

ЛЕКЦІЯ 7

Адсорбція іонів на твердій поверхні. **Причини утворення подвійного електричного шару. Будова міцели золю. Ліотропні ряди іонів. Іонообмінна адсорбція, катіоніти і аніоніти. Ізотерма Нікольського, практичне використання іонообмінної адсорбції у науці та техніці. Теоретичні уяви про будову ПЕШ**

Хімічна адсорбція (хемосорбція) відбувається за рахунок утворення хімічних зв'язків між молекулами (іонами, атомами) адсорбата й адсорбенту. **Хемосорбція** звичайно **необоротна**; вона, на відміну від фізичної адсорбції, є **локалізованою**, тобто молекули адсорбата не можуть переміщатися по поверхні адсорбенту. У процесі хемосорбції утворюються хімічні зв'язки між адсорбентом і адсорбатом, і вони втрачають свою індивідуальність, тобто по суті, утворюється нова хімічна сполука.

Рівняння, що описує кінетику адсорбції, буде мати вигляд

$$A = A_{\max} (1 - e^{-k_c t}),$$

де k_c - константа швидкості адсорбції.

Швидкості такої псевдореакції:

миттєва $v_{\text{мг}} = \frac{dA}{dt}$

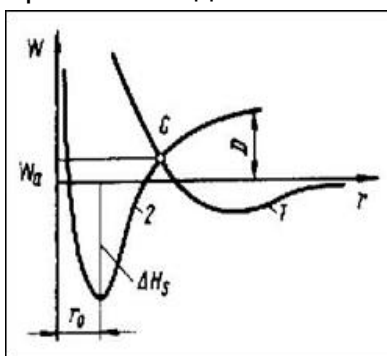
середня: $v_{\text{сп}} = \frac{\Delta A}{\Delta t}$

Хімічна адсорбція найчастіше супроводжується витратами енергії активації й тому протікає з вимірною швидкістю. Як показав уперше Тейлор, швидкість такої адсорбції

росте експоненційно з температурою, подібно швидкості хімічної реакції $v_a = v_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$ і, таким чином, енергія активації адсорбції може бути обчислена з температурного коефіцієнта швидкості (рівняння Арреніуса):

$$\frac{dv_a}{dT} = -\frac{E_a}{RT^2} \quad \text{або} \quad \ln \frac{v_{a2}}{v_{a1}} = -\frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

Хімічну адсорбцію Тейлор назвав активованою. Деякі автори, заперечуючи проти такого подання, намагалися приписати енергію активації, обчислену зазначеним способом, процесам розчинення, дифузії, міграції або реакції на поверхні, але не самому процесу хімічної адсорбції. Рациональність подання Тейлора була доведена Ейрінгом і Поляни: енергії активації, обмірювані для процесів адсорбції, виявилися величинами того ж порядку, що й енергії активації для реакцій між вільним радикалом і молекулою газової фази, яким вони вподібнили хемосорбційний процес. Остаточне підтвердження теорія активованої адсорбції знайшла в роботах Джона Едварда Леннарда-Джонса. Він уперше описав енергетичні співвідношення при адсорбції, використовуючи метод потенційних кривих Якова Де-Бура, докладно розглянутих їм для різних випадків..



Крива 1 з неглибоким мінімумом на великій відстані від поверхні характеризує фізичну адсорбцію. Крива 2 із глибоким мінімумом описує більше міцну хемосорбцію. Звідси видна різниця в теплотах адсорбції: хемосорбцію відрізняють значно більші значення ΔH_s у порівнянні з фізичною адсорбцією. Енергетичний бар'єр, що розділяє два адсорбційних мінімуми, відповідає W_a у точці перетинання кривих. Отже, фізично адсорбована молекула, що одержала енергію W_a , еквівалентну енергії в точці 3, може перейти на криву 2 і хемосорбуватися у вигляді атомів диссоційованої

молекули. Слід зазначити, що будь-які фактори, що зміщують або змінюють криві $W(r)$ так, що точка 3 знижується, сприяють хемосорбції.

