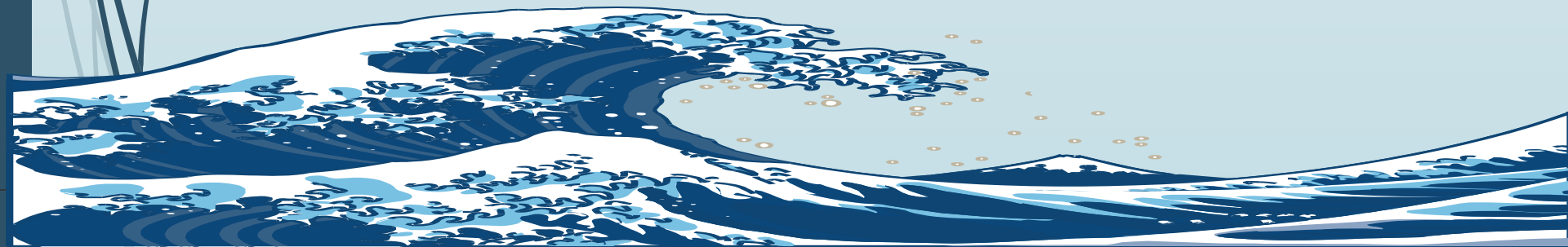


Termodynamika zjawisk powierzchniowych

- 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

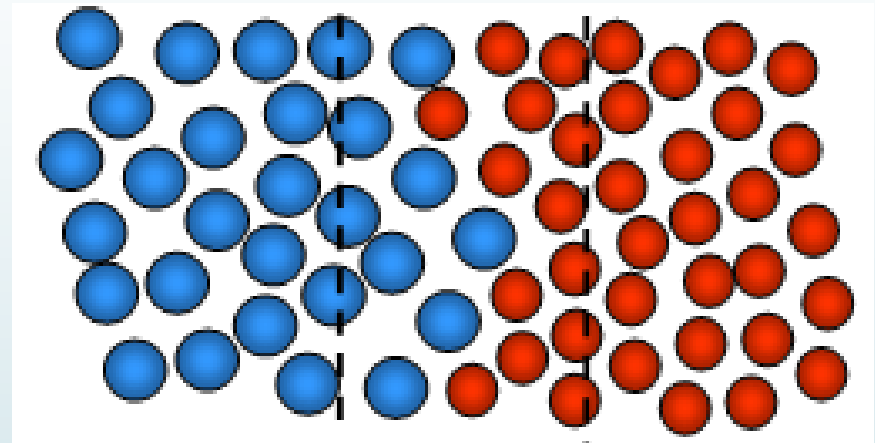
Interfejsy:

gaz – ciało stałe

gaz – ciecz

ciecz – ciecz

ciecz – ciało stałe



Bodziec termodynamiczny wprowadza gradient stężenia w obszarze międzyfazowym.

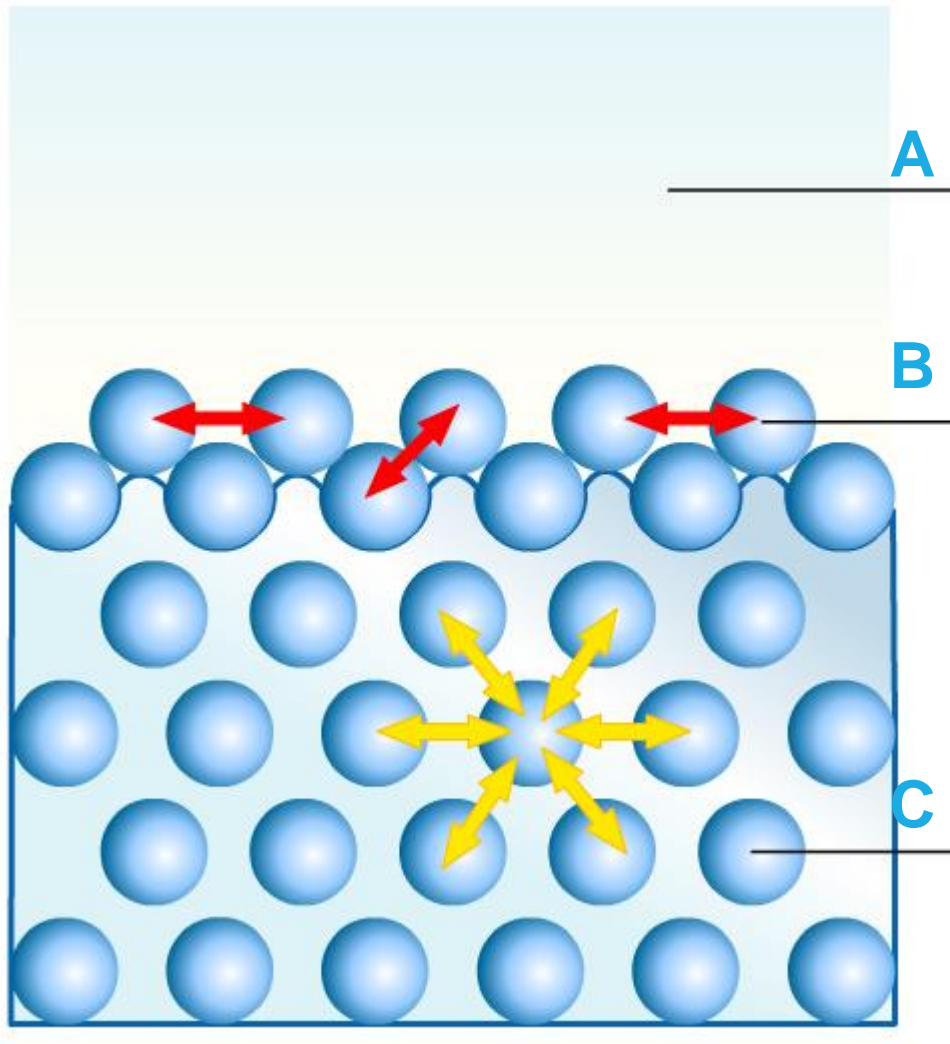
Skutki:

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

ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE

3.6.3

Termodynamika jednorodnej fazy powierzchniowej



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

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: $\left(\frac{\partial U}{\partial s_{12}}\right)_{T,V}$ właściwa entropia granicy faz (powierzchni) $\left(\frac{\partial S}{\partial s_{12}}\right)_{T,V}$

