Д7. Адсорбцияның термодинамикасы мен кинетикасы

Академиялық дәріс · Физикалық химия

Тепе-теңдік · Энергетика · Жылдамдық · Диффузия

Дәрістің мақсаты және оқу нәтижелері

Мақсаты

Адсорбцияның қозғаушы күшін, жылу эффектісін, тепе-теңдігін және уақыт бойынша өту заңдылықтарын түсіндіру.

1. Термодинамика

ΔG°, ΔH°, ΔS°, K° шамаларын ажырату

2. Температура

Вант-Гофф және Аррениус заңдылықтарын түсіндіру

3. Кинетика

PFO, PSO және Элович модельдерін қолдану

4. Массаберу

Сыртқы пленкалық және ішкі кеуектік диффузияны ажырату

Термодинамика мен кинетика: негізгі айырмашылық

Термодинамика – «Қаншалықты?»

- Тепе-теңдікке жету мүмкіндігі
- Тепе-теңдік мөлшері q_e
- Процестің энергетикалық тиімділігі
- Стандартты еркін энергия ΔG°
- Температураға тәуелді K°

Кинетика – «Қандай жылдамдықпен?»

- q_t өзгерісінің уақытқа тәуелділігі
- Жылдамдық тұрақтылары k
- Адсорбция мен десорбция динамикасы
- Диффузиялық кедергілер
- Тепе-теңдікке жету уақыты

Ескерту: жоғары тепе-теңдік сыйымдылық жоғары жылдамдықты міндетті түрде білдірмейді.

Адсорбциялық тепе-теңдік және химиялық потенциал

Тепе-теңдік шарты

μ_i(сұйық/газ) = μ_i(адсорбциялық фаза)

Бір компоненттің фазалар арасындағы потенциалдары теңеседі

Химиялық потенциал

$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

Мұндағы a_i – өлшемсіз активтілік; идеалдық жуықтауда концентрациямен немесе қысыммен байланыстырылуы мүмкін.

Физикалық мазмұны

- Адсорбция мен десорбция ағындары теңеседі
- q_e мәні T, p немесе C_e-ге тәуелді
- Тепе-теңдік – динамикалық күй

Адсорбцияның термодинамикалық функциялары

Негізгі байланыс

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

Стандартты күйге қатысты, T – абсолют температура

Маңызды шектеу

Адсорбция жылуы және есептелген ΔH° әр түрлі температура мен жабылу дәрежесінде өзгеруі мүмкін. ΔG° таңбасы адсорбция жылдамдығын сипаттамайды.