Відзначимо, що чітко розділити явища фізичної й хімічної адсорбції часто важко, особливо при слабкій хемосорбції. Звичайно реалізуються проміжні варіанти, коли основна маса адсорбованої речовини зв'язується відносно слабо й лише невелика частина - міцно.

Особлива властивість твердих адсорбатів - каталітична дія. Вони мають активні центри, можуть «стягувати» на себе молекули реагентів.

Хемосорбція, як необоротний процес (речовина тільки на поверхні (поверхнева сполука)), руйнується не тільки адсорбована речовина, але й сама поверхня адсорбату. Проте, може бути оборотною (видалення кисню з поверхні вугілля за допомогою водню).

Особливий вид адсорбції - ІОННА.

Перерозподіл зарядів між поверхнею й об'ємом фази приводить до утворення локального електричного поля – подвійного електричного шару (ПЕШ). Це - хемосорбція, тому що ПЕШ створюється й залишається надовго, для руйнування ПЕШ необхідна додаткова енергія. При цьому розведення розчину не збільшує десорбцію, адсорбція росте з ростом температури, склад внутрішніх шарів не міняється.

Причини утворення ПЕШ (найважливіші)

1. Поверхнева іонізація

а. Термоіонізація (термоемісія)

при нагріванні металу з його поверхні летять електрони.

б) через розходження в сольватації іонів - метал у розчині NaCl.

Більший іон хлору сольватується менше, тому має більшу адсорбційну здатність і (адсорбуючись) заряджає поверхню металу негативно.

AgCl у воді: маленькі іони срібла будуть сольвуватися більше й будуть іти з поверхні, вона буде заряджатися негативно.

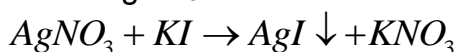
Іони, що визначають заряд поверхні називаються потенціалвизначаючими, відповідати їм будуть противоіони.

У кожному разі повинен виконуватися закон збереження заряду.

При додаванні електроліту в попередню систему може відбутися перезарядка поверхні. Додаємо AgNO₃ - іонів срібла занадто багато, вони не можуть піти з поверхні, але не заважають підійти до границі іонам NO₃⁻.

2. Вибірча адсорбція іонів.

Розглянемо адсорбційний шлях на прикладі адсорбції іонів на кристалі AgI, утвореному при взаємодії розчинів AgNO₃ і KI:



причому одне з реагуючих речовин (наприклад KI) узято в надлишку.

У результаті реакції, що утворилися кристали AgI перебувають в іонному розчині, що містить іони K⁺, I⁻ і NO₃⁻.

Відповідно до **правила** Фаянса-Панета на кристалі адсорбуються іони, здатні добудувувати кристалічну ґратку. У розглянутому випадку адсорбція іонів I⁻ відбувається за рахунок хімічних сил, що приводять до міцного приєднання їх до кристала. Іони K⁺, що залишилися в розчині, електростатично притягуються до поверхні й відновлюють порушену електронейтральність системи.

Іони, адсорбовані на поверхні кристала, називають *потенціаловизначаючими іонами*; іони, що оточують їх – *противоіонами*. Противоіони першого шару притягаються до поверхні під впливом електростатичних і адсорбційних сил. У результаті цього вони втримуються поверхнею на дуже близькій відстані й утворюють *адсорбційний шар*. Інші противоіони, необхідні для компенсації потенціалвизначаючих, у результаті теплового розкидання утворюють *дифузійний шар*. Товщина адсорбційного

шару залежить тільки від величини іонів, тому що це припасований до поверхні шар. На товщину дифузійного шару впливають дві протилежно діючі сили: електростатичного притягання й сили дифузії.