$$U = F + TS$$

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

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

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

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

Równanie nadmiaru Gibbsa

3.6.5

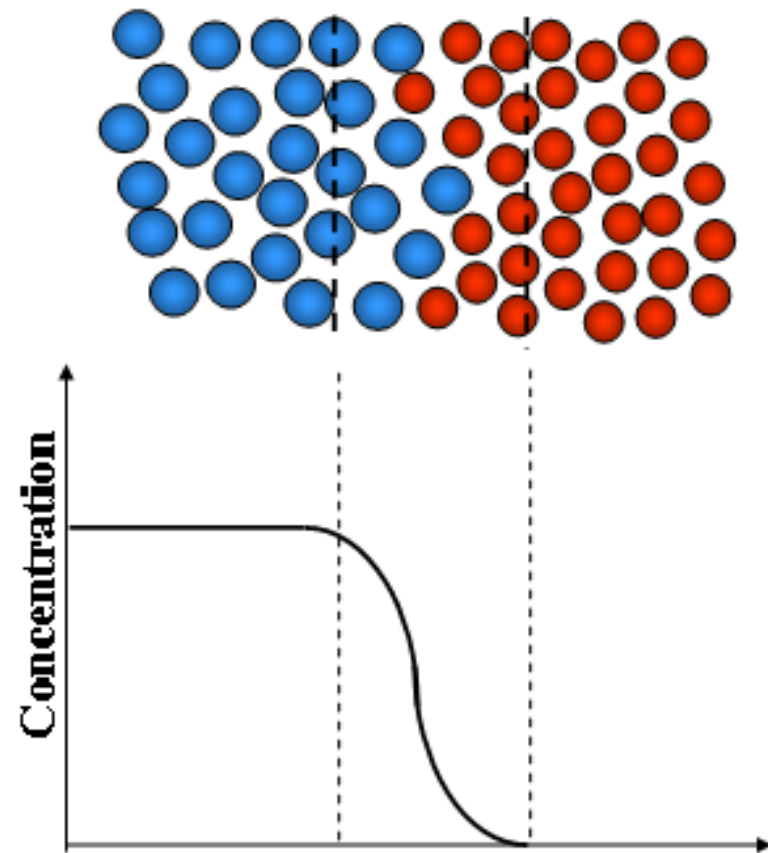
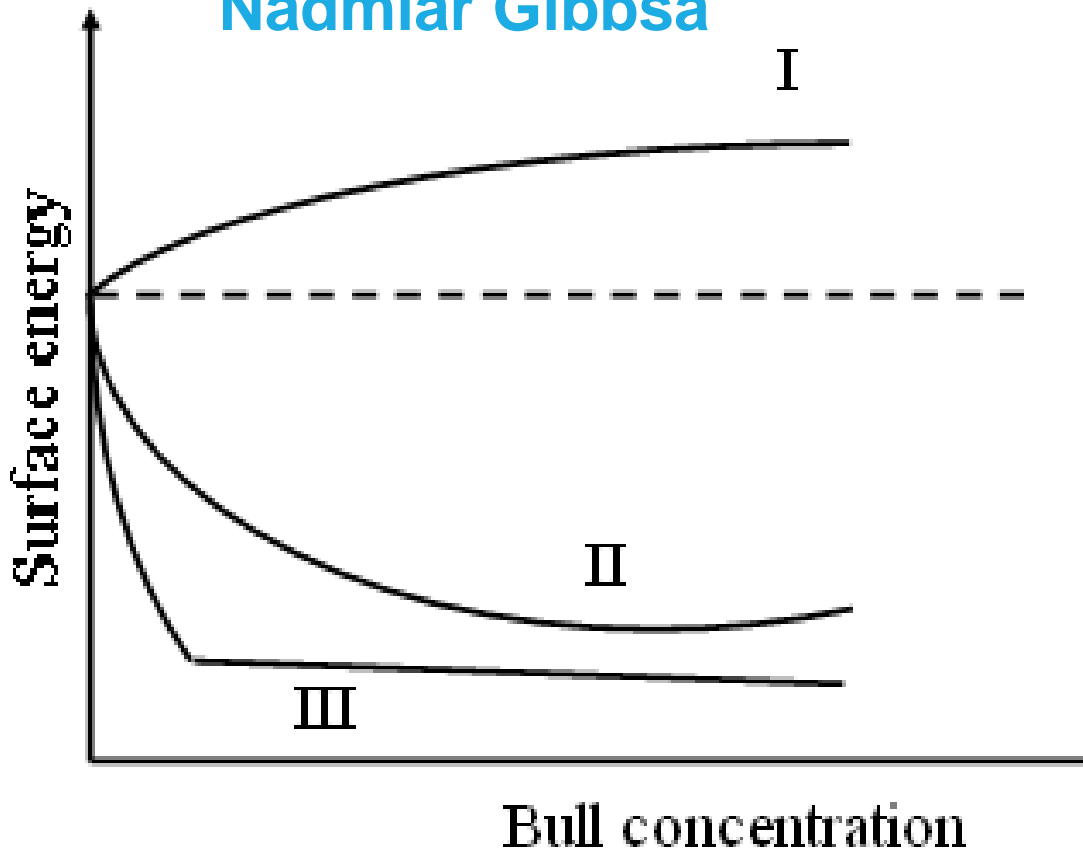
$$\Gamma_2^{(1)} = - \frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right)_{T,p}$$

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.

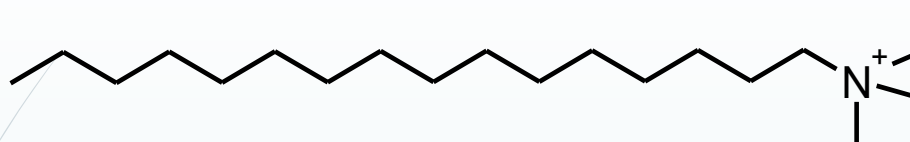
Lina II – zachowanie się substancji liofobowych w stosunku do warstwy objętościowej.

Lina III – związki powierzchniowo czynne – o wysokiej aktywności powierzchniowej

Co to są związki powierzchniowo czynne?