Белгілердің мағынасы

$\Delta G^\circ < 0$: таңдалған стандартты күйде термодинамикалық қолайлы

$\Delta H^\circ < 0$: экзотермиялық

$\Delta H^\circ > 0$: эндотермиялық

ΔS°: жүйе мен ортаның энтропиялық үлесі

Тепе-теңдік константасы және ΔG°

IUPAC-қа сәйкес

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

K° — өлшемсіз стандартты тепе-теңдік константасы

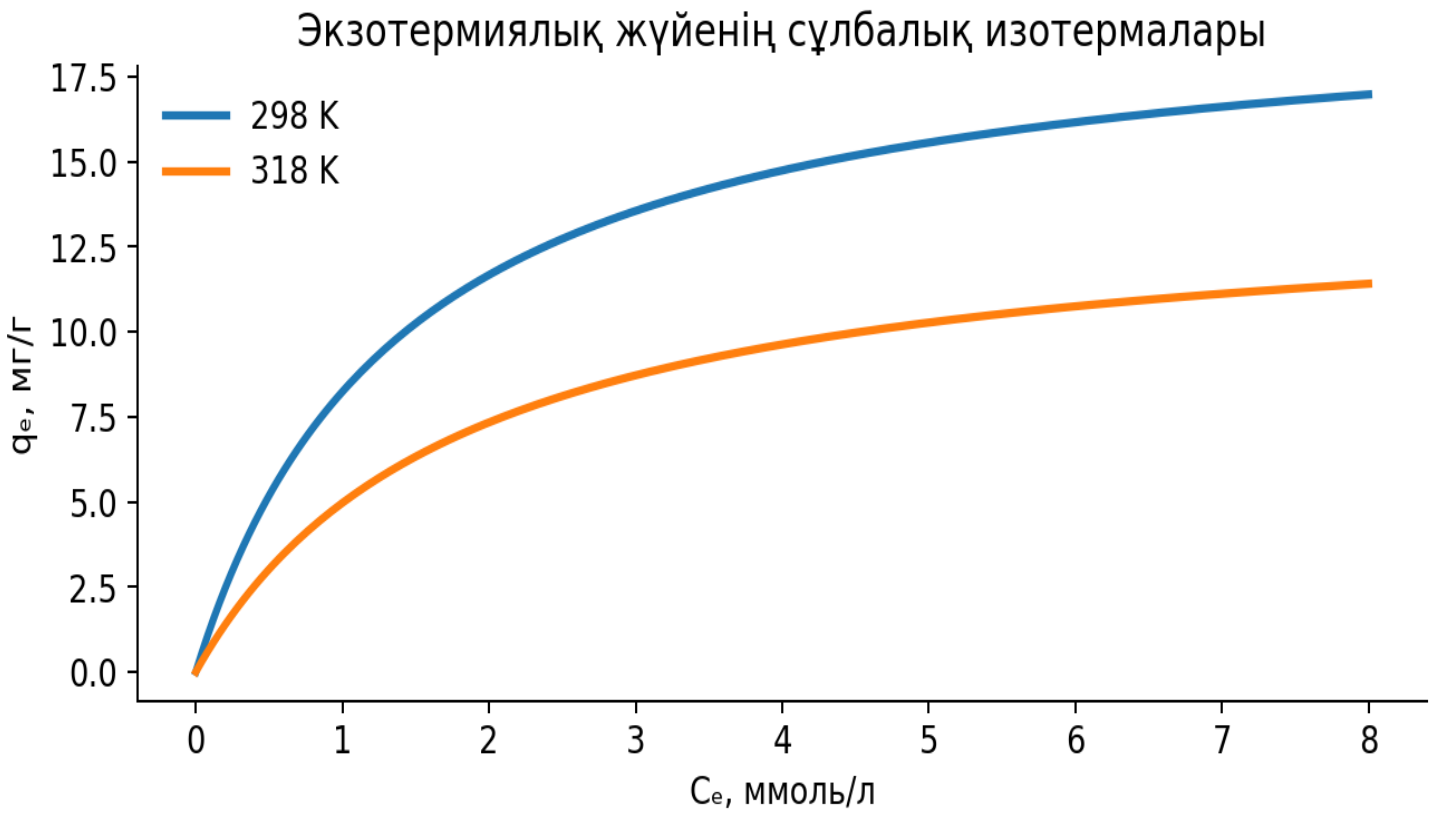
Жиі кездесетін ғылыми қате

Бірлігі л/г немесе л/мг болатын Kd, KL коэффициентін ln ішіне тікелей қоюға болмайды. Стандартты күй мен активтілік анықтамасы қажет.

Талдау тәртібі

1. Тепе-теңдік моделін таңдау
2. Стандартты күйді белгілеу
3. Өлшемсіз K° анықтау
4. ΔG° есептеу
5. Нәтижені белгі-конвенциясымен түсіндіру

Температура және адсорбция тепе-теңдігі



Экзотермиялық адсорбция

- Температура артқанда тепе-теңдік сыйымдылық жиі төмендейді.
- Бірақ нақты тенденция адсорбатқа, еріткішке және адсорбентке тәуелді.
- График – сұлбалық, эксперименттік дерек емес.

