104726 – Адсорбция және кеуекті құрылым

Д1. Адсорбцияға кіріспе: негізгі ұғымдар мен даму тарихы

Академиялық дәріс • Физикалық химия және материалтану

Негізгі дереккөз: IUPAC Gold Book; Thommes et al. (2015)

Дәрістің мақсаты және құрылымы

Мақсат
Адсорбция құбылысының физика-химиялық мәнін, негізгі терминдерін, түрлерін және ғылыми дамуының маңызды кезеңдерін жүйелі түсіндіру.

1. **Адсорбцияның анықтамасы және фазалар шекарасы**
2. Адсорбент, адсорбат, адсорбтив және десорбция
3. Физикалық және химиялық адсорбция
4. Адсорбция шамалары, тепе-теңдік және изотермалар
5. Тарихи даму, кеуекті материалдар және қолданылуы

Дереккөз: IUPAC Gold Book; Dąbrowski (2001)

Неге адсорбцияны зерттейміз?

Беттік құбылыс

Фазалардың жанасу бетінде заттың шоғырлануы оның көлемдік концентрациясынан өзгеше болуы мүмкін.

Ғылыми мәні

Адсорбция интерфейстегі өзара әрекеттесулерді, беттік энергияны және молекулалардың таңдамалы байланысуын сипаттайды.

Технологиялық міндеттер

Газды тазарту және бөлу; судан ластағыштарды шығару; катализ; хроматография; дәрілік және функционалдық материалдар.

Зерттеу сұрақтары

Қанша зат адсорбцияланады? Қандай жағдайда? Қаншалықты жылдам? Қай кеуектер қолжетімді? Қайтымдылығы қандай?

Қасиет → беттік әрекеттесу → адсорбция → технологиялық нәтиже

Дереккөз: Dąbrowski (2001), DOI:10.1016/S0001-8686(00)00082-8

Адсорбция: негізгі анықтама және физикалық мән

IUPAC анықтамасының мәні

Адсорбция — фазалар шекарасында зат концентрациясының беттік күштер әсерінен артуы. Газ–қатты дене және сұйық–қатты дене шекараларында кездеседі.

Беттік және көлемдік аймақ

Адсорбция фаза көлемінде біркелкі таралуды емес, интерфейс маңындағы артық жинақталуды білдіреді. Сұйық ерітінділерде теріс адсорбция да мүмкін.

Молекулалардың бетке жиналуы



Сұлбалық сурет (масштаб сақталмаған)

Негізгі ерекшелік: бөлшектердің интерфейстегі концентрациясы өзгеруі

Дереккөз: IUPAC Gold Book, DOI:10.1351/goldbook.A00155

Негізгі терминдер: бір-бірінен ажырату

Адсорбент

Адсорбция жүретін беті бар қатты немесе сұйық фаза. Мысалы: белсендірілген көмір.

Адсорбтив

Адсорбцияға дейін газда не ерітіндіде болатын зат. Мысалы: су буы.

Адсорбат

Бетте адсорбцияланған күйдегі зат. Мысалы: көмір бетіне жиналған молекулалар.

Десорбция

Адсорбцияланған заттың бетті тастап, қоршаған фазаға өту үдерісі.

Адсорбтив (бастапқы фаза) ⇄ адсорбат (беттегі күй)

Дереккөз: IUPAC Gold Book A00152, A00153, A00155, D01620

Адсорбция, абсорбция және сорбция

Адсорбция

Молекулалар фазааралық бетте шоғырланады.

Мысал: белсендірілген көмірдің ерітіндідегі бояғышты ұстап қалуы.

Абсорбция

Зат басқа фазаның көлеміне өтеді және оның ішінде таралады.

Мысал: аммиак газының суға сіңуі.

Сорбция

Адсорбцияны да, абсорбцияны да қамтитын жалпылама ұғым.

Механизм анықталмаса, «сорбция» термині орынды.