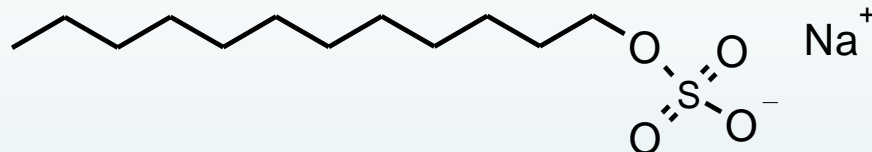
3.6.7

Jonowe



Br^-

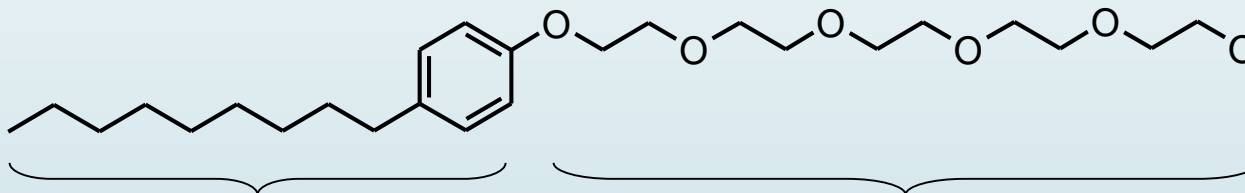
kationowe



Na^+

anionowe

Niejonowe



Część hydrofobowa

Część hydrofilowa

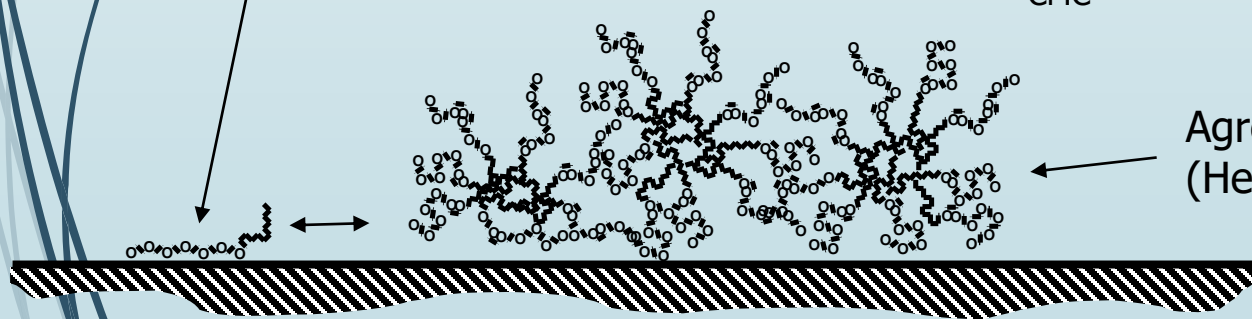
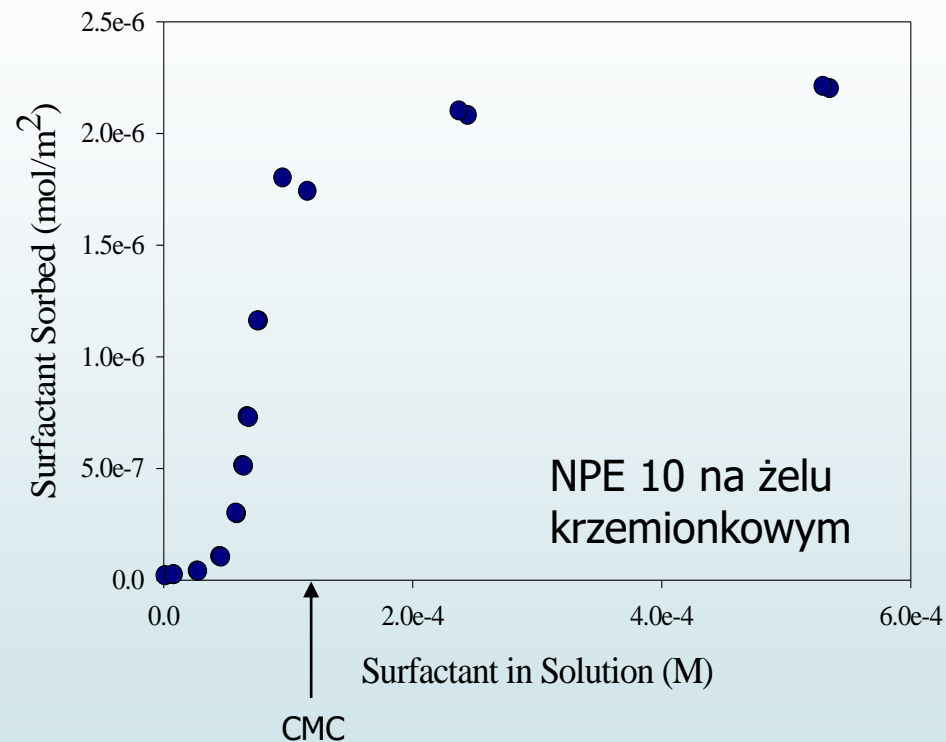
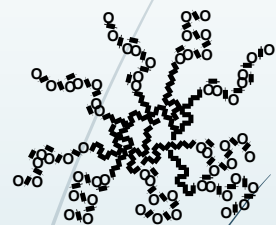
Środki piorące, mydła

