104726 – Адсорбция және кеуекті құрылым

Д2. Адсорбция түрлері: физикалық және химиялық адсорбция

Академиялық дәріс • Беттік құбылыстар және физикалық химия

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

Дәрістің мақсаты мен мазмұны

Мақсат

Физикалық және химиялық адсорбцияның молекулалық механизмдерін, термодинамикалық ерекшеліктерін, кинетикасын және тәжірибелік ажырату тәсілдерін ғылыми негізде салыстыру.

1. Адсорбция түрлерін жіктеу және молекулалық күштер
2. Физикалық адсорбция: энергия, қабаттар және кеуектер
3. Химиялық адсорбция: беттік байланыс және активтену
4. Температура, қысым, кинетика және изотермалар
5. Зерттеу әдістері, қолдану және салыстыру

Дереккөз: IUPAC Gold Book: P04667, C01048

Адсорбция түрлерінің ғылыми жіктемесі

Физикалық адсорбция (physisorption)

Адсорбент пен адсорбат арасындағы молекулааралық күштерге негізделеді. Электрондық орбитальдардың елеулі қайта құрылуы болмайды. Газ–қатты дене жүйелерінде көпқабатты адсорбция және микрокеуектердің толуы мүмкін.

Химиялық адсорбция (chemisorption)

Адсорбат пен адсорбент арасында химиялық байланыс түзіледі. Молекуланың электрондық күйі өзгеруі, байланыстар әлсіреуі немесе үзілуі мүмкін. Әдетте беттегі белсенді орталықтардың бірқабатты толуымен байланысты.

Жіктеудің басты критерийі — адсорбат пен беттің әрекеттесу табиғаты

Дереккөз: IUPAC Gold Book, DOI:10.1351/goldbook.P04667; C01048

Физикалық адсорбцияның молекулалық механизмі

Молекулааралық әрекеттесулер

Дисперсиялық (Лондон), диполь–диполь, индукциялық және электростатикалық құрамдастар жүйеге қарай ықпал етеді.

Маңызды белгілері

Адсорбаттың химиялық табиғаты көбіне сақталады; қыздырғанда немесе қысымды азайтқанда десорбция мүмкін; кеуек геометриясы адсорбцияны күшейтеді.

Бет үстіндегі молекулалық қабаттар



Сұлбалық модель: көпқабатты адсорбция

Физикалық адсорбция — беттік және кеуекішілік молекулааралық күштердің нәтижесі

Дереккөз: IUPAC: Physisorption (P04667)

Химиялық адсорбцияның молекулалық механизмі

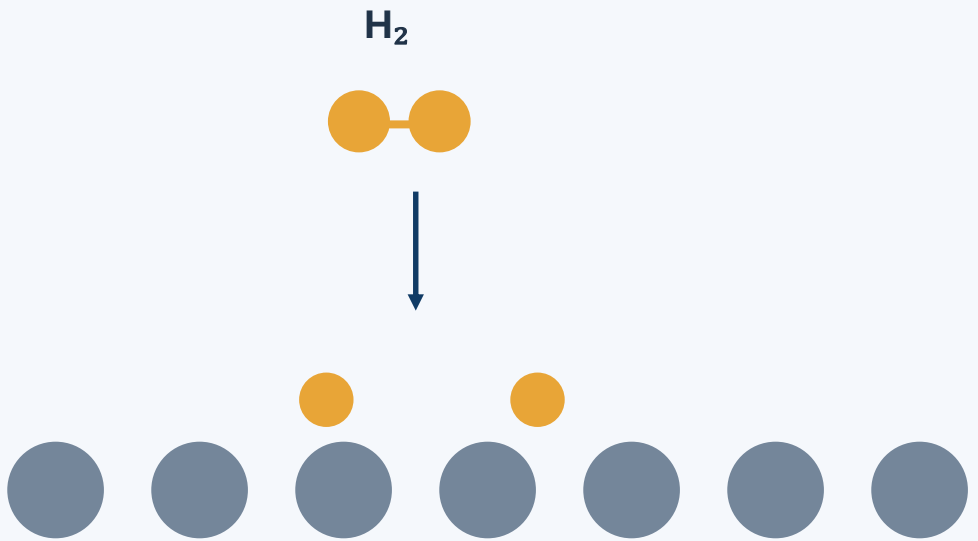
Беттік химиялық байланыс

Коваленттік, иондық немесе аралас сипаттағы байланыс түзілуі мүмкін. Адсорбцияланатын молекуланың электрондық құрылымы өзгеруі ықтимал.