Вант-Гофф теңдеуі

Температуралық тәуелділік

$$\ln K^\circ = -\Delta H^\circ/(RT) + \Delta S^\circ/R$$

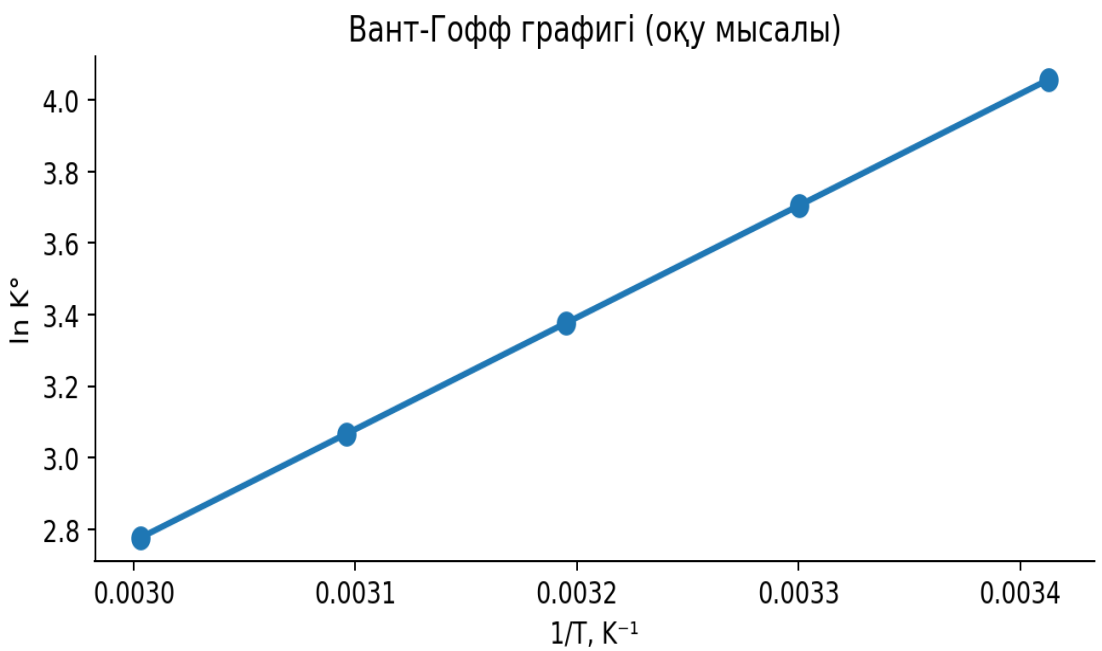
ΔH° мен ΔS° шамамен тұрақты болғанда

Сызықтық графикті түсіндіру

x = 1/T; y = ln K°

Көлбеулік = −ΔH°/R

Осьпен қиылысу = ΔS°/R



Оқу мысалы: ΔH° = −26 кДж/моль, ΔS° = −55 Дж/(моль·К).

Адсорбция жылуы және изостериялық жылу

Клаузиус–Клапейрон тәсілі

$$q_{st} \approx -R\,[\partial \ln p / \partial(1/T)]q$$

Тұрақты адсорбцияланған мөлшерде, қолданылу шарттарын ескеру қажет

Жылудың бірнеше анықтамасы

Дифференциалдық жылу, интегралдық жылу және изостериялық жылу бір ұғым емес. Қолданылған анықтама мен таңба келісімін нақты көрсету қажет.

Нені көрсетеді?

- Адсорбент–адсорбат әрекеттесу энергиясы
- Бет энергиясының біртекті еместігі
- q өзгергенде жылудың өзгеруі
- Газ адсорбциясының температуралық изотермалары негізінде анықталады

Адсорбция кинетикасы: тәжірибелік шамалар

Сұйық фазадағы массалық баланс

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m$$

q_t – мг/г; C – мг/л; V – л; m – г

Өлшемдер

q_e – тепе-теңдік сыйымдылығы; q_t – t уақытындағы сыйымдылық; C_e – тепе-теңдік концентрациясы. Сынамаларды алу жалпы көлемді өзгертсе, массалық баланс түзетіледі.

Тәжірибе хаттамасы

- C_0, V, m мәндерін тіркеу
- t бойынша үлгі алу
- Концентрацияны калибрлеу қисығымен анықтау
- Бос бақылау/адсорбент бақылауы
- Қайталау және қателікті бағалау

Псевдобірінші ретті кинетикалық модель (PFO)

Лагерген типті теңдеу

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$$

k_1 – уақыт$^{-1}$

Интегралдық түрі

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)]$$

$q_t(0) = 0$ жағдайында

Маңызды жайт

- Қисық тепе-теңдікке асимптоталық жақындайды
- q_e және k_1 деректерге сәйкес таңдалады
- Жақсы сәйкестік жеке механизмді дәлелдемейді

Псевдоекінші ретті кинетикалық модель (PSO)