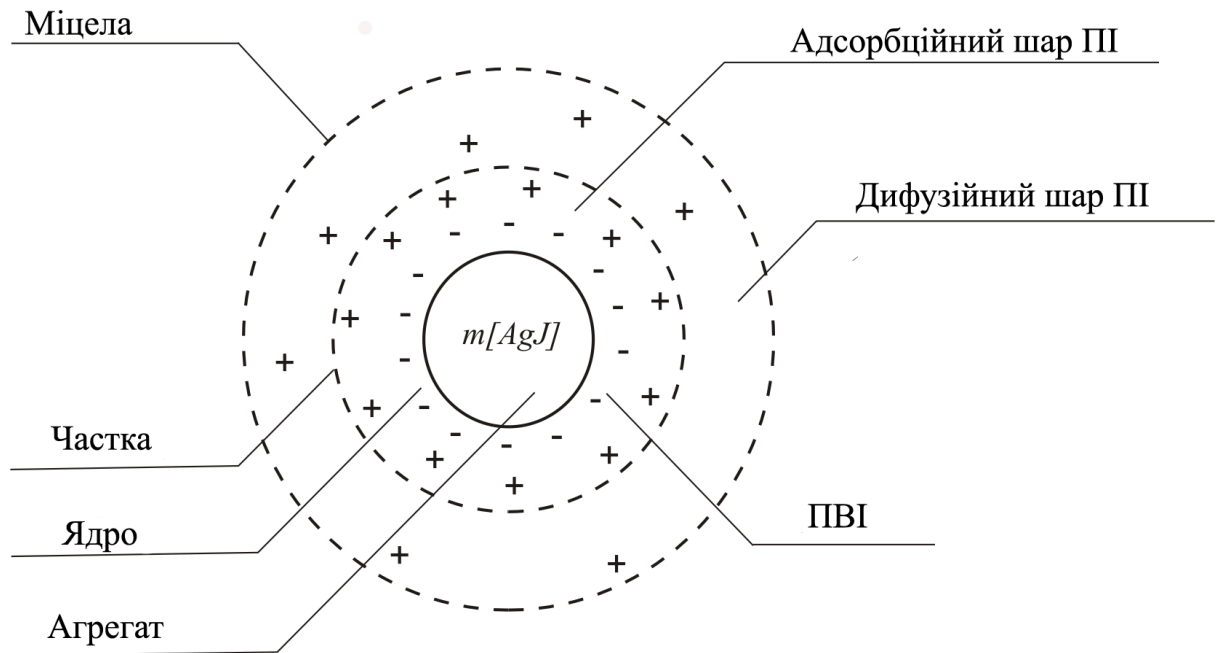
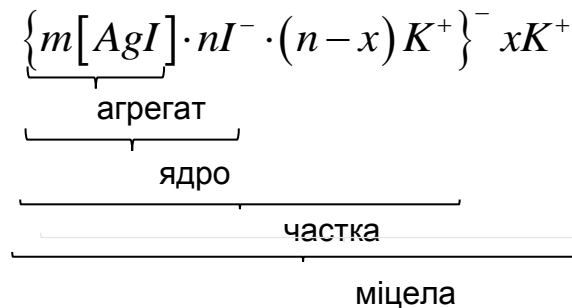


Рис. 1 – Схема формування ПЕШ на кристалах AgI з надлишком KI

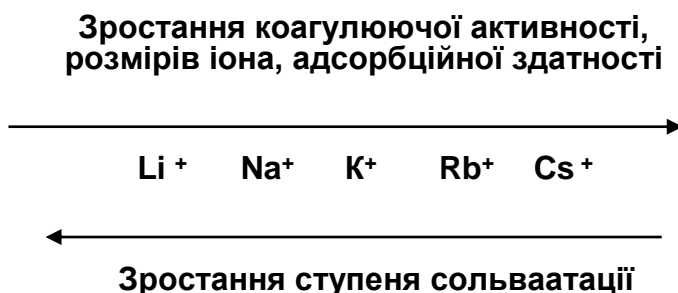
Розглянемо аналітичний вираз структури міцели:



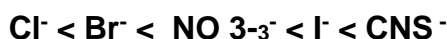
У середині міцели перебуває кристал AgI, що містить m молекул. Цю частину називають *агрегатом*. На поверхні адсорбується n потенціалвизначаючих іонів I^- , які надають частці міцели заряд. Як правило, $m \gg n$. Протиіони K^+ діляться на дві частини. Одна частина, що містить $(n-x)$ іонів K^+ , розподіляється поблизу ядра (у так званому адсорбційному шарі), досить міцно пов'язана з ядром адсорбційними й електростатичними силами. Ядро із частиною протиіонів називається колоїдною часткою. У відмінності від міцели колоїдна частка має заряд (у цьому випадку – негативний). Протиіони, що перебувають ближче до периферійної частини міцелли, утворюють дифузійний шар, що досить слабо пов'язаний з колоїдною часткою. У зовнішньому електричному полі ця частина «відривається» від колоїдної частки й починає рухатися у бік катода. Границя колоїдної частки називається границею ковзання (площею ковзання). По цій границі відбувається розрив ПЕШ; границя розриву визначає виникнення електрокінетичного потенціалу ((-потенціалу).

Наступне **правило**. При адсорбції ПОЛІвалентні іони адсорбуються значно краще, ніж одновалентні (вибірковість адсорбції). Іони однакової валентності адсорбуються по різному, утворюючи **ліотропні ряди** (ряди Гофмейстера).

Одновалентні катіони можна поставити в наступний ряд по зростаючій здатності адсорбуватися:



Одновалентні аніони по їхній зростаючій здатності адсорбуватися розташовуються в такій послідовності:



Адсорбційна здатність іонів досить сильно залежить також від їхньої валентності. Чим більше валентність іона, тим сильніше він притягається протилежно зарядженими мікроділянками поверхні. Катіони різної валентності по їх зростаючій адсорбційній здатності можна розташувати в наступний ряд:



Наступне правило. На зарядженій поверхні іони можуть адсорбуватися тільки якщо заряд іону адсорбата протилежний заряду поверхні або сполука, що утвориться, важкорозчинна.

Повернемося до причин виникнення ПЕШ

3. Зіткнення рідин, що не змішуються, що мають іоногені ПАР.

Правило Кена: при відсутності зарядів із двох дотичних фаз позитивно заряджається та, котра має більшу полярність (тобто діелектричну проникність). За звичай - вода (полярна рідина). [вода в склянній склянці поблизу стінок позитивно заряджена, сама стінка склянки - негативно].

4. Дисоціація поверхневої сполуки.

Якщо на поверхні адсорбенту ВЖЕ адсорбований електроліт, то при контакті адсорбенту з іншим електролітом ЗАВЖДИ спостерігається обмінна адсорбція - еквівалентний обмін іонів ПЕШ і іонів середовища.

Іонообмінна адсорбція — це оборотний процес стехіометричного обміну іонами між розчином електролітів і твердим тілом..

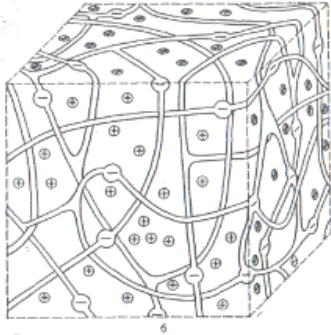
Перші повідомлення про іонообмінну адсорбцію були зроблені в 1850 році незалежно один від одного англійськими вченими Томпсоном і Уеєм. Вивчаючи здатність ґрунтів до поглинання добрив і їхньому вимиванню дощем, вони виявили обмін іонами між ґрунтом і водними розчинами солей.

Твердий адсорбент, практично нерозчинний у воді, поглинає з розчину іони одного заряду (катіони або аніони) і замість них віддає в розчин еквівалентну кількість інших іонів того ж заряду. Такий обмінний іонний процес аналогічний обмінним хімічним реакціям, але протікає на поверхні твердої фази.