Белсенді орталықтар

Байланыс түзілуі беттің құрамы мен кристаллографиялық учаскесіне тәуелді; металл катализаторларда атомдық және молекулалық адсорбция байқалады.

Диссоциациялық хемосорбция мысалы



Мысал: $H_2 \rightarrow 2H^*$ (металл бетінде)

Дереккөз: IUPAC: Chemisorption (C01048)

Физикалық және химиялық адсорбцияны салыстыру

Сипаттама	Физикалық	Химиялық
Күштің табиғаты	Молекулааралық әрекеттесулер	Химиялық байланыс
Электрондық күй	Елеулі өзгеріссіз	Жиі өзгереді
Қабат саны	Бірнеше қабат мүмкін	Көбіне бір қабат
Арнайылық	Әдетте төмендеу	Жиі таңдамалы
Қайтымдылық	Көп жағдайда оңай	Жүйеге тәуелді
Активтену тосқауылы	Элементар сатыда әдетте жоқ	Болуы да, болмауы да мүмкін

Бұл белгілер — жиі байқалатын үрдістер. Энергия мәні мен қайтымдылық бойынша қатаң әмбебап шекара жоқ.

Дереккөз: IUPAC Gold Book P04667; C01048; IUPAC colloid manual

Адсорбция энергиясы және термодинамика

Термодинамикалық шарт

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$$

Тұрақты T,p жағдайында өздігінен жүретін адсорбция үшін $\Delta G_{ads} < 0$. Көп жүйелерде адсорбция экзотермиялық: $\Delta H_{ads} < 0$.

Адсорбциялық жылу

Физикалық адсорбцияның жылу эффектісі көбіне конденсация жылуымен шамалас; химиялық адсорбция жиі күштірек байланысқа ие. Диапазондар қабаттасады — энергия жалғыз критерий емес.

Температура жоғарылағанда

Экзотермиялық тепе-теңдік адсорбция көбіне азаяды; алайда тасымал мен активтену кинетикасы жылдамдауы мүмкін.

Энтропиялық құрамдас

Молекуланың бетке бекітілуі қозғалыс еркіндігін шектейді; ерітіндіде еріткіш ығысуы жалпы энтропия әсерін күрделендіреді.

Термодинамика үдерістің мүмкіндігін, кинетика оның жылдамдығын сипаттайды

Дереккөз: IUPAC colloid manual; Atkins & de Paula, Physical Chemistry

Потенциалдық энергия профилі және активтену

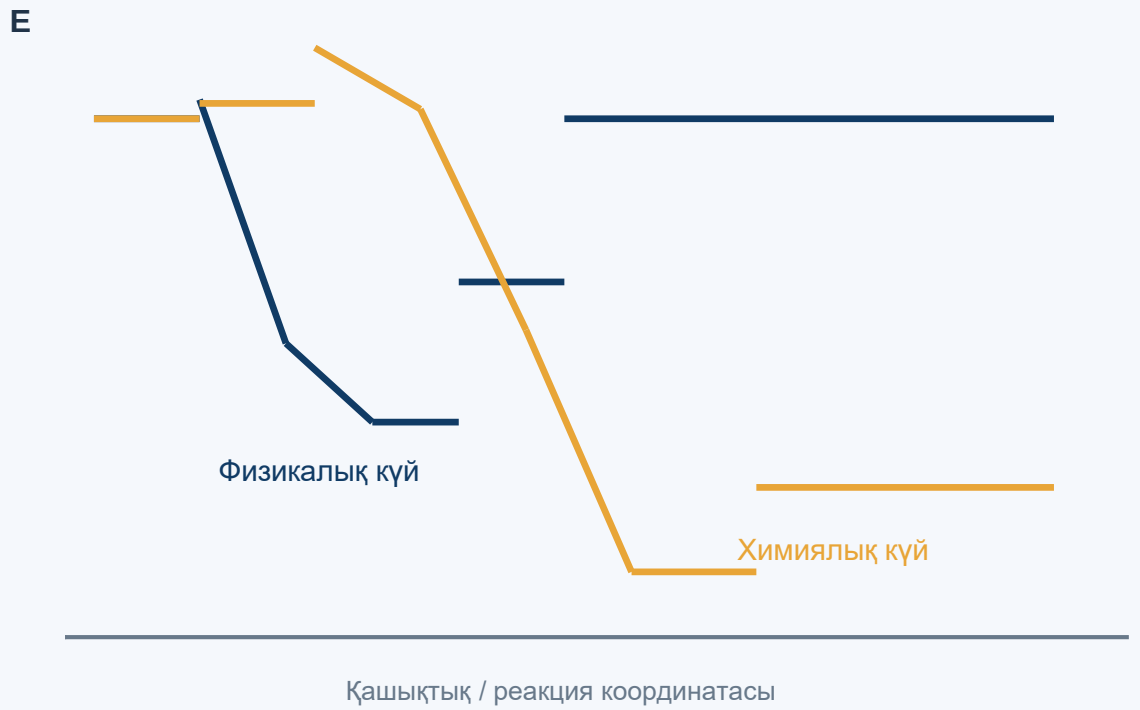
Энергиялық түсіндірме

Физикалық адсорбция — әлсіздеу потенциалдық минимум; химиялық адсорбция — тереңірек байланысқан күй. Аралық активтену тосқауылы болуы мүмкін.

Активтену тосқауылы

Хемосорбция міндетті түрде активтенген болмайды: кей жүйеде тосқауылсыз жүреді. Тәжірибедегі баяу саты диффузия болуы мүмкін.

Сұлбалық энергия диаграммасы



Тек сапалық схема, нақты энергия масштабы емес

Дереккөз: IUPAC manual: Chemisorption and physisorption

Газ қысымы мен температураның әсері

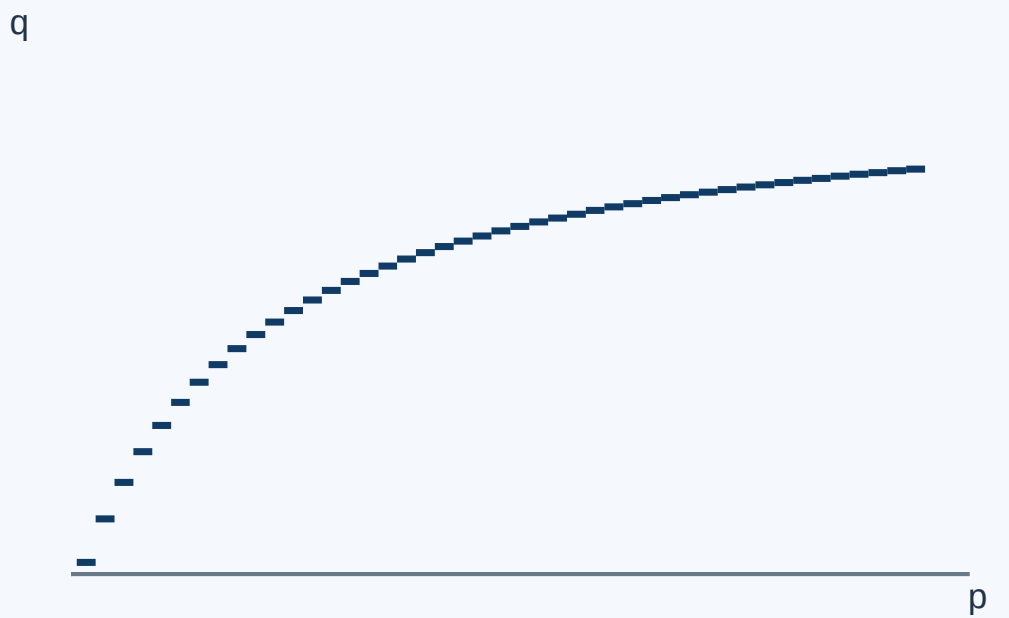
Газ фазасындағы қысым

Тұрақты температурада газ қысымы өскенде физикалық адсорбция мөлшері көбіне артады, кейін қанығу немесе көпқабатты адсорбция байқалуы мүмкін.

Температураның әсері

Экзотермиялық адсорбцияның тепе-теңдік мөлшері көбіне T артқанда кемиді. Ал химиялық адсорбцияда активтену тосқауылы болса, бастапқы жылдамдық артуы мүмкін.

Қысымға тәуелділік (оқу схемасы)



Тепе-теңдік адсорбцияның қанығатын түрі

Дереккөз: IUPAC manual § Chemisorption and physisorption

Моноқабатты және көпқабатты адсорбция

Ленгмюр моделі

$q = q_m \, Kp / (1 + Kp)$
Біртекті, тәуелсіз белсенді орындар және бірқабатты толу жорамалдары.

BET моделі

$p/[v(p_0 - p)] = 1/(v_m C) + [(C-1)/(v_m C)] \cdot (p/p_0)$
Көпқабатты газ адсорбциясының идеалданған теориясы.

Ленгмюрдің қолданылу шекарасы

Нақты гетерогенді бетте, бүйірлік өзара әрекеттесулерде және кеуек толу механизмінде модель параметрлерін тікелей молекулалық мағынада түсіндіру сақтықты талап етеді.

BET әдісінің шектеулері

Микрокеуекті материалдарда BET диапазонын таңдауды тексеру қажет; алынған бет ауданы «нақты геометриялық бетпен» әрқашан сәйкес емес.

Белгілер: p — тепе-теңдік қысым; p_0 — қаныққан бу қысымы; v — адсорбцияланған көлем; v_m — моноқабат сыйымдылығы.

Дереккөз: Langmuir (1918); Brunauer, Emmett & Teller (1938)

Физикалық адсорбция және кеуектердің толуы

Микрокеуектер: ≤ 2 нм

Қарама-қарсы кеуек қабырғалары потенциалдарының қабаттасуынан газ молекулалары өте төмен салыстырмалы қысымда толуы мүмкін. Түрі I изотермасы жиі кездеседі.

Мезокеуектер: 2–50 нм

Қабаттық адсорбциямен қатар капиллярлық конденсация жүруі мүмкін. IV(a) типті изотермада гистерезис циклі жиі байқалады.

Макрокеуектер: > 50 нм

Заттың бөлшек ішіне тасымалдануына ықпал етеді; жоғары салыстырмалы қысымда конденсация әсері байқалуы мүмкін.

Механизм кеуек өлшеміне, геометриясына және адсорбтивтің қасиетіне тәуелді

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

Адсорбция және десорбция кинетикасы

Ленгмюрдің қарапайым кинетикалық моделі

$d\theta/dt = k_a p(1-\theta) - k_d \theta$

θ — беттің толу дәрежесі; k_a — адсорбция тұрақтысы; k_d — десорбция тұрақтысы; p — қысым.

Тепе-теңдік шарты

$d\theta/dt = 0$ болғанда:
$\theta = Kp/(1 + Kp)$, мұнда $K = k_a/k_d$.

Бұл — идеалданған бірорынды, бірқабатты адсорбция моделі.

Шынайы жүйелердегі шектеулер

Сыртқы пленка, ішкі диффузия, кеуек өлшемдері және реакция жылдамдығы жалпы кинетикаға әсер етеді.

Тәжірибелік диагностика

Температура, бөлшек өлшемі, араластыру, байланыс уақыты және кері десорбцияны салыстырып зерттейді.

Дереккөз: Langmuir (1918); физикалық химияның кинетикалық моделі

Адсорбция механизмін қалай анықтаймыз?

Газ адсорбциясының изотермалары	BET ауданы, кеуек көлемі, изотерма пішіні мен гистерезис физикалық адсорбцияны сипаттайды.
FTIR / DRIFTS	Адсорбат–бет байланыстарындағы функционалдық топтар мен тербеліс жиіліктері өзгерісін зерттейді.
XPS	Беттің элементтік құрамы мен химиялық күйін бағалайды; химиялық адсорбцияға қосымша дәлел береді.
TPD / TPR	Температура бойынша десорбция / тотықсыздану бейіні адсорбциялық орындар мен беріктіктің салыстырмалы ерекшеліктерін ашады.
Калориметрия және кинетика	Адсорбциялық жылу, активтену және жылдамдық параметрлері механизмге қатысты қосымша ақпарат береді.

Бір ғана өлшеу «физикалық» не «химиялық» механизмді толық дәлелдеуге жеткіліксіз болуы мүмкін.

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

Физикалық адсорбцияның технологиялық мысалдары

Белсендірілген көмір

Газ қоспаларынан органикалық буларды немесе судағы органикалық молекулаларды ұстап қалу. Механизмге гидрофобтық әсерлесу, дисперсиялық күштер және кеуектердің толуы ықпал етеді.

