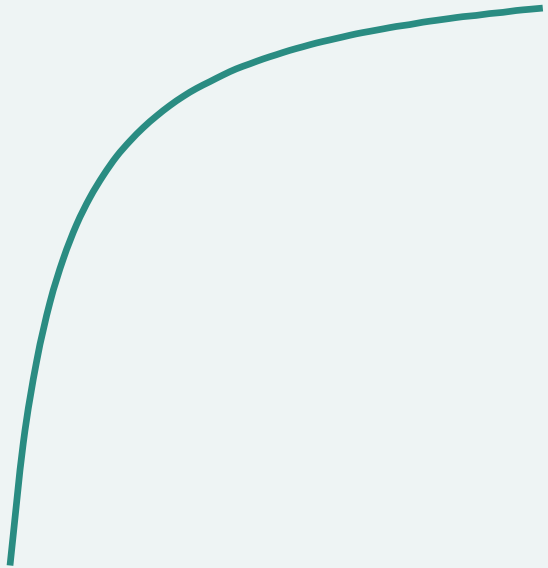
Пән: «Физикалық химия 2» (FH 3212)
Білім беру бағдарламасы: 6B05301 – Химия

ДӘРІС №8

Гетерогенді катализ. Лэнгмюрдің адсорбциялық теориясы

Катализатор бетіндегі адсорбция · негізгі сатылар · кинетика · Баландин және Кобозев теориялары



Лэнгмюр изотермасы: ϑ = BP/(1 + BP)

2026–2027 оқу жылы

КІРІСПЕ

Дәріс жоспары

1. **Гетерогенді катализ**
   анықтама, селективтілік, улар мен промоторлар
2. **Гетерогенді каталитикалық процестің сатылары**
   диффузия → адсорбция → реакция → десорбция
3. **Катализатор бетіндегі адсорбция**
   физикалық адсорбция және хемосорбция
4. **Лэнгмюрдің адсорбциялық теориясы**
   постулаттар, изотерма теңдеуі
5. **Гетерогенді катализ кинетикасы**
   реттің қысымға тәуелділігі: 1 → 0
6. **Баландин және Кобозев теориялары**
   мультиплеттер, активті ансамбльдер

Дәрістің мақсаты және күтілетін нәтижелер

Мақсаты

- Гетерогенді катализдің мәні мен сатыларын, физикалық адсорбция мен хемосорбцияның айырмашылығын қалыптастыру.
- Лэнгмюр изотермасы негізінде реттің қысымға тәуелділігін қорыту.
- Баландин және Кобозев теорияларының негізгі қағидаларын меңгерту.

ОН 3

Каталитикалық процестердің кинетикалық механизмдерін сипаттау.

ЖИ 3.3

Гомогенді катализдің кинетикалық ерекшеліктерін, селективтілігін және гетерогенді катализдің негізгі сатыларын жіктейді.

ЖИ 3.4

Лэнгмюрдің адсорбциялық теориясын гетерогенді каталитикалық реакциялардың кинетикалық есептеулерінде пайдаланады.

Гетерогенді катализ: анықтама және мәні

Гетерогенді катализ – реагенттер мен катализатор әртүрлі фазада болатын катализ: көбіне катализатор – қатты зат, реагенттер – газ немесе сұйық.

Реакция қайда жүреді?

Катализатордың бүкіл бетінде емес, тек активті орталықтарда – беттің аз ғана бөлігінде (қырлар, бұрыштар, ақаулар, белгілі атомдар топтары).

Бет маңындағы бөлшектердің энергиясы көлемдегіден басқаша

Адсорбция кезінде бөлінетін жылу бөлшектерді активтендіреді

Беттік қабатта реагенттер концентрациясы жоғары → реакция жылдам

Селективтілік: $CO + H_2$ мысалы



Ni, ≈ 250–300 °C

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

метан

Cu–ZnO–Al_2O_3, қысым

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

метанол

Fe немесе Co

$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

көмірсутектер (Фишер–Тропш)

Улар, промоторлар, арқаулы катализаторлар

Каталитикалық улар

Активті орталықтарды бітейтін заттар: S, H_2S, SH^-, CN^-, P, As, Se, CO. Өте аз мөлшерінің өзі катализаторды істен шығарады.