Leki

Piany

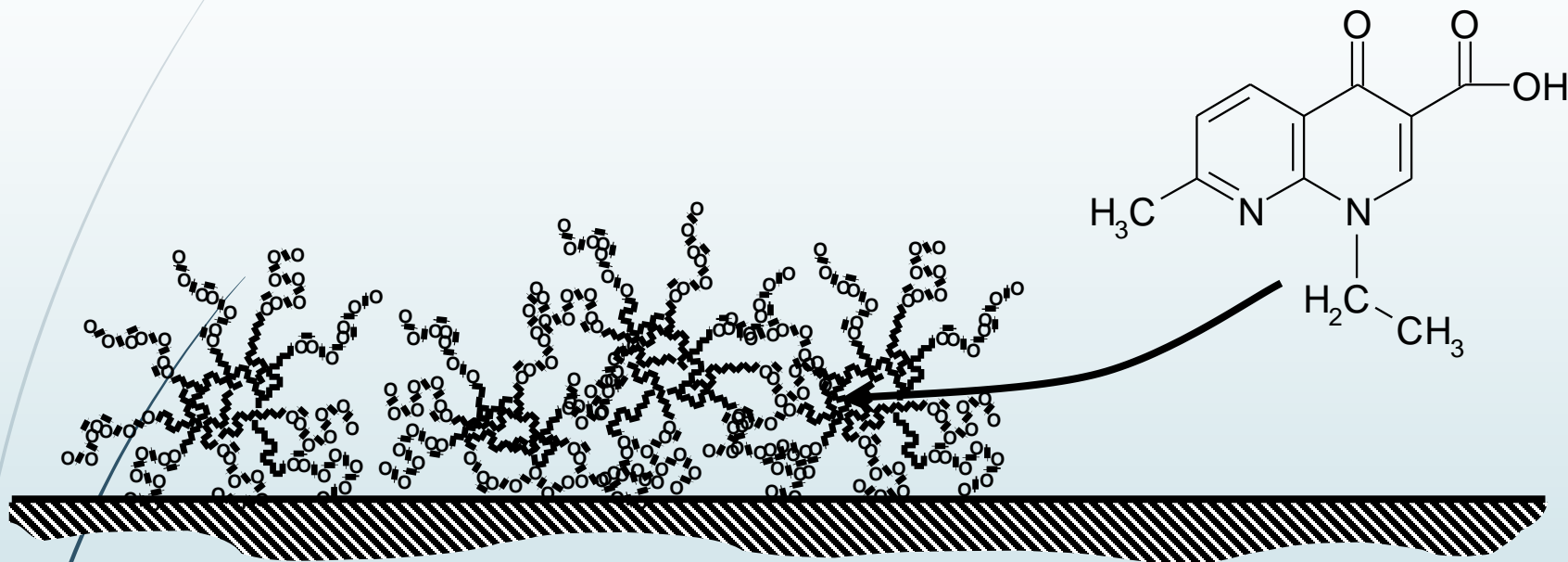
Flotacja

Adsorpcja na powierzchniach stałych



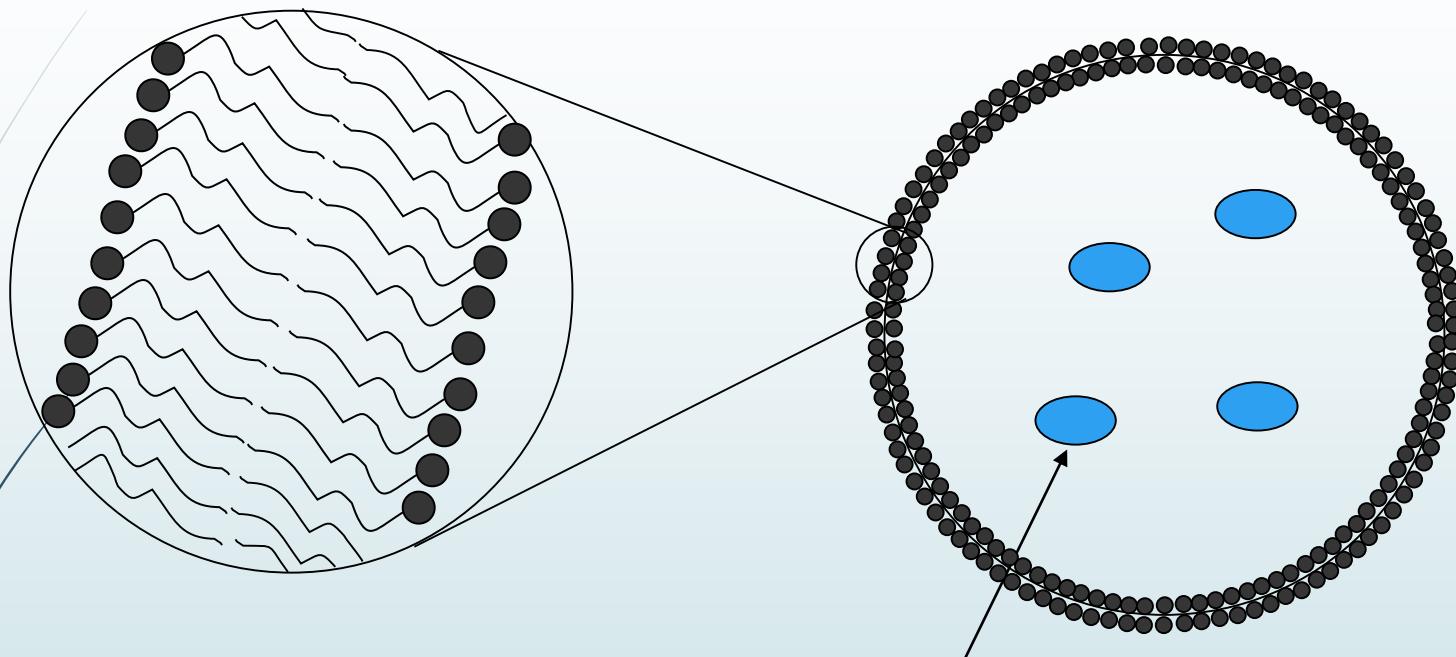
Agregaty powierzchniowe (Hemimicelle/Admicelle)

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.

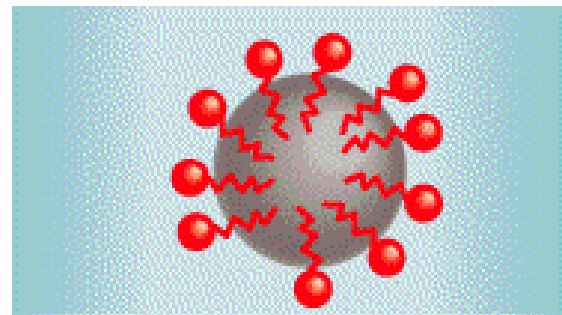
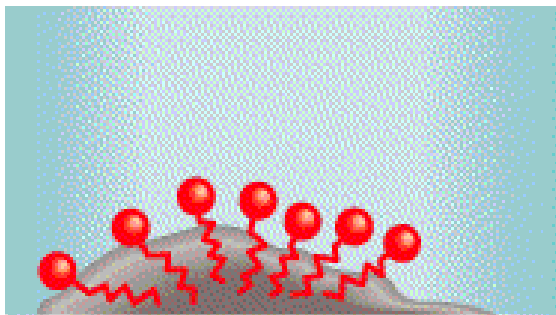
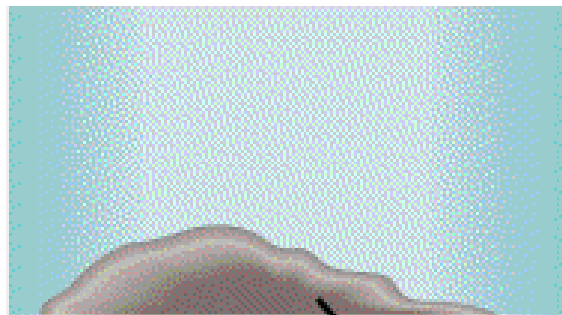
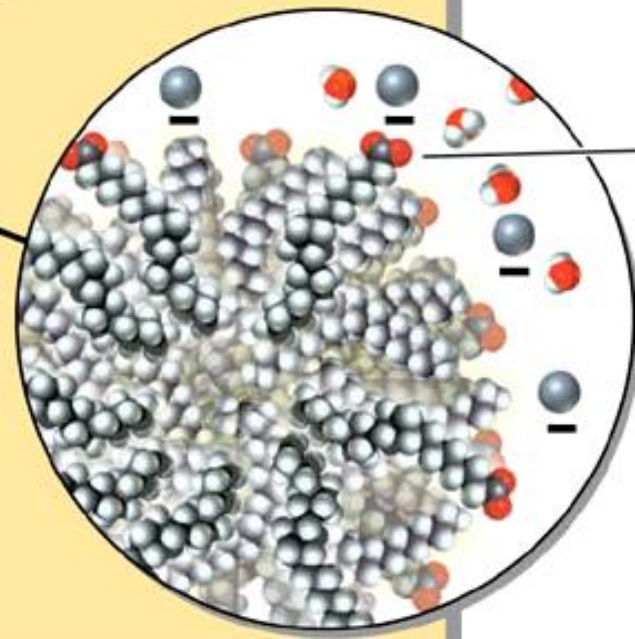
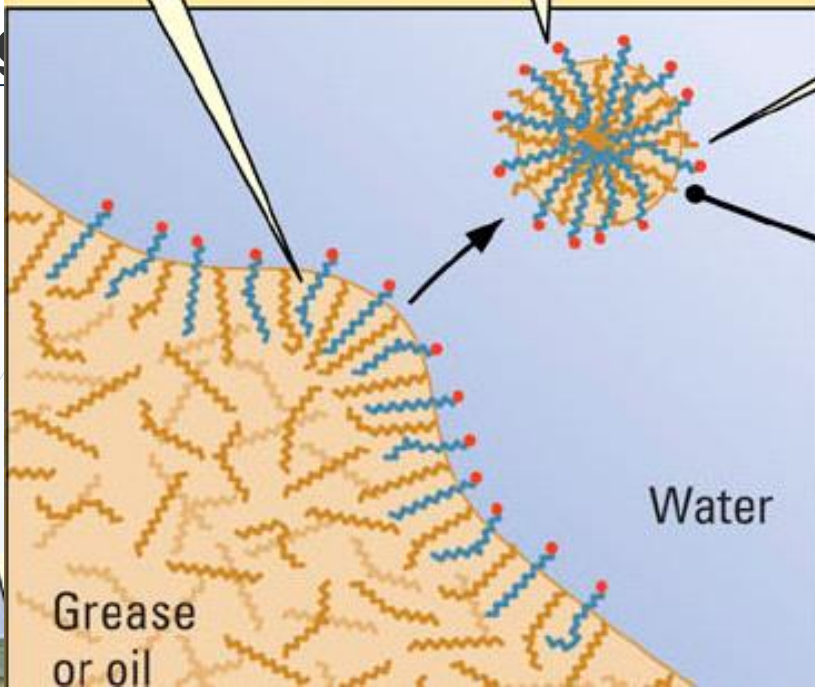
Powstawanie warstw podwójnych