Іонообмінна адсорбція має наступні особливості:

- 1) специфічна, тобто до обміну здатні тільки певні іони;
- 2) протікає більш повільно, ніж молекулярна адсорбція;
- 3) може приводити до зміни рН середовища.

Іонообмінники (або іоніти) - речовини, що проявляють здатність до іонного обміну при контакті з розчином електролітів. Залежно від того, який вид іонів бере участь в обміні, іоніти підрозділяються на катіоніти й аніоніти. Катіоніти здатні обмінювати катіони, у т.ч. іон H^+ , аніоніти - аніони, у т.ч. іон OH^- . Існують також амфоліти, які залежно від умов (головним чином, рН) здатні проявляти як катіонообмінні, так і аніонообмінні властивості.



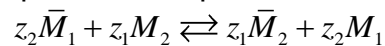
Іоніти мають структуру у вигляді каркаса, «зшитого», за звичай, ковалентними зв'язками. Каркас має позитивний або негативний заряд, скомпенсований протилежним зарядом рухливих іонів (протиіонів), які можуть легко замінитися іншими іонами із зарядом того ж знаку. Каркас виступає в ролі полііона й обумовлює нерозчинність іоніту в розчинниках.

В 1935 році Б. Адамс і Е. Холмс одержали іонообмінні матеріали на основі штучних полімерних сполук. У наш час широко використовуються іоніти на основі органічних смол - синтетичні іонообмінні смоли.

Кількісний опис іонообмінного процесу (оборотність процесу, еквівалентність обміну, порядок обміну іонів) було зроблено Гедройцем на початку ХХ ст.

Розрізняють природні й синтетичні іоніти. Природні: алюмосилікатні матеріали - гідрослюда, цеоліти і т.д. Синтетичні: іонообмінні смоли, сульфатовані вугілля, іонообмінні целюлози, синтетичні волокнисті матеріали.

Іонообмінну реакцію можна представити рівнянням



де z_1 ; z_2 - заряди іонів (M_1 та M_2), що обмінюються,

Константа рівноваги цієї реакції називається константою іонного обміну.

$$K_a = \frac{\bar{a}_2^{z_1} a_1^{z_2}}{\bar{a}_1^{z_1} a_2^{z_2}}$$

Всі показники з рискою відносяться до іоніту, без риски - до розчину. Звівши праву й ліву частини рівняння в ступінь $\frac{1}{z_1 z_2}$ одержимо один з видів рівняння

$$\text{Нікольского: } K' = K_a^{z_1 z_2} = \frac{\bar{a}_2^{\frac{1}{z_2}} a_1^{\frac{1}{z_1}}}{\bar{a}_1^{\frac{1}{z_1}} a_2^{\frac{1}{z_2}}}$$

У зв'язку з тим, що активність іонів в іонообміннику важко визначити, часто при вираженні константи рівноваги іонного обміну активності іонів замінюють їхньою масою, тоді рівняння приводять до виду

$$\frac{m_1^{\frac{1}{z_1}}}{m_2^{\frac{1}{z_2}}} = K' \frac{a_1^{\frac{1}{z_1}}}{a_2^{\frac{1}{z_2}}} \text{ рівняння Нікольского в іншому виді; Якщо } z_1 = z_2 = 1, \text{ то } \frac{m_1}{m_2} = K' \frac{a_1}{a_2}$$

Застосування іонного обміну:

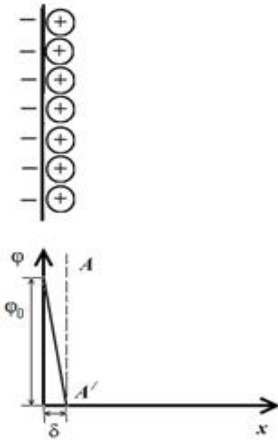
- очищення стічних вод, зм'якшення й знесолення води;
- у харчовій промисловості - знебарвлення цукрорафінадних сиропів, при одержанні іонітного молока (зміни його сольового складу), для запобігання помутніння й зниження кислотності вина та ін.

- іонний обмін має місце в ґрунті, і її іонообмінна ємність є однієї з характеристик, що визначає цінність ґрунту.

Іонообмінна рівновага - рівновага, що встановилася після закінчення деякого часу в іоніті між концентраціями іонів і розчину електроліту.

Будова ПЕШ. Моделі.

Теорія Гельмгольца- Перена (1879).



Першу кількісну теорію ПЕШ розробив Г. Гельмгольц. У той час про існування іонів у розчинах не було відомо, і Гельмгольц розглядав розподіл точкових електричних зарядів. Причому всі заряди одного знаку, пов'язані із твердою поверхнею, він запропонував розглядати як безперервний поверхневий заряд. Ще одним допущенням з'явилася подання про рідке середовище, як про безперервне середовище. Ці подання перейшли й у більше пізні теорії будови ПЕШ, тому що облік дискретного розподілу поверхневих зарядів і молекулярної будови середовища приводить до дуже складних рівнянь, що найчастіше не мають рішення.

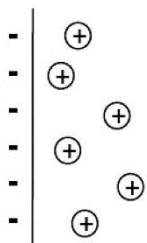
$$\varphi = \frac{4\pi\delta\rho}{\varepsilon} \quad \delta - \text{товщина ПЕШ}; \rho - \text{щільність заряду на поверхні.}$$

По теорії Гельмгольца подвійний електричний шар на невеликій ділянці поверхні можна представити як плоский конденсатор, одна з обкладок якого являє собою тверду поверхню, а інша розташована в рідині паралельно поверхні на відстані молекулярного порядку від її. Потенціал φ , відлічений від нульового рівня, що відповідає досить вилученій крапці в розчині, пов'язаний із числом зарядів і характеризує загальні властивості ПЕШ, називається **електротермодинамічним потенціалом**. φ - потенціал відповідно до теорії плоского конденсатора при видаленні від поверхні зменшується лінійно. Відстань δ від поверхні, на якому він стає рівним нулю, відповідає товщині подвійного шару. Подібна будова ПЕШ можлива тільки при відсутності теплового руху іонів, і тому теорія є значною мірою схематичною.

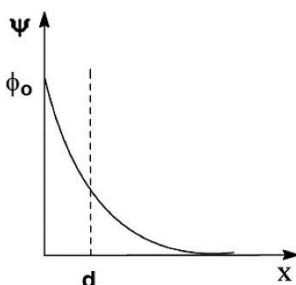
Недоліки теорії Гельмгольца:

1. Основним недоліком цієї схеми є та обставина, **що товщина подвійного шару Гельмгольца — Перрена дуже мала й наближається до молекулярних розмірів**. У той же час місце розриву (площина або границя ковзання) при переміщенні твердої й рідкої фаз відносно одна одної завжди перебуває в рідкій фазі на порівняно великій відстані від міжфазної межі. Через еквівалентну кількість іонів частки золю не повинні мати заряду;
2. Така будова ПЕШ заперечує броунівський рух;
3. Всі іони зосереджені тільки на поверхні розподілу фаз (а таке можливо лише при температурах близьких до абсолютного нуля).

Теорія Гуї - Чепмена (1910).



Модель Гуї-Чепмена припускає дифузійне розташування противоіонів. Ця теорія вводить поняття дифузійного шару, але іони розглядає як точкові заряди, що не мають власних розмірів. По теорії Гуї-Чепмена противоіони не можуть бути зосереджені тільки на міжфазній поверхні й утворювати моноіонний шар, а розсіяні в рідкій фазі на деякій відстані від границі розподілу. Така структура подвійного шару визначається, з одного боку, електричним полем біля твердої фази, що



прагне притягти еквівалентну кількість протилежно заряджених іонів якомога ближче до стінки, а з іншого боку, тепловим рухом іонів, внаслідок якого противоіони прагнуть розсіятися в об'ємі рідкої фази. З іншого боку, іони того ж знаку, що й адсорбовані стінкою потенціаловизначаючі, що перебувають у рідині, відштовхуються електричними силами від твердої фази й

ідуть у глиб розчину. Це обумовлює розподіл потенціалвизначаючих іонів і противоіонів у дифузійній частині ПЕШ.