Промоторлар

Катализатордың активтілігін немесе тұрақтылығын арттыратын қоспалар. Мысал: NH_3 синтезінің Fe катализаторындағы K_2O, Al_2O_3.

Арқаулы катализатор

Кеуекті арқау (силикагель, Al_2O_3, асбест, көмір) бетіне жұқа жағылған катализатор (Pt, Ni, Fe, Cu). Беткі ауданы үлкен.

Гетерогенді каталитикалық процестің сатылары

1 Диффузия — реагенттер бетке жақындайды

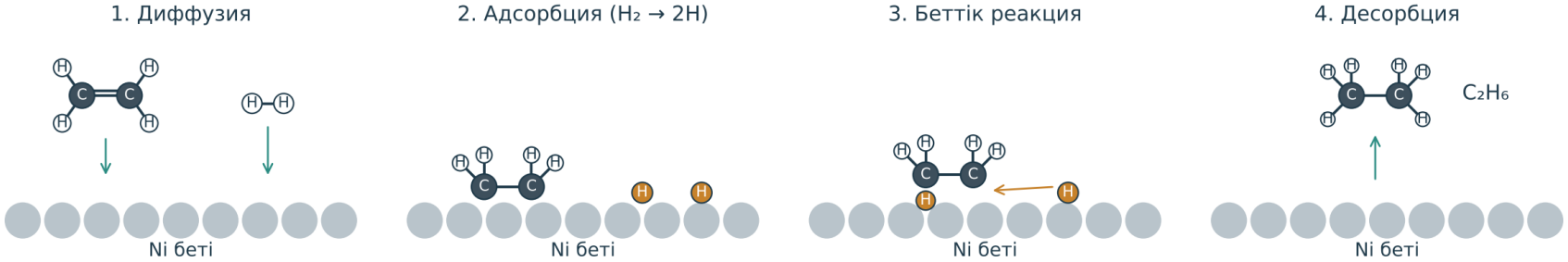
2 Бағдарлану — активті орталыққа бағытталу

3 Адсорбция — реагенттер хемосорбцияланады

4 Беттік реакция — химиялық түрлену

5 Десорбция — өнім беттен бөлінеді

6 Диффузия — өнім беттен алыстайды



Мысал: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ (Ni бетінде)

Катализатор бетіндегі адсорбция

Адсорбция – газ немесе ерітінді молекулаларының (адсорбат) қатты дененің (адсорбент) бетінде жинақталуы. Кері процесс – десорбция.

Адсорбент

беті заттарды сіңіретін зат – катализатор

Адсорбат

сіңірілетін зат – реагент

Десорбция

адсорбаттың беттен бөлінуі – кері процесс

Гетерогенді катализдегі рөлі

Хемосорбция кезінде адсорбцияланған молекулалардың ішкі байланыстары әлсірейді, құрылымы өзгереді. Хемосорбцияланған мономолекулалық қабат – тұрақсыз аралық қабат, сондықтан реакцияға қабілеті жоғары.

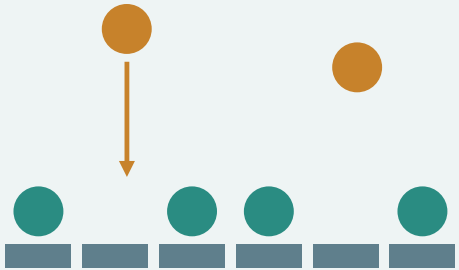
Физикалық адсорбция және хемосорбция

Критерий	Физикалық адсорбция	Хемосорбция
Күштер	ван-дер-ваальс күштері	химиялық байланыс
Жылуы	аз: 10–50 кДж/моль (конденсация жылуына жақын)	үлкен: 80–400 кДж/моль және одан көп
Активтену энергиясы	жоқ (жылдам)	бар: Аррениус заңына бағынады
Температура	төмен (конденсация t-ға жақын)	төмен және жоғары
Талғампаздық	жоқ → бетті өлшеуге қолданылады	өте жоғары
Қайтымдылық	әрқашан қайтымды	қайтымсыз болуы мүмкін
Қабат саны	полимолекулалық болуы мүмкін	мономолекулалық