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.**

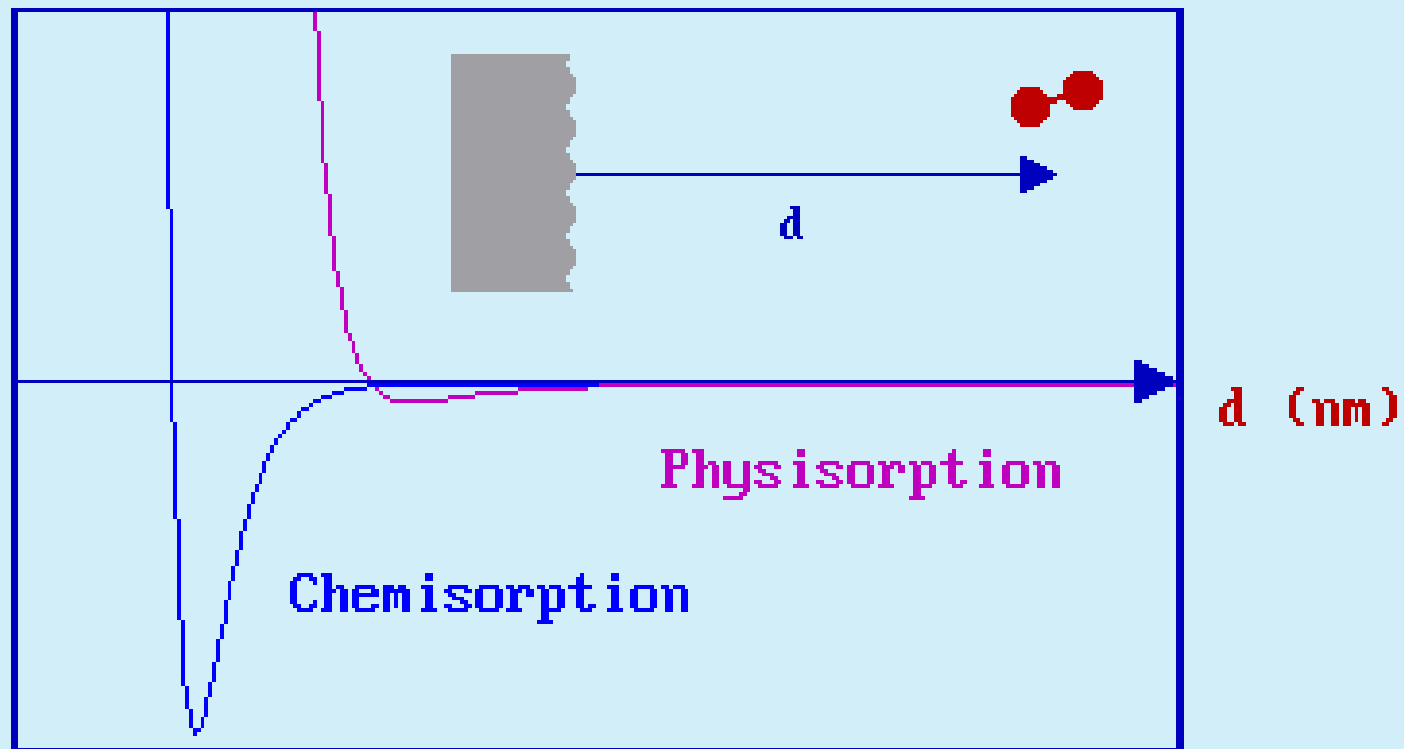
3.6. 11



Zjawisko sorpcji

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

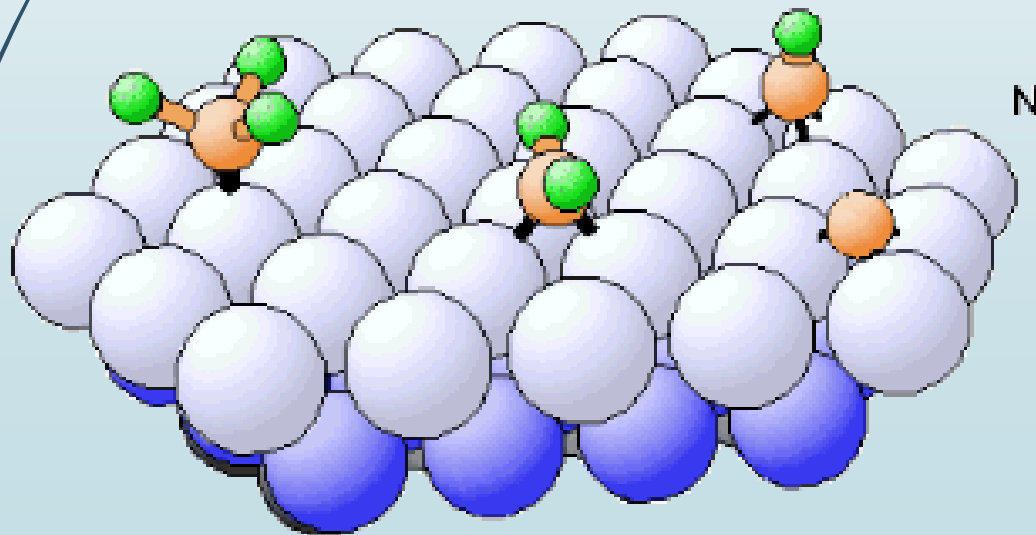
$E(d)$



NH_3

NH_2

NH



Adsorptyw
+
Adsorbat
+
Adsorbent

Izoterma adsorpcji Langmuira

3.6. 14

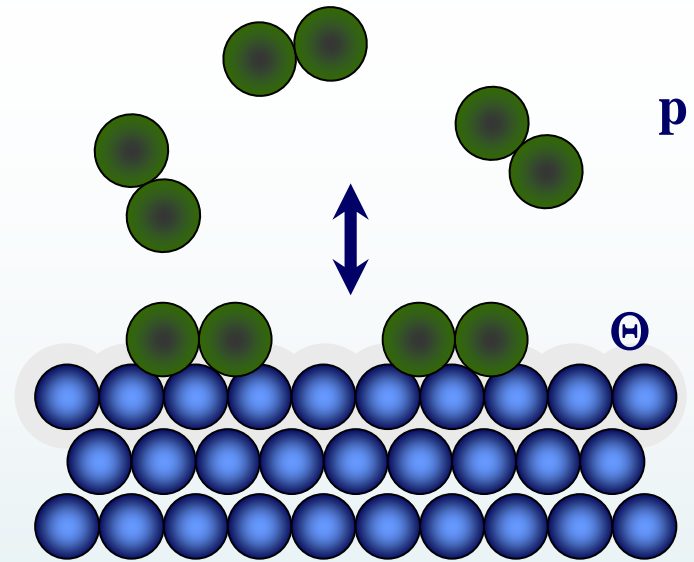
Model adsorpcji prowadzącej do wytworzenia warstwy monomolekularnej podał Langmuir. Założył on, że na powierzchni adsorbentu istnieje określona liczba jednakowych centrów adsorpcji, z których każde zdolne jest do zaadsorbowania tylko jednej cząsteczki adsorbatu. Stan maksymalnej adsorpcji odpowiada obsadzeniu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