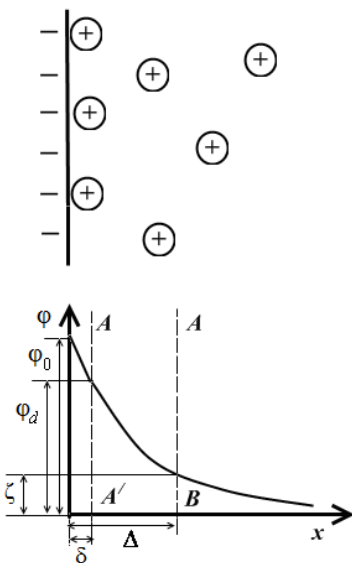
$$\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x}$$

Потенціал на цій схемі падає не по прямій, а по експоненті у зв'язку з тим, що компенсуючі заряд стінки противоіони розподілені нерівномірно. Число противоіонів, що перебувають біля зарядженої поверхні твердої фази, у міру збільшення відстані від границі розподілу по напрямку усередину розчину, зменшується за законом розподілу Больцмана, а число потенціалвизначаючих збільшується згідно тому ж закону.

Недоліки теорії Гуї - Чепмена:

1. Теорія не бере до уваги розміру іонів, розглядаючи їх як точкові заряди, які можуть як завгодно близько підійти до стінки, що обумовлює більш високі значення розрахункових величин.
2. Теорія не пояснює явища *перезарядження* — зміни, знаку ζ -потенціалу при введенні в систему електроліту з багатовалентним іоном, заряд якого протилежний за знаком заряду дисперсної фази.
3. Теорія не пояснює різної дії різних по природі противоіонів однієї й тої ж валентності на подвійний електричний шар. Теоретично введення еквівалентної кількості різних противоіонів однакової валентності повинне стискати подвійний електричний шар і знижувати ζ -потенціал однаковою мірою. Однак експеримент показує, що це не так. Ефективність дії іонів однієї й тої ж валентності на подвійний електричний шар зростає зі збільшенням радіусу іона.
4. Теорія відносно добре застосовна для розведених золів, виявляється непринятною для більш концентрованих

Теорія Штерна (1924).



Штерн запропонував схему будови подвійного електричного шару, у якій він **об'єднав схеми Гельмгольца-Перена й Гуї-Чепмена**. Розробляючи теорію подвійного електричного шару, Штерн виходив із двох положень. По-перше, він прийняв, що **іони мають кінцеві, цілком певні розміри** й, отже, центри іонів не можуть перебувати до поверхні твердої фази ближче, чим на відстані іонного радіусу. По-друге, Штерн урахував **специфічну, не електричну взаємодію іонів з поверхнею твердої фази**. Ця взаємодія обумовлена наявністю на деякій малій відстані від поверхні поля **адсорбційних сил**.

Згідно Штерну, перший шар або навіть декілька перших шарів противоіонів притягаються до стінки під впливом **як електростатичних, так і адсорбційних сил**. У результаті цього частка противоіонів утримується поверхнею на дуже близькій відстані (порядку 1-2 молекул), утворюючи плоский конденсатор описуваний теорією Гельмгольца - Перена Цей шар, у якому, природно, спостерігається різке падіння електричного потенціалу, одні автори називають *гельмгольцевським*, інші - *штернівським*, треті - *адсорбційним шаром*. Інші противоіони, потрібні для компенсації потенціалвизначаючих іонів, у результаті теплового розкидання утворюють дифузійну частину подвійного шару, у якій вони розподілені згідно тим же законам, що й у дифузійному шарі Гуї - Чепмена. Цю частину подвійного шару, у якій потенціал падає відносно поступово, іноді називають *шаром Гуї*. Зі схеми можна бачити, що повне падіння потенціалу $\varphi_{\text{про}}$ складається з падіння потенціалу φ_d у дифузійній частині подвійного шару й різниці потенціалів (φ_0 — φ_d) між обкладками конденсатора, Місце границі ковзання в такому шарі залишається дотепер неясним, Деякі автори приймають, що вона збігається із границею між шаром