Гетерогенді катализде шешуші рөлді хемосорбция атқарады.

Лэнгмюрдің адсорбция теориясы

1	**Орталықтар саны шектеулі**	катализатор бетіндегі активті орталықтар саны шектеулі
2	**Бір орталық – бір молекула**	адсорбция мономолекулалық қабатпен шектеледі
3	**Бет біртекті**	барлық орталықтардың энергиясы бірдей
4	**Өзара әсер жоқ**	адсорбцияланған молекулалар бір-біріне әсер етпейді
5	**Динамикалық тепе-теңдік**	адсорбция және десорбция жылдамдықтары тең



θ – беттің толтырылу дәрежесі (бос орталықтар үлесі 1 – θ)

Лэнгмюр изотермасының теңдеуін қорыту

1. Адсорбция жылдамдығы $$w_{адс} = k_1 P (1 - \theta)$$

2. Десорбция жылдамдығы $$w_{дес} = k_2 \theta$$

3. Тепе-теңдік $$k_1 P(1 - \theta) = k_2 \theta$$

4. Лэнгмюр изотермасы $$\theta = \frac{BP}{1 + BP}, \qquad B = \frac{k_1}{k_2}$$

Белгілеулер

θ – беттің толтырылу дәрежесі

P – газ қысымы

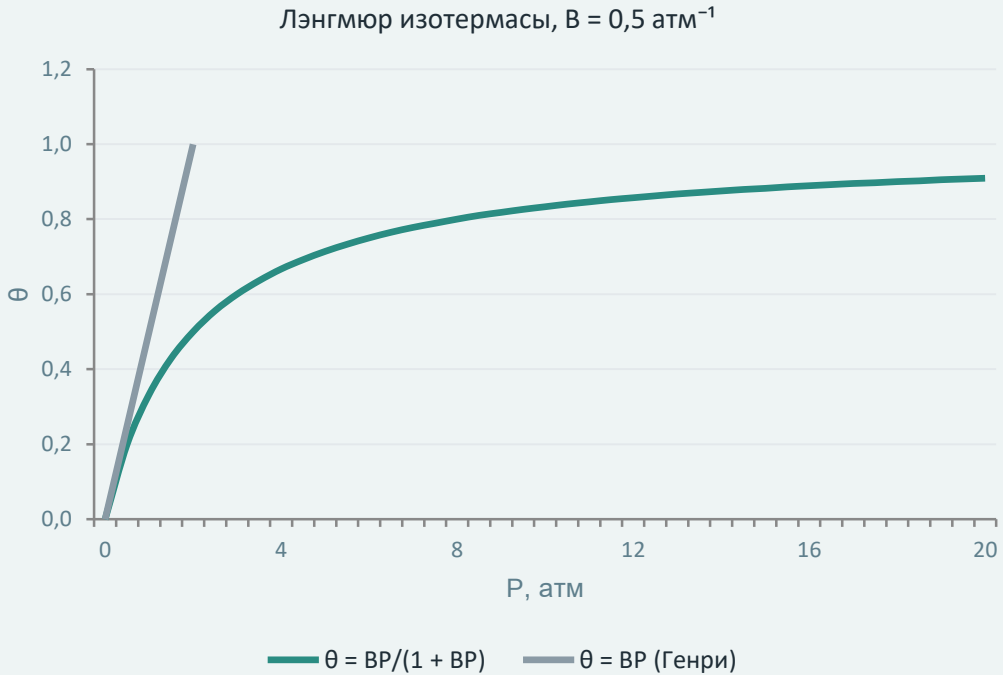
B – адсорбциялық коэффициент

Сызықтық түрі (B табу)

$$\frac{P}{\theta} = \frac{1}{B} + P$$

P/ϑ – P түзуінің қиылысуы 1/B

Лэнгмюр изотермасы: шекті жағдайлар



Төмен қысым

$$BP \ll 1: \quad \theta \approx BP$$

сызықтық аймақ (Генри заңы)