Цеолит және молекулалық елеу

Суды, CO_2 және басқа молекулаларды іріктеп адсорбциялау; кеуек геометриясы мен полярлық орталықтар селективтілікке әсер етеді.

Силикагельмен кептіру

Су молекулаларының беттік силанол топтарымен өзара әрекеттесуі және кеуектерде жинақталуы ылғал ұстау қабілетін анықтайды.

Газдарды қысыммен бөлу (PSA)

Қысымды циклдік өзгерту арқылы газ компоненттерінің адсорбция/десорбция айырмашылығын технологиялық мақсатта пайдалану.

Дереккөз: Thommes et al. (2015); IUPAC definitions

Химиялық адсорбцияның технологиялық мысалдары

Гетерогенді катализ

H_2 молекуласының Pt, Pd, Ni тәрізді металдарда диссоциациялық хемосорбциясы катализдік гидрлеу сатыларында маңызды. Нақты механизм металл бетіне және жағдайға тәуелді.

CO және беттік металл орталықтары

CO молекуласының металға координациялық байланысуы беттік спектроскопияда зерттеледі; байланыс күші беттің электрондық күйіне байланысты.

Қышқыл-негіздік орталықтар

Қышқыл не негіздік функционалдық топтары бар беттер белгілі молекулалармен айқын химиялық өзара әрекеттесуге түсуі мүмкін.

Селективті газ ұстау

Аминмен функционалданған сорбенттерде CO_2 байланысуының химиялық үлесі маңызды болуы мүмкін; су мен температура механизмді өзгертеді.

Дереккөз: IUPAC chemisorption; Langmuir (1918)

Жағдайлық есеп: механизмді талдау

Эксперименттік жағдай (шартты)

A материалы N_2 газын 77 K-та қабылдап, қыздырғанда толық дерлік десорбциялайды; изотермада микрокеуек толу белгісі байқалады.

B материалы CO-ны металл бетінде ұстайды; FTIR-де жаңа беттік байланысқа сәйкес жұтылу аймағы байқалады.

Сұрақ: екі жүйеде қандай адсорбция басым?

Талдау және қорытынды

A жүйесінде физикалық адсорбция басым болуы ықтимал. Қайтымдылық, төмен температура және кеуек толуы — үйлесімді белгілер.

B жүйесінде химиялық адсорбция болуы мүмкін, бірақ растау үшін XPS/TPD, бақылау тәжірибесі және өзге деректер қажет.

Жеке белгілер жалғыз өзі механизмді дәлелдемейді.

Дереккөз: Оқу есебі: шартты деректер

Қорытынды: негізгі ғылыми тұжырымдар

1. Физикалық адсорбцияның негізі — молекулааралық күштер; электрондық орбитальдар елеулі өзгермейді.

2. Химиялық адсорбцияда адсорбат пен беттің арасында химиялық байланыс пайда болады.

3. Қабат саны, энергия, активтену және қайтымдылық — пайдалы, бірақ әмбебап қатаң критерий емес.

4. Қысым, температура, кеуек өлшемдері және бет құрамы адсорбция шамасы мен кинетикасын өзгертеді.

5. Механизмді сенімді анықтау үшін изотермаларды спектроскопиялық, термиялық және кинетикалық деректермен біріктіру қажет.

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

Бақылау сұрақтары мен әдебиеттер

Бақылау сұрақтары

1. Физикалық және химиялық адсорбцияны қандай молекулалық күштер ажыратады?
2. Хемосорбция міндетті түрде активтене ме?
3. Қай жағдайда көпқабатты адсорбция түзіледі?
4. Қысым мен температураның әсерін түсіндіріңіз.
5. FTIR, XPS және TPD әдістері қандай ақпарат береді?

Негізгі әдебиеттер

1. IUPAC Gold Book. Physisorption. DOI: 10.1351/goldbook.P04667.

2. IUPAC Gold Book. Chemisorption. DOI: 10.1351/goldbook.C01048.

3. Langmuir, I. (1918). JACS, 40, 1361–1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.

4. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). JACS, 60, 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.

5. Thommes, M. et al. (2015). PAC, 87, 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

Дереккөз: IUPAC Gold Book; ACS Publications; Pure and Applied Chemistry