Stopień obsadzenia (pokrycia) powierzchni:

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

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

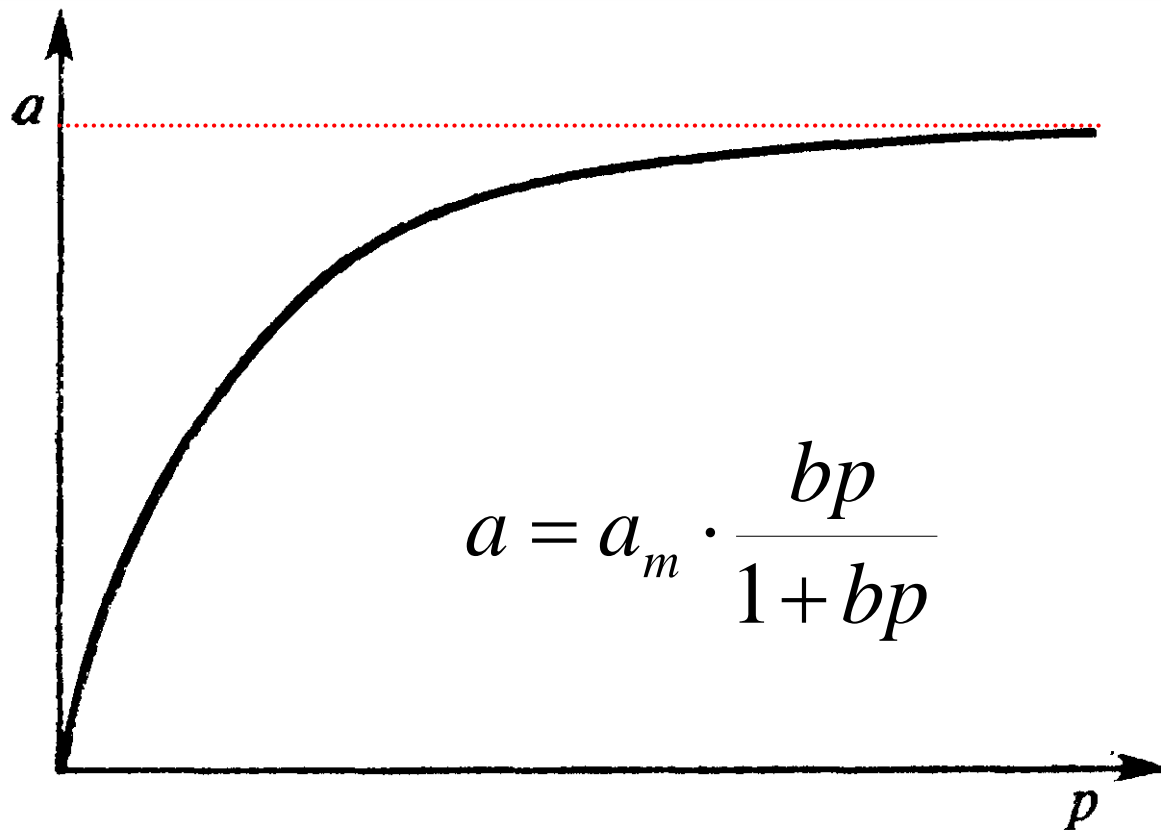
$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$



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

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

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: $1/a_m$

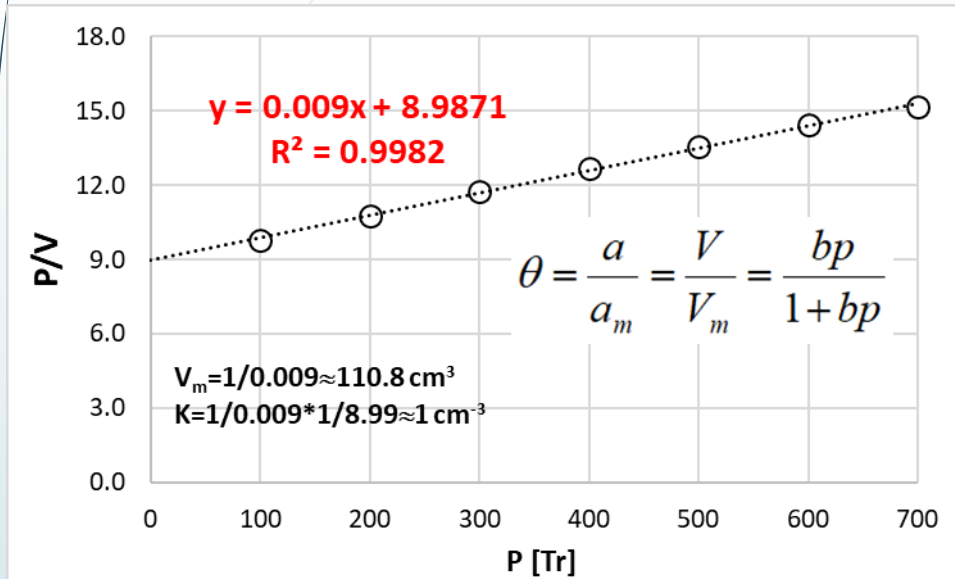
przecięcie osi pionowej: $1/(k \cdot a_m)$