Адсорбция ≠ абсорбция; екеуі де сорбциялық үдерістер

Дереккөз: IUPAC Gold Book: A00155; S05769

Физикалық және химиялық адсорбция

Белгісі	Физикалық адсорбция	Химиялық адсорбция
Байланыс табиғаты	Молекулааралық өзара әрекеттесулер	Химиялық байланыс түзілуі
Қабат	Бір немесе бірнеше қабат болуы мүмкін	Көбіне бір қабат
Қайтымдылығы	Көбіне қайтымды, шарттарға тәуелді	Жүйеге байланысты, кейде қайтымсыз
Температура ықпалы	Көп жағдайда төмен T қолайлы	Активтену тосқауылы болуы мүмкін
Мысал	N_2 молекулаларының кеуекті бетке адсорбциясы	CO молекуласының металл бетіндегі химиялық байланысуы

Ескерту: айырмашылық абсолютті емес; нақты жүйеге, температураға және бет табиғатына тәуелді.

Дереккөз: IUPAC Gold Book: P04667; C01048

Адсорбцияның термодинамикалық негіздері

Гиббс энергиясының өзгерісі

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Тұрақты T,p жағдайында өздігінен жүретін үдеріс үшін $\Delta G < 0$.

Экзотермиялық әсер

Көптеген адсорбциялық жүйелерде $\Delta H < 0$; алайда жалпы термодинамикалық мінез-құлық жүйе мен механизмге байланысты.

Адсорбциялық тепе-теңдік

Адсорбция және десорбция жылдамдықтары теңескенде тепе-теңдік орнайды; макроскопиялық адсорбция шамасы тұрақтанады.

Күй параметрлері

Температура T, қысым p немесе ерітінді концентрациясы C, беттің химиялық табиғаты және кеуек құрылымы шешуші рөл атқарады.

Дереккөз: Dąbrowski (2001); физикалық химияның жалпы теңдеулері

Адсорбция мөлшерін сандық сипаттау

Ерітіндідегі адсорбция мөлшерінің массалық балансы

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Шамалардың мағынасы

q_e – тепе-теңдік адсорбциялық сыйымдылық, мг/г;
C_0, C_e – бастапқы және тепе-теңдік концентрациялар, мг/л;
V – ерітінді көлемі, л; m – құрғақ адсорбент массасы, г.

Оқу есебі (шартты мәндер)

C_0 = 100 мг/л; C_e = 20 мг/л; V = 0,10 л; m = 0,20 г.

$q_e = (100 - 20) \times 0{,}10 / 0{,}20 = 40$ мг/г.

Формула: бастапқы және соңғы ерітінді көлемі бірдей, зат жоғалуы тек адсорбциядан деп алынады.

Дереккөз: Dąbrowski (2001); массалық баланс

Адсорбция изотермасы: тепе-теңдік моделі

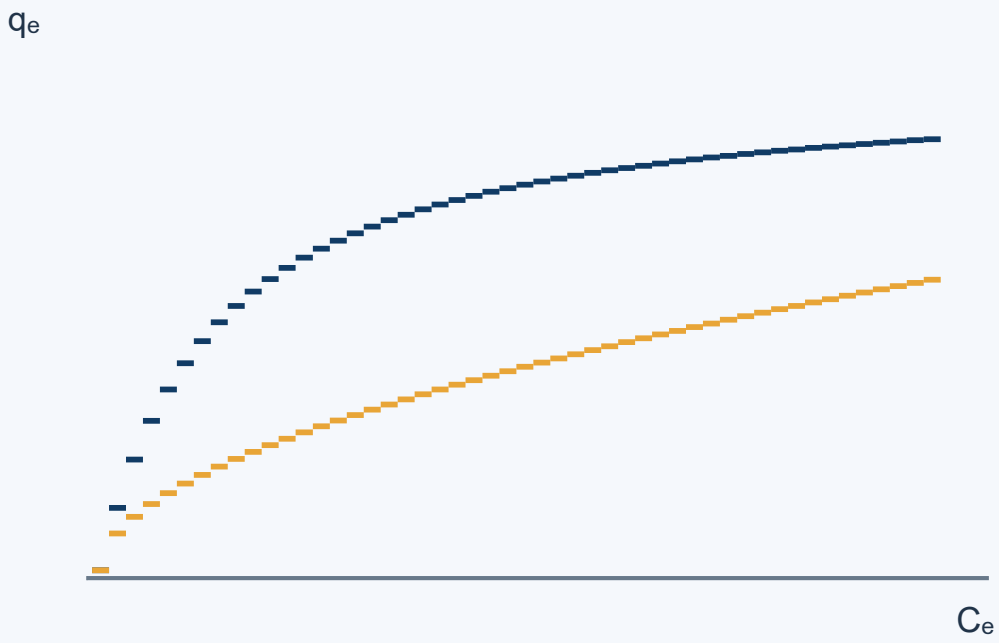
Ленгмюр моделі
$q_e = q_{max} \cdot K^L C_e / (1 + K^L C_e)$