Дифференциалдық түрде

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2$$

k_2: г/(мг·мин), егер q – мг/г және t – мин

Интегралдық түрде

$$q_t = (k_2 q_e^2 t)/(1 + k_2 q_e t)$$

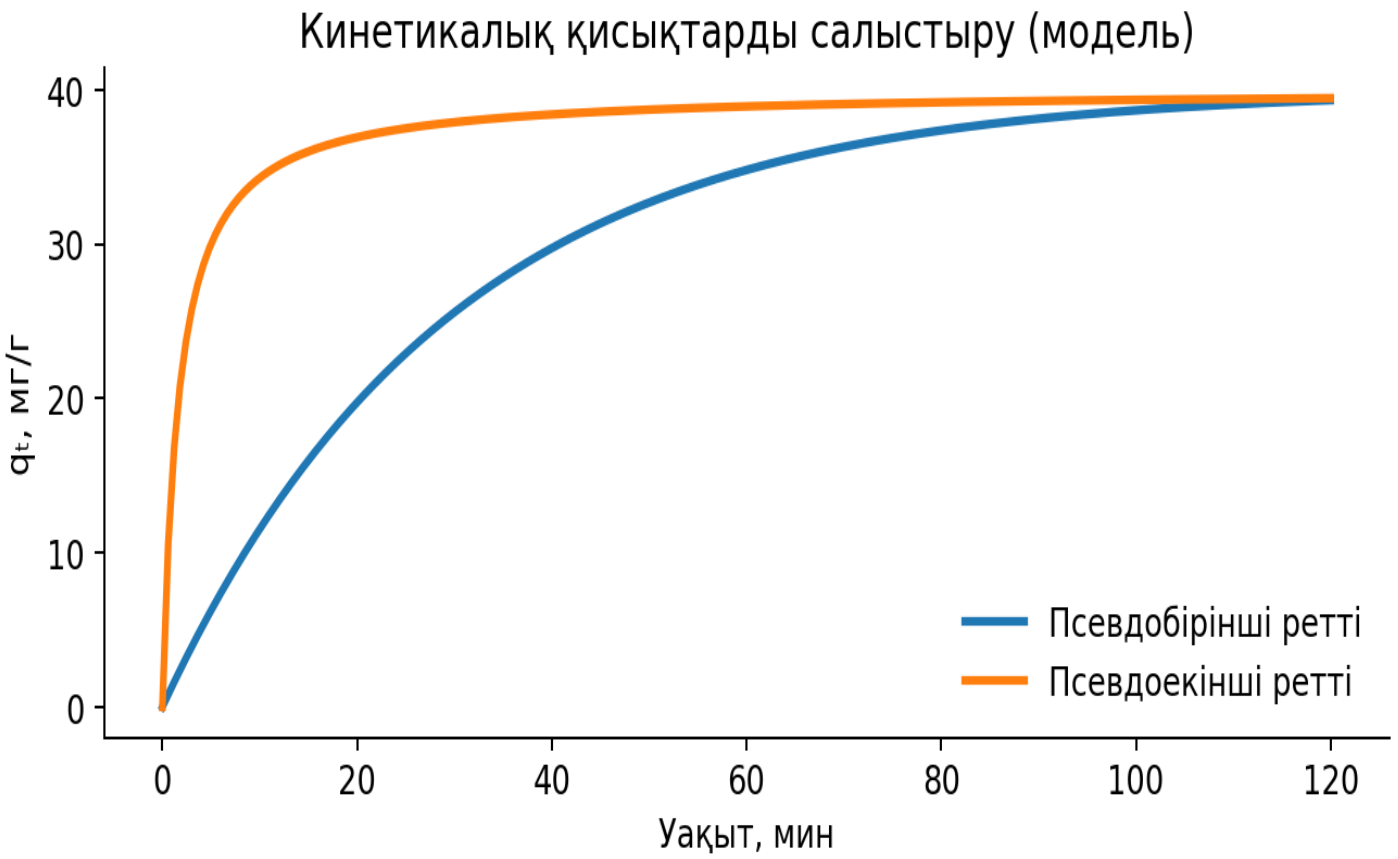
Сызықтық түрі: $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$

Ғылыми түсіндіру

PSO моделінің R^2 көрсеткіші жоғары болуы хемосорбцияны автоматты түрде дәлелдемейді. Механизм үшін тәуелсіз спектроскопиялық, термодинамