynnikiem adsorpcji,



$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{bp}{1 + bp}$$

W granicy niskich ciśnień:

$$\theta \rightarrow b \cdot p$$

W granicy wysokich ciśnień:

$$\theta \rightarrow 1$$

Linearyzacja umożliwia wyznaczenie parametrów równania:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} p$$

krzywa:  $p/a = f(p)$

nachylenie prostej:  $1/a_m$

przecięcie osi pionowej:  $1/(k \cdot a_m)$

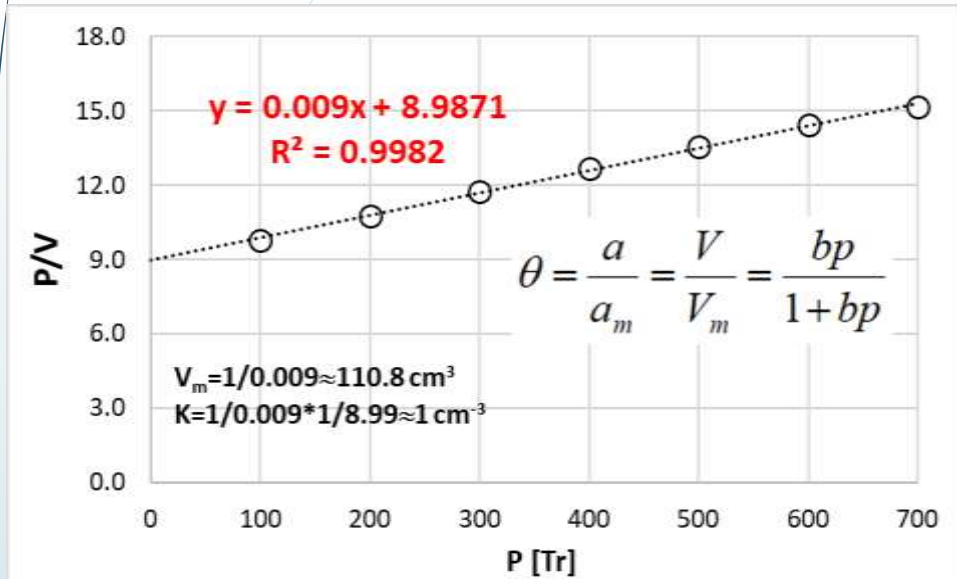


## Przykład 28.1 Zastosowanie izotermy Langmuira

3.6. 16

Pomiary adsorpcji CO na węglu aktywnym w  $T=273\text{K}$  zebrano w poniższej tabeli. Oblicz wartości paramentów równania Langmuira.

P [Tr]	V [cm <sup>3</sup> ]	P/V
100	10.2	9.80
200	18.6	10.75
300	25.5	11.76
400	31.5	12.70
500	36.9	13.55
600	41.6	14.42
700	46.1	15.18