Жоғары қысым

$$BP \gg 1: \quad \theta \to 1$$

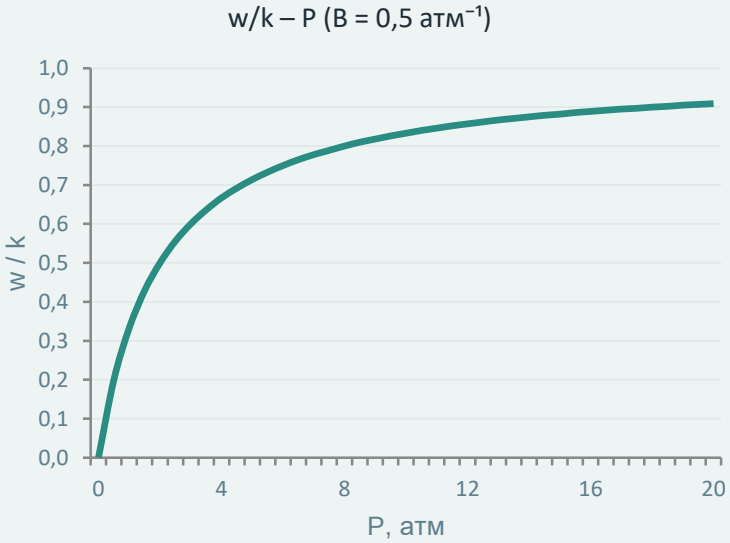
бет толық қанықкан ($\vartheta \leq 1$)

Гетерогенді катализ кинетикасы

Жылдамдық

$$w = k\theta = \frac{kBP}{1 + BP}$$

Төмен қысым (BP ≪ 1)	$w \approx kBP$	**n = 1**
Орташа қысым	*бөлшек рет*	**0 < n < 1**
Жоғары қысым (BP ≫ 1)	$w \approx k$	**n = 0**



n = 1 → бөлшек → n = 0

Төмен қысымда: $\ln(P_0/P) = k(\text{экс})\cdot t$

Есеп мысалы: реттің қысымға тәуелділігі

Есеп. Реактивтің адсорбциялық коэффициенті B = 0,5 атм$^{-1}$. P = 0,2; 2 және 20 атм кезінде θ мен реакцияның көрінетін ретін табыңыз.

Көрінетін рет

$$n = \frac{d\ln w}{d\ln P} = \frac{1}{1+BP} = 1-\theta$$

Есептеу (P = 2 атм)

$\theta = 0{,}5\cdot 2 \,/\, (1 + 0{,}5\cdot 2) = 0{,}50$

$n = 1 - 0{,}50 = 0{,}50$

P, атм	BP	θ	n = 1 – θ	Аймақ
0,2	0,1	0,091	**0,91**	≈ 1-рет
2	1	0,50	**0,50**	бөлшек рет
20	10	0,91	**0,09**	≈ 0-рет

Бір реакцияның реті қысым артқанда 1-ден 0-ге дейін үздіксіз кемиді.

Баландин теориясы: геометриялық сәйкестік

Мультиплет – молекула адсорбцияланатын катализатор бетіндегі атомдар тобы. Геометриялық сәйкестік: тор параметрлері реакцияға түсетін байланыстардың ұзындығына сәйкес болуы керек.

Cu беті (дублет)

үзілетін байланыстар: C–H және O–H

К К

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

дегидрлену

Al_2O_3 беті (дублет)

үзілетін байланыстар: C–O және C–H

К К

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$

дегидратация

Баландин теориясы: энергетикалық сәйкестік

1-саты: комплекс түзілуі

$$Q_1 = -Q_{AB} - Q_{CD} + \Sigma q$$

2-саты: комплекс ыдырауы

$$Q_2 = Q_{AC} + Q_{BD} - \Sigma q$$

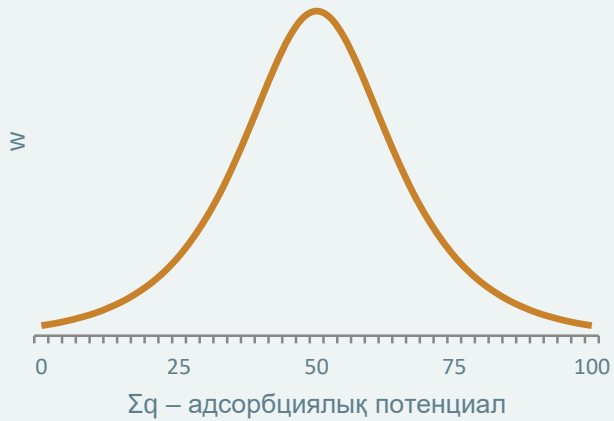
Оптимум

$$Q_1 = Q_2 \;\Rightarrow\; \Sigma q_{опт} = \frac{Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}}{2}$$

Сонда

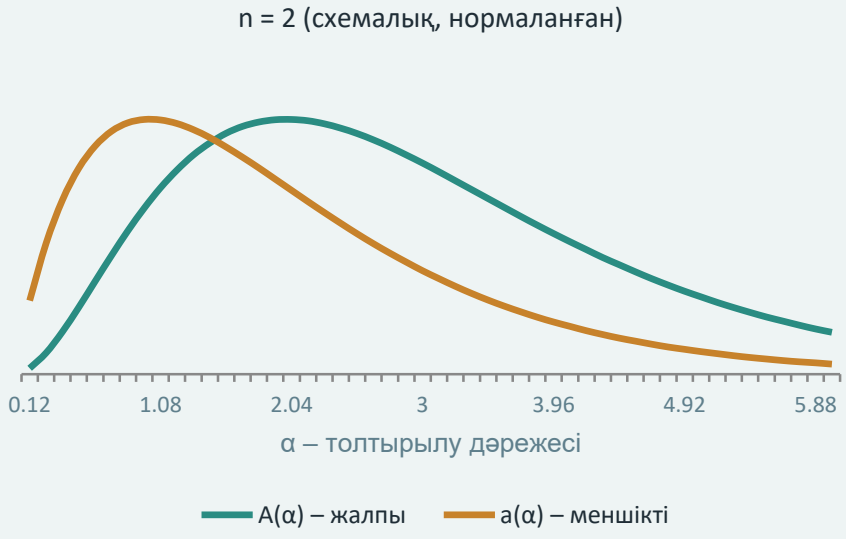
$$Q_1 = Q_2 = \frac{Q}{2}$$

«Жанартау» қисығы (схемалық)



әлсіз байланыс ← оптимум → күшті байланыс

Кобозевтің активті ансамбльдер теориясы



$$n = \frac{\alpha_{max}(A)}{\alpha_{max}(A) - \alpha_{max}(a)}$$

1 Активті ансамбль

n аморфты атомнан тұрады (Me_n)

2 Миграция облыстары

атомдар тек өз облысы ішінде қозғалады

3 n реакцияға тәуелді

тотығу (Pt, SO_2): n = 1; гидрлеу: n = 2; NH_3 синтезі: n = 3

4 Кездейсоқ таралу

ансамбльдер Пуассон заңымен таралады

Гетерогенді катализ теорияларын салыстыру

	Лэнгмюр	Баландин	Кобозев
Негізгі ұғым	мономолекулалық адсорбция, θ	мультиплет, геометриялық және энергетикалық сәйкестік	активті ансамбль (n атом)
Не түсіндіреді	реттің қысымға тәуелділігі (1 → 0)	селективтілік, промоторлар мен олардың әсері	арқаулы катализаторлардың активтілігі
Шектеуі	біртекті бет, өзара әсер жоқ деген жорамал	қарапайым тотығу-тотықсыздану реакцияларын түсіндірмейді	тек арқаулы катализаторларға

Үш теория бір-бірін толықтырады: кинетика (Лэнгмюр) + активті орталық құрылымы (Баландин) + атомдар саны (Кобозев).

Қорытынды: негізгі түйіндер

Көп сатылы процесс

Диффузия → адсорбция → беттік реакция → десорбция → диффузия; ең баяу саты жылдамдықты анықтайды.

Хемосорбция шешуші

Адсорбцияланған молекуланың байланыстары әлсірейді; хемосорбция жылуы үлкен, талғампаз, мономолекулалық.

θ = BP/(1 + BP)

Лэнгмюр изотермасы: төмен P-да θ ≈ BP, жоғары P-да θ → 1.

Рет: 1 → 0

w = kBP/(1 + BP): көрінетін рет n = 1 – θ; Баландин мен Кобозев теориялары активті орталықты сипаттайды.

Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар

1. Гетерогенді катализге анықтама беріп, процестің алты сатысын атаңыз. Каталитикалық улар мен промоторлар дегеніміз не?

2. Физикалық адсорбция мен хемосорбцияны салыстырыңыз. Гетерогенді катализде қайсысы шешуші рөл атқарады?

3. Лэнгмюр теориясының бес қағидасын тұжырымдап, адсорбция изотермасының теңдеуін қорытыңыз.

4. Неліктен төмен қысымда реакция бірінші ретті, ал жоғары қысымда нөлінші ретті болады?

5. Баландин теориясының геометриялық және энергетикалық сәйкестік принциптерін этил спирті мысалында түсіндіріңіз.

6. Кобозевтің активті ансамбльдер теориясының қағидаларын баяндаңыз. Ансамбльдегі атомдар саны n қалай анықталады?

Негізгі әдебиеттер

1. Оспанова Ә.Қ., Сейілханова Г.А. Физикалық химия (химиялық кинетика және электрохимия): оқулық. – Алматы: Қазақ университеті, 2023. – 244 б. – ISBN 978-601-04-6459-9.

2. Шәбікова Г.Х. Физикалық химия: оқулық. – Алматы: ҚР ЖОО Қауымдастығы, 2025. – 475 б.

3. Оспанова Ә.Қ., Шәбікова Г.Х., Сыздықова Л.И. Физикалық химияның теориялары мен мәселелері: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2021. – 189 б. – ISBN 978-601-04-5546-7.

4. Оспанов Х.Қ., Қамысбаев Д.Х., Абланова Е.Х., Шәбікова Г.Х. Физикалық химия: оқулық. – Алматы, 2014. (Химиялық кинетика және электрохимия тарауы).

5. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2023. – 944 p. – ISBN 978-0-19-884781-6.

Электрондық ресурс: ҚазҰУ ғылыми кітапханасы – elibrary.kaznu.kz

Қосымша әдебиеттер

6. Шәбікова Г.Х., Оспанова Ә.Қ., Ашимхан Н.С. Физикалық химия пәні бойынша есептер (химиялық кинетика және электрохимия). – Алматы: Қазақ университеті, 2016.

7. Оспанова Ә.Қ., Сейілханова Г.А. Химиялық кинетика және электрохимия. – Алматы: Қазақ университеті, 2010.

8. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – 4-е изд. – М.: Высшая школа, 1984.

9. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учебник для вузов. – 7-е изд. – М.: Высшая школа, 2009.

Түсті фонмен – есептер жинағы және кинетикаға арналған қазақ тіліндегі оқу құралы.