Przykład 28.1 Zastosowanie izotermy Langmuira

3.6. 16

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

P [Tr]	V [cm ³]	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



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

$$V = a \cdot S$$

$$V_m = a_m \cdot S$$

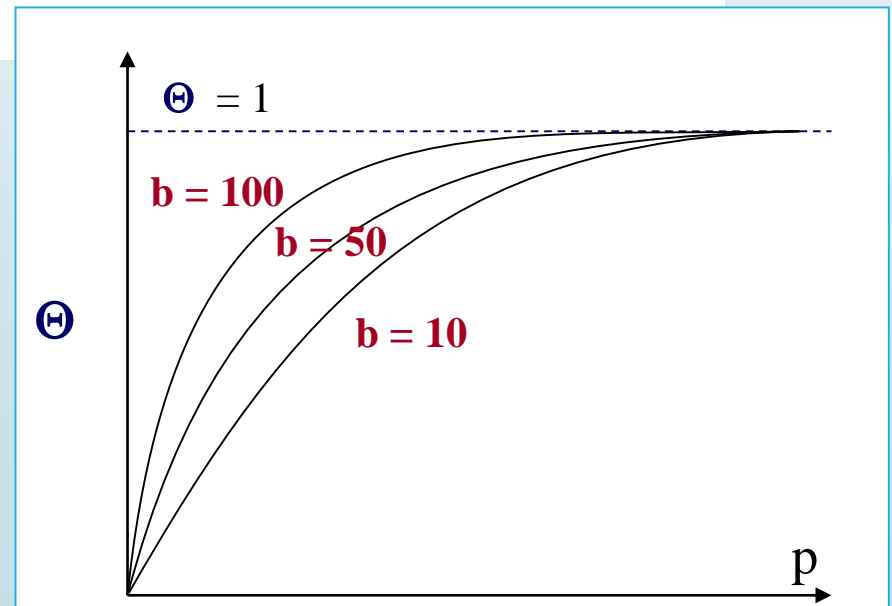
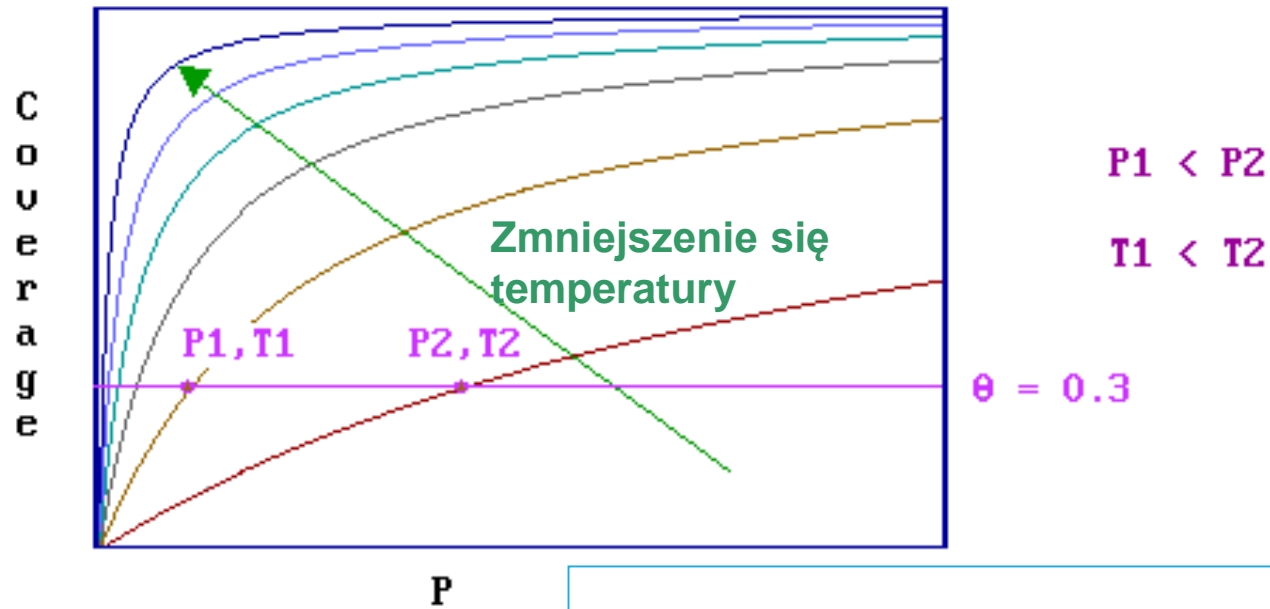
Dysponując dwoma pomiarami można wyznaczyć przybliżoną wartość V_m :