Гельмгольца й шаром Гуі. Однак у загальному випадку її можна уявити собі в шарі Гуі, (границя ковзання позначена пунктирною лінією AB). Таким чином, потенціал на границі шару Гельмгольца й шару Гуі не обов'язково повинен бути дорівнює ζ -потенціалу. Потенціал у **дифузійній** частині ПЕШ знижується з відстанню по експоненті відповідно до рівняння Гуі -Чепмена:

$$\varphi = \varphi_\delta e^{-kx}$$

Товщина дифузійного шару відповідає відстані, на якому потенціал дифузійної частини ПЕШ φ_δ зменшується в e раз і дорівнює:

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot RT}{2F^2 \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot z_i^2)}}$$

На розподіл іонів у подвійному електричному шарі по теорії Штерна сильно впливає природа противоіонів. Якщо противоіони мають різну валентність, то товщина дифузійного шару й число противоіонів в адсорбційному шарі визначаються, головним чином, валентністю іонів i , отже, обумовлюються електростатичними силами. Зрозуміло, дифузійний шар тим тонше й ζ -потенціал тим нижче, чим більше валентність противоіонів. При цьому треба брати до уваги ті ж міркування, що й при поясненні впливу валентності противоіону на ζ -потенціал по теорії Гуі - Чепмена. Якщо противоіони мають однакову валентність, товщина подвійного електричного шару й число противоіонів у дифузійному шарі визначаються специфічною адсорбційною здатністю іонів, обумовленою їх поляризованістю та гідратацією. Ці властивості іонів визначаються їхнім істинним радіусом або, що те ж, положенням відповідних елементів у таблиці Д. І. Менделєєва. Більша поляризованість іона повинна сприяти зменшенню товщини подвійного електричного шару, оскільки при цьому виникають додаткові адсорбційні сили між твердою фазою й індукованим диполем i , крім того, іон може ближче підійти до поверхні. Тому що деформуємість іона збільшується з його розмірами й оскільки радіуси аніонів взагалі значно більше радіусів катіонів, поляризованість аніонів звичайно більше, ніж катіонів.

Значення ємності подвійного електричного шару, обчислені по теорії Штерна з урахуванням радіусів іонів, виявилися близькими до експериментально знайдених, і, таким чином, ця теорія переборола один з недоліків, властивий теорії Гуі -Чепмена. Далі, на відміну від теорії Гуі -Чепмена, теорія Штерна може пояснити причину зміни знака електрокінетичного потенціалу при введенні в систему багатовалентних іонів, заряд яких протилежний за знаком заряду дисперсної фази. Такі багатовалентні іони втягуються в адсорбційний шар як через сильні електростатичні взаємодії, так і через велику адсорбційну здатність. Іони можуть адсорбуватися в такій кількості що не тільки нейтралізують заряд твердої поверхні, але й перезаряджають частку. У результаті характер падіння потенціалу в подвійному електричному шарі зміниться докорінно, а φ - і ζ -потенціали змінюють знак на протилежний. Для перезарядження часток, що мають негативний ζ -потенціал, особливо часто застосовують багатовалентні іони.

Необхідно вказати, що **й ця теорія не є досконалою**, оскільки вона виходить із ряду допущень і в ній є багато невизначеностей – наприклад, допущення про незалежність адсорбційного потенціалу від концентрації, що навряд чи ймовірно. Варто також помітити, що подання про площину ковзання в подвійному електричному шарі досить умовні.