Біртекті орындар және моноқабаттық адсорбция туралы идеалданған жорамал.

Фрейндлихтің эмпирикалық теңдеуі
$q_e = K^f \cdot C_e^{(1/n)}$

Гетерогенді беттер үшін тәжірибелік деректерді сипаттауда қолданылады.

Сұлбалық изотермалар (нақты деректер емес)



Ленгмюр — көк; Фрейндлих — сары

Дереккөз: Langmuir (1918), DOI:10.1021/ja02242a004

Кеуекті құрылым: өлшемдік жіктеу

Микрокеуектер — ≤ 2 нм

Микрокеуектерді толтыру негізгі механизм болуы мүмкін.

Мезокеуектер — 2–50 нм

Қабаттық адсорбция мен капиллярлық конденсация маңызды.

Макрокеуектер — > 50 нм

Масса тасымалы мен ішкі бетке өтуге ықпал етеді.

Кеуек өлшемі ғана емес, пішіні, көлемі және қолжетімділігі де маңызды

Ескерту: 2 нм және 50 нм шекаралары — IUPAC қабылдаған практикалық жіктеу.

Дереккөз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Кеуекті материалдардың негізгі көрсеткіштері

Меншікті бет ауданы

S_{spe}c (м²/г) — массаның бірлігіне келетін бет ауданы; BET әдісімен бағалануы мүмкін, бірақ қолданылу шектеулері бар.

Кеуектер көлемі

V_p (см³/г) — адсорбтивке қолжетімді кеуектер көлемін сипаттайтын шамалардың бірі.

Кеуек өлшемдерінің таралуы

PSD — кеуек өлшемдерінің үлестірімі; газ адсорбциясы деректерінен модельге тәуелді әдістермен есептеледі.

Қолжетімділік және таңдамалылық

Молекуланың өлшемі мен пішіні, диффузия және беттік топтар нақты сыйымдылықты анықтайды.

Жоғары BET беті әрқашан жоғары адсорбциялық тиімділікті білдірмейді

Дереккөз: Thommes et al. (2015)

Адсорбция ғылымының қалыптасуы: XVIII–XIX ғасырлар

1	1773	К. В. Шееле	Көмірдің газдарды ұстап қалуын бақылау
2	1780-жылдар	Т. Ловиц	Көмірмен ерітіндіні түссіздендірудің практикалық маңызы
3	1814	Т. де Соссюр	Газдардың қатты бетке жиналуын жүйелі зерттеу
4	1881	Г. Кайзер	«Адсорбция» терминінің ғылыми қолданысы

Хронология — кең тараған тарихи шолу деректеріне негізделген; әр кезеңде бірнеше зерттеуші қатар еңбек етті.

Дереккөз: Robens (1994), DOI:10.1016/S0167-2991(08)63070-0; Dąbrowski (2001)

XX ғасыр: адсорбция теориясының дамуы

1900–1903	**Белсендірілген көмір және хроматография**	Өнеркәсіптік көмір өндірісінің іргетасы; М. Цветтің бөлу әдісі.
1906	**Фрейндлих изотермасы**	Концентрацияға тәуелді адсорбцияны эмпирикалық сипаттау.
1918	**Ленгмюр теориясы**	Бірқабатты адсорбцияның молекулалық моделі.
1938	**BET теориясы**	Көпқабатты газ адсорбциясына сүйенген бет ауданын бағалау тәсілі.
1985–2015	**IUPAC ұсынымдары**	Газ адсорбциясы, кеуек жіктемесі және талдау әдістемелерін стандарттау.

Дереккөз: Langmuir (1918); Dąbrowski (2001); Thommes et al. (2015)

Қазіргі адсорбенттер және қолданылу бағыттары

Белсендірілген көмір	Су, ауа тазарту; органикалық молекулаларды адсорбциялау
Цеолиттер	Молекулалық елеу, кептіру, газ қоспаларын бөлу
Силикагель	Ылғалды адсорбциялау, кептіру
Металл-органикалық қаңқалар (MOF)	Реттелетін кеуектер, газ сақтау және бөлу саласындағы зерттеулер
Кеуекті оксидтер және көміртекті материалдар	Катализатор тасымалдағышы, электрод және функционалдық сорбенттер

Дереккөз: Dąbrowski (2001); Thommes et al. (2015)

Қорытынды: негізгі тұжырымдар

1. Адсорбция — фазааралық шекарада заттың артық жиналуымен сипатталатын беттік құбылыс.

2. Адсорбент, адсорбтив, адсорбат және десорбция ұғымдарын дұрыс ажырату қажет.

3. Физикалық және химиялық адсорбция өзара әрекеттесу табиғатымен ерекшеленеді.

4. Изотермалар адсорбцияның тепе-теңдік сипаттамасын береді, ал олардың қолданылуы модель жорамалдарына тәуелді.

5. Кеуек өлшемі, бет ауданы және беттік химия адсорбциялық қасиеттерді бірге анықтайды.

Дереккөз: IUPAC Gold Book; Langmuir (1918); Thommes et al. (2015)

Бақылау сұрақтары және өзіндік жұмыс

Бақылау сұрақтары

1. Адсорбция мен абсорбцияның негізгі айырмасы қандай?
2. Адсорбент, адсорбтив және адсорбатты мысалмен түсіндіріңіз.
3. Физикалық адсорбция химиялық адсорбциядан қалай ерекшеленеді?
4. Ленгмюр моделінің негізгі жорамалдары қандай?
5. IUPAC кеуектерді қалай жіктейді?

Шағын тапсырма

Шарт: 0,50 г сорбентке 200 мл ерітінді берілді. Бастапқы концентрация 60 мг/л, тепе-теңдікте 15 мг/л.

1) q_e шамасын есептеңіз.
2) Нәтиженің өлшем бірлігін түсіндіріңіз.
3) Қай эксперименттік факторлар оның өзгеруіне ықпал етеді?

Жауап: q_e = 18 мг/г.

Дереккөз: Дәрістің мазмұны бойынша авторлық оқу тапсырмалары

Пайдаланылған ғылыми әдебиеттер

1. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (Gold Book). «Adsorption». DOI: 10.1351/goldbook.A00155.

2. IUPAC. Gold Book. «Physisorption» және «Chemisorption». DOI: 10.1351/goldbook.P04667; 10.1351/goldbook.C01048.

3. Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135–224. DOI: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.

4. Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. JACS, 40, 1361–1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.

5. Thommes, M. et al. (2015). Physisorption of gases… Pure and Applied Chemistry, 87, 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

6. Robens, E. (1994). Some intriguing items in the history of adsorption. Studies in Surface Science and Catalysis, 87, 109–118. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)63070-0.

Дереккөз: DOI сілтемелері авторлардың түпнұсқа жарияланымдарына апарады