$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{1}{V_m} p$$

$$V = a \cdot S$$

$$V_m = a_m \cdot S$$

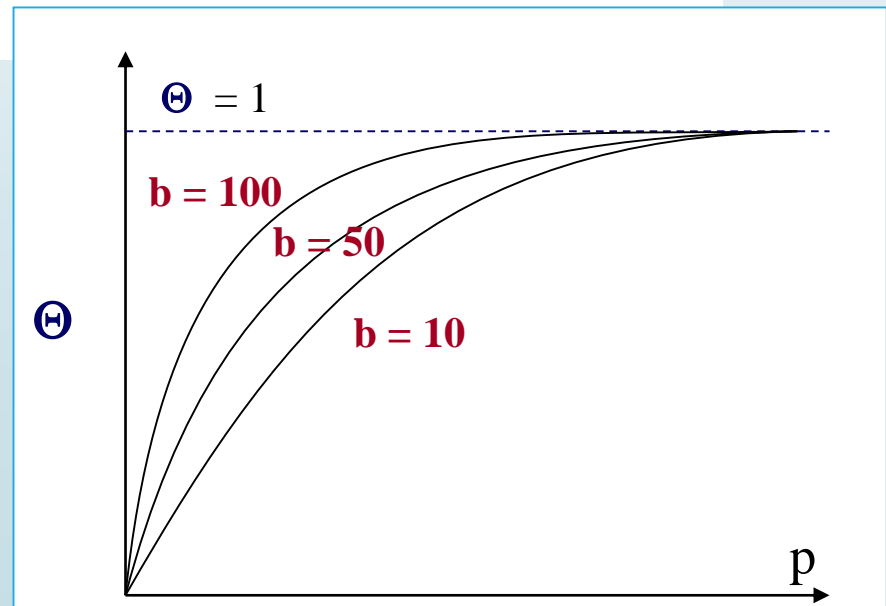
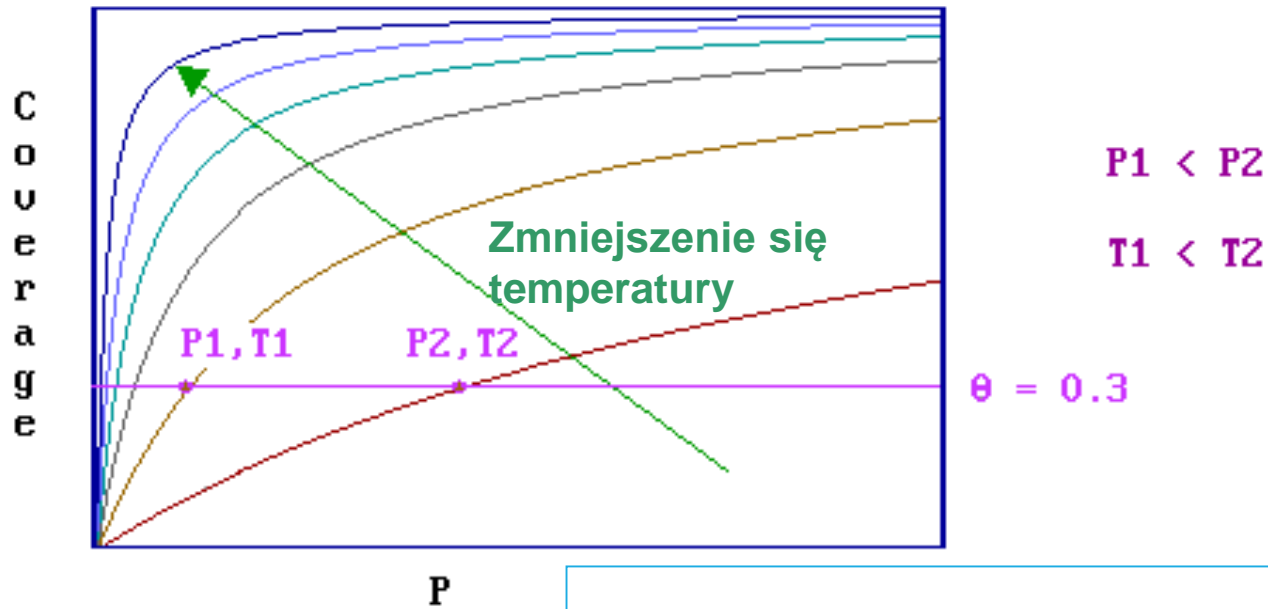
Dysponując dwoma pomiarami można wyznaczyć przybliżoną wartość  $V_m$ :

$$\frac{p_2}{V_2} - \frac{p_1}{V_1} = \frac{1}{V_m} (p_2 - p_1)$$

$$V_m = (p_2 - p_1) / \left( \frac{p_2}{V_2} - \frac{p_1}{V_1} \right)$$

## Wpływ czynników na izotermę adsorpcji Langmuira

3.6. 17

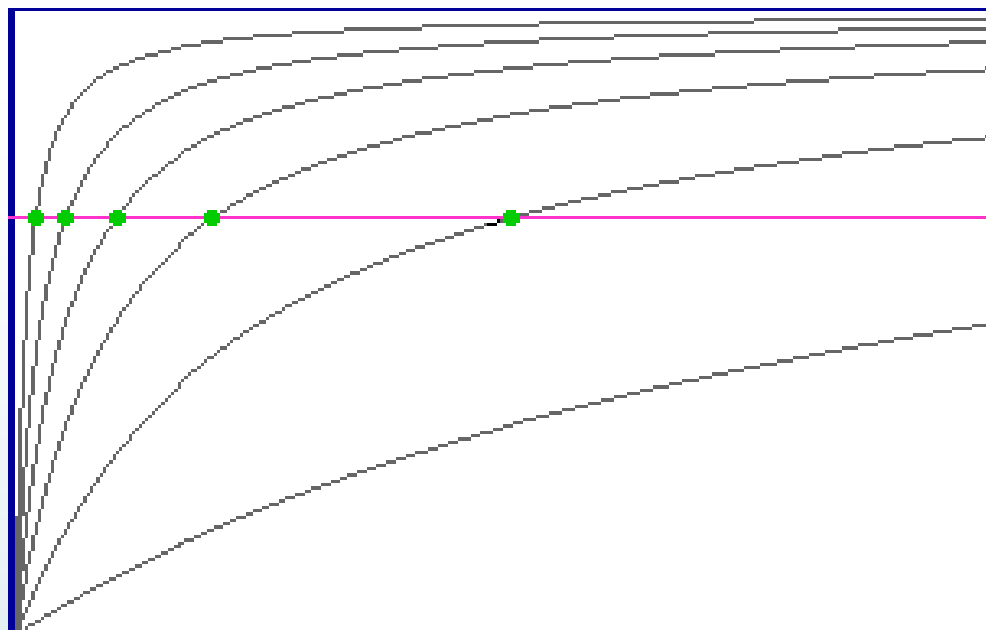


3.6. 18

## Entalpia adsorpcji

Wyznaczając szereg izoterm w różnych temperaturach można obliczyć izobaryczne ciepło procesu adsorpcji.

C  
O  
V  
E  
R  
A  
G  
E

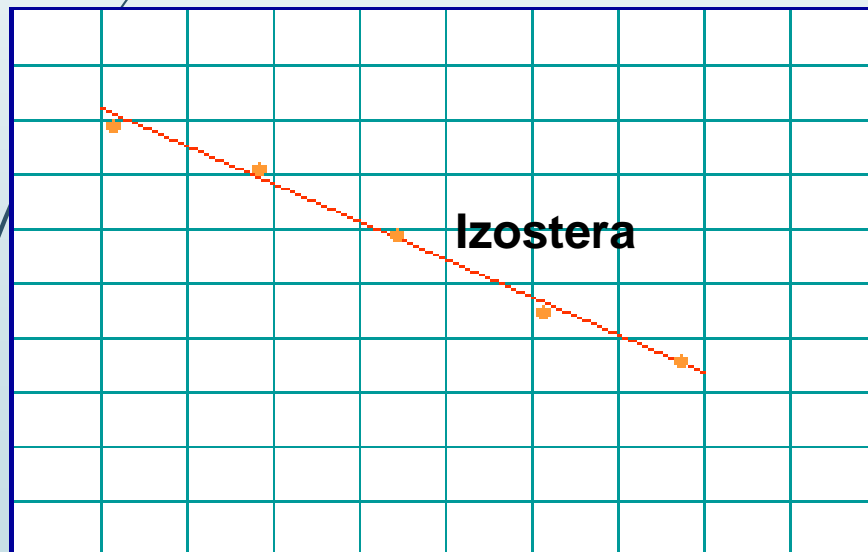


Pressure

Równanie Clausiusa-Clapeyrona

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial 1/T} \right)_{\text{const } \theta} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R}$$

$\ln P$



$1 / T$

## Przykład 28.2 Wyznaczanie izosterycznej entalpii adsorpcji

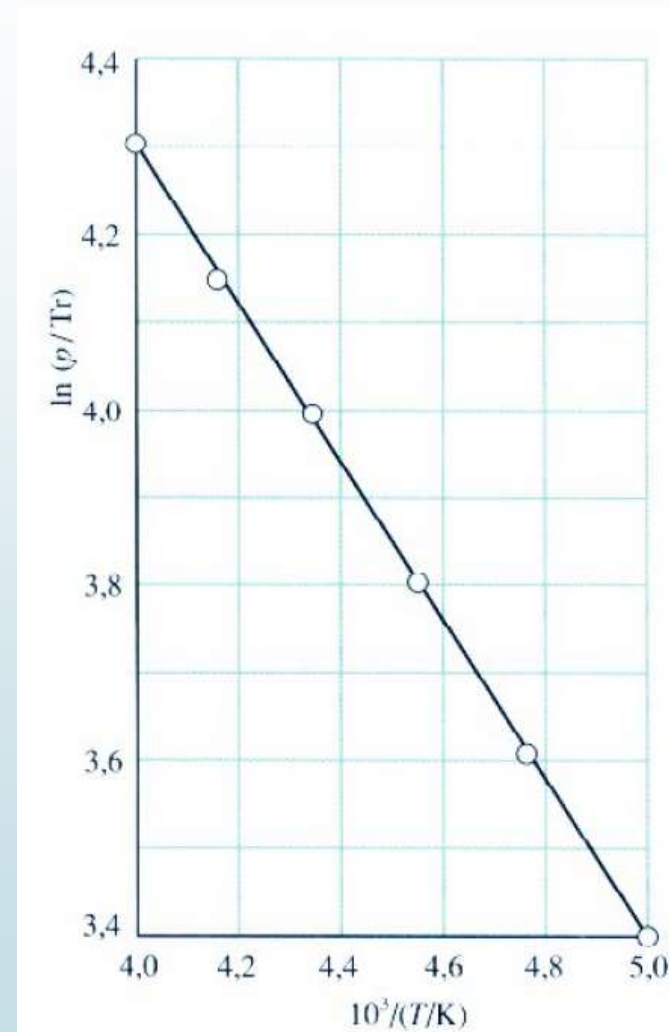
$$Kp = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

$$\ln K + \ln p = \text{const}$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\theta} = - \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = - \frac{\Delta_{\text{ad}} H^{\ominus}}{RT^2}$$

$$d(1/T)/dT = -1/T^2$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_{\theta} = \frac{\Delta_{\text{ad}} H^{\ominus}}{R}$$

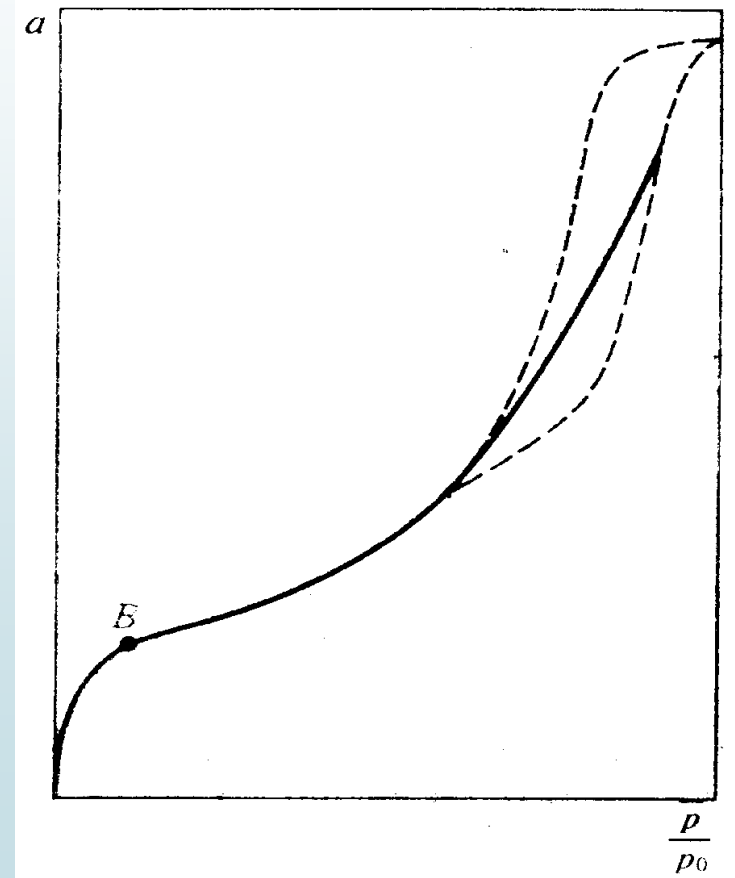


### Adsorpcja wielowarstwowa - Izoterma BET

(S. Brunauer, P. H. Emmett i E. J. Teller (1938))

$$a = \frac{a_m C(p/p_0)}{(1 - p/p_0)[1 + (C - 1)(p/p_0)]}$$

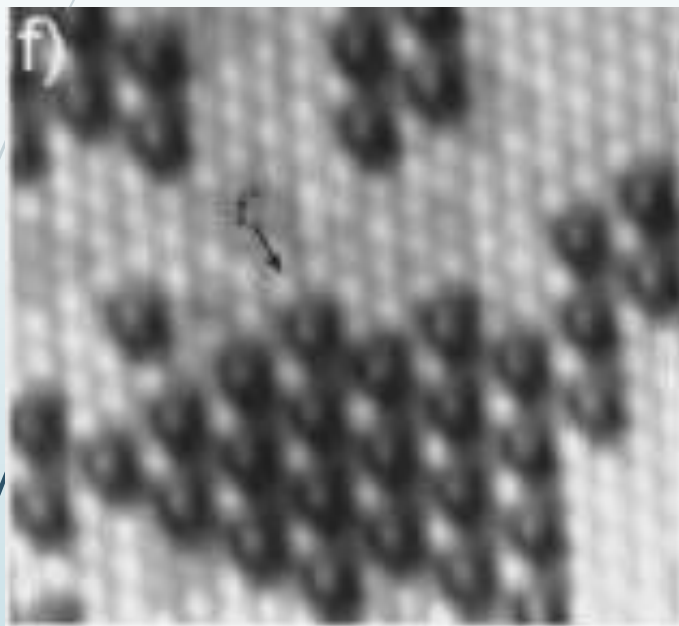
Izoterma adsorpcji BET (linia ciągła)  
i efekt kondensacji kapilarnej w po-  
rach adsorbentu (linie przerywane)



## 3.6. 21

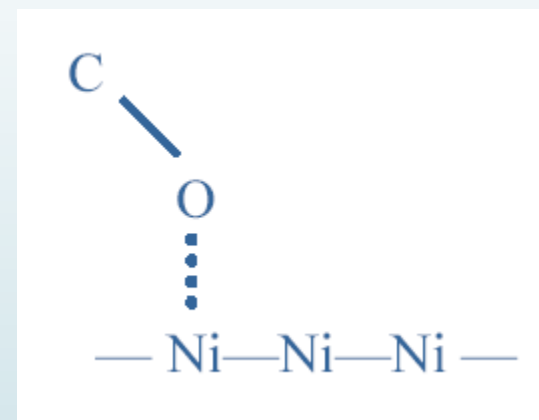
### Przykłady sorpcji

#### Wyspy tlenu zaadsorbowanego na powierzchni Pt

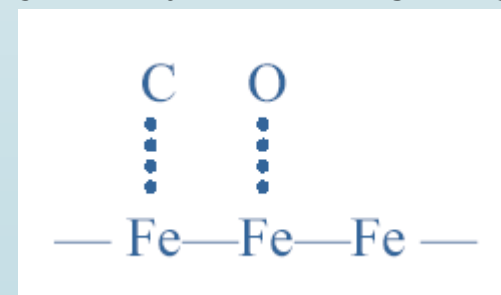


*J. Chem. Phys.* 107(16), 6443, 1997

#### Sorpcja molekularna:



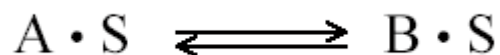
#### Sorpcja połączona z dysocjacją



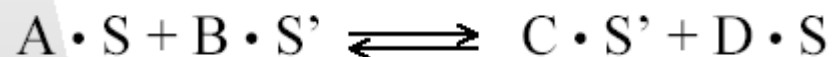
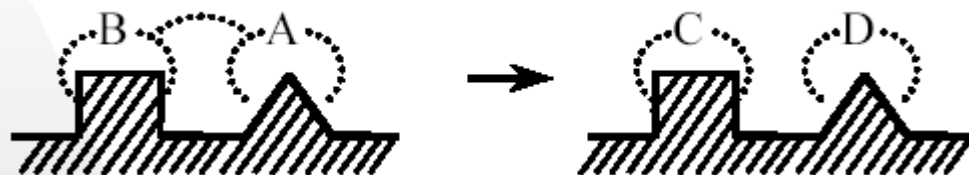
# Równowagi w układach termodynamicznych

## Przykłady reakcji na powierzchni

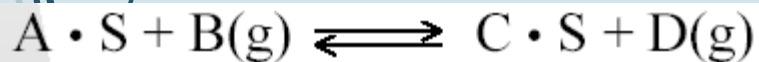
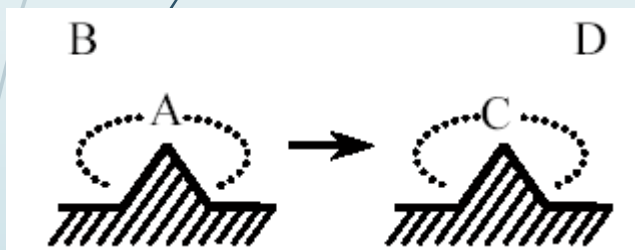
3



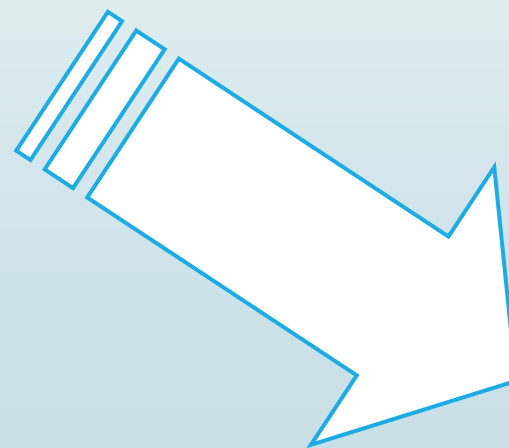
$$r_S = k_S \left( C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right)$$



$$r_S = k_S \left( C_{A \cdot S} C_{B \cdot S'} - \frac{C_{C \cdot S'} C_{D \cdot S}}{K_S} \right)$$



$$r_S = k_S \left( C_{A \cdot S} P_B - \frac{C_{C \cdot S} P_D}{K_S} \right)$$



**KATALIZA**



## Zjawiska przylegania

3.6. 23

**Kohezja** – oddziaływania wewnątrz objętości substancji; pomiędzy cząsteczkami tego samego typu; powodowane np. przez wiązania wodorowe (woda);

**Napięcie powierzchniowe** – miara sił kohezji na granicy z powietrzem umożliwia np. pływanie ciał, chodzenie po wodzie owadów, powstawanie fal, utrzymywanie kształtu kulistego kropeł itp. maleje wraz ze wzrostem zanieczyszczeń, (środki powierzchniowo czynne)

**Adhezja** – międzycząsteczkowe oddziaływania pomiędzy cząsteczkami różnych substancji.

**Właściwości kapilarne (włoskowatość)** – zwilżanie powierzchni z uwagi na większą adhezję w stosunku do kohezji.

Umożliwia m.in.