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

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

Wpływ czynników na izotermę adsorpcji Langmuira

3.6. 17

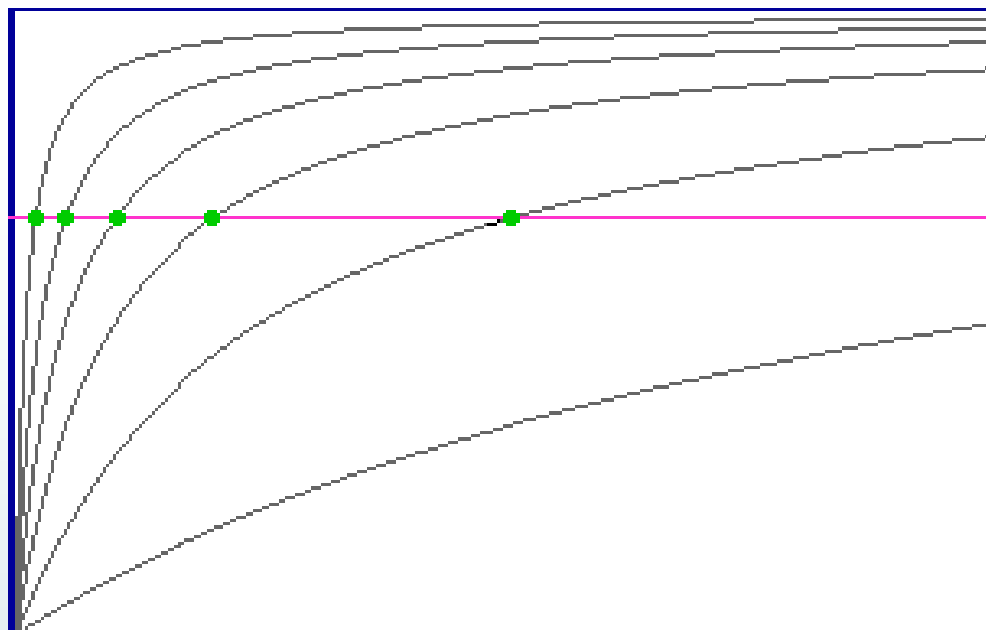


3.6. 18

Entalpia adsorpcji

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

C
O
V
E
R
A
G
E

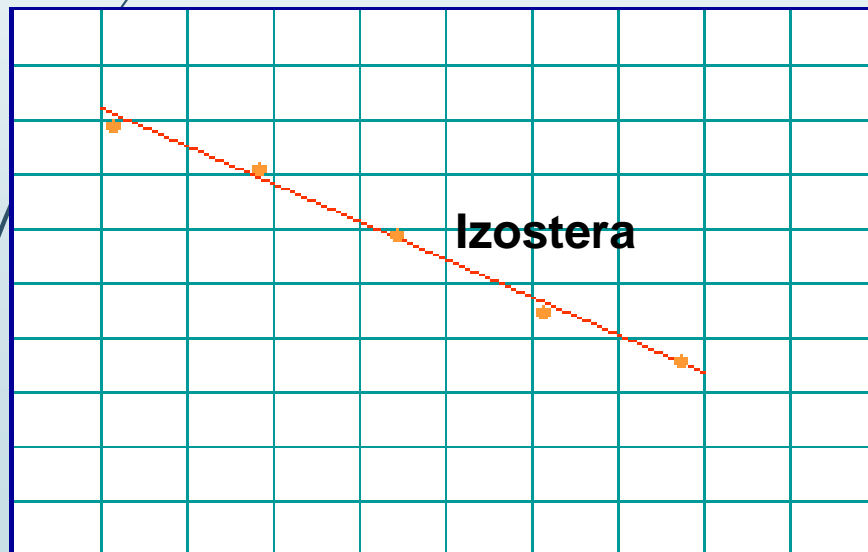


Pressure

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

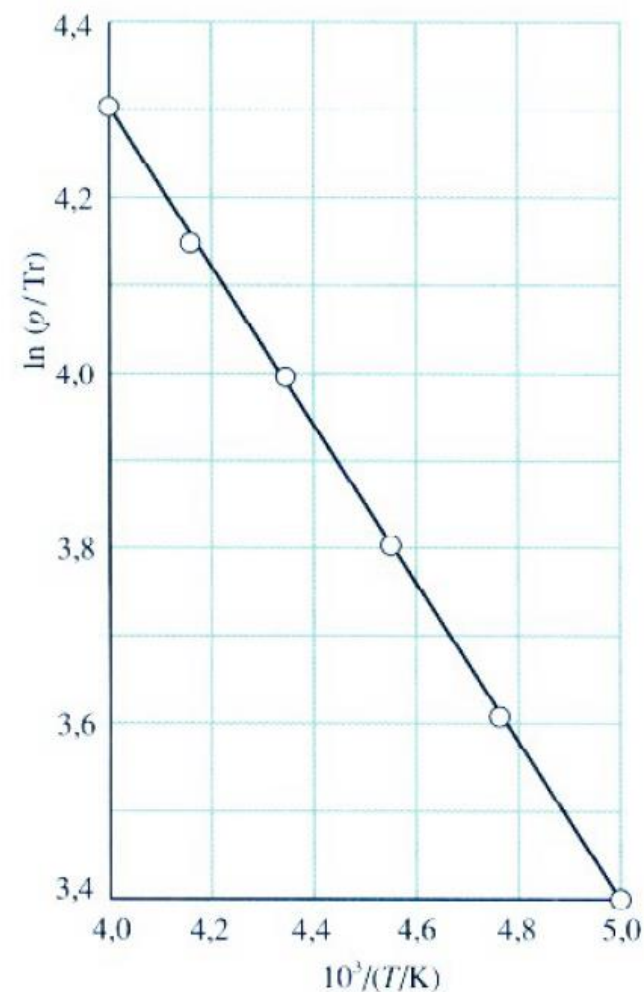
$$Kp = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

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

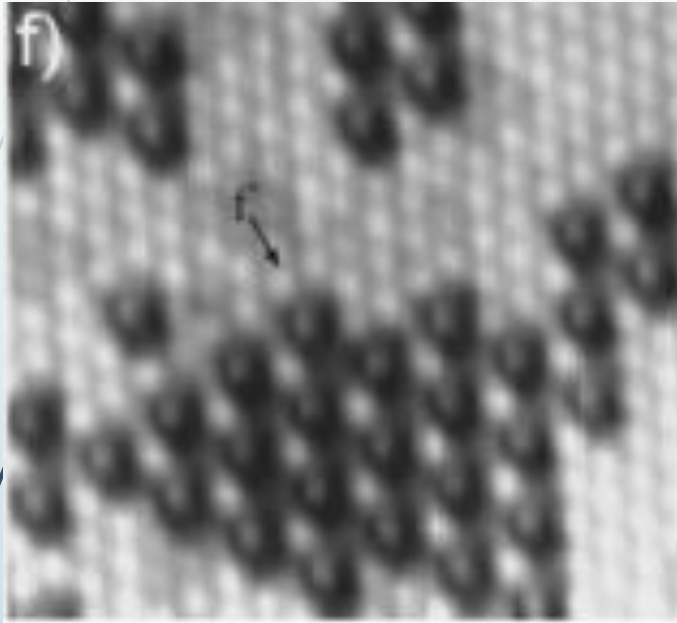
$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\theta} = - \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = - \frac{\Delta_{\text{ad}} H^{\ominus}}{RT^2}$$

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

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

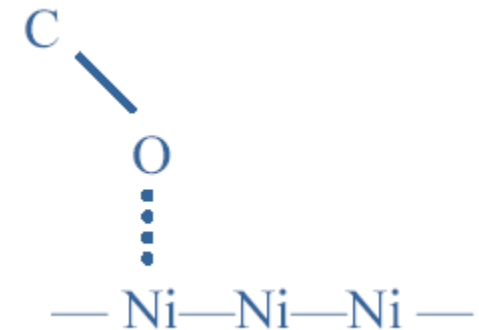


Wyspy tlenu zaadsorbowanego na powierzchni Pt

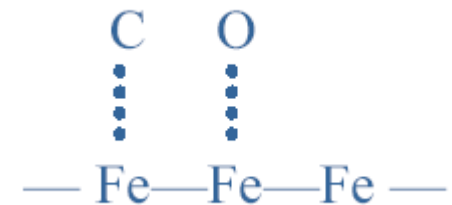


J. Chem. Phys. 107(16), 6443, 1997

Sorpcja molekularna:



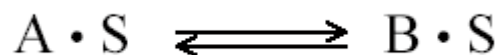
Sorpcja połączona z dysocjacją



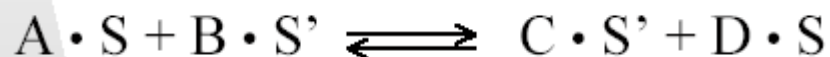
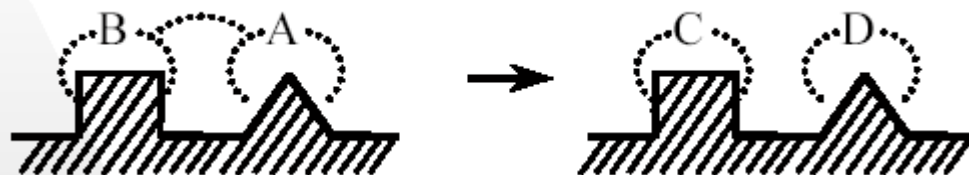
Równowagi w układach termodynamicznych

Przykłady reakcji na powierzchni

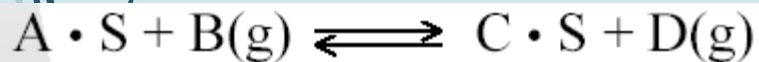
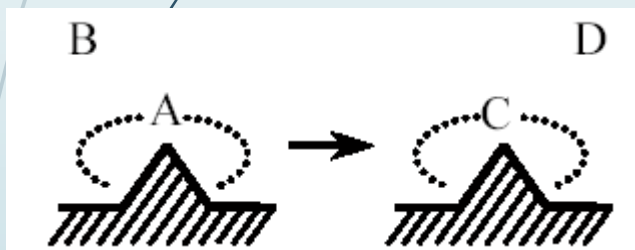
3



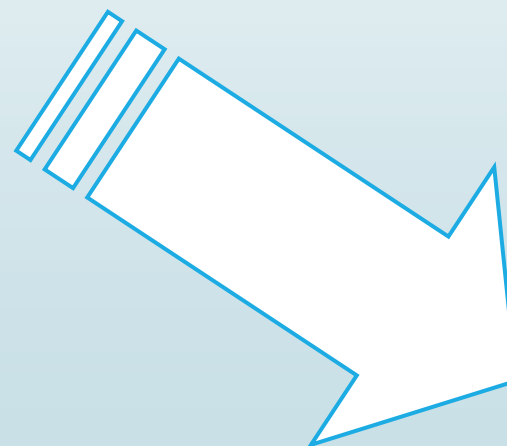
$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right)$$



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



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



KATALIZA

Zjawiska przylegania

3.6. 22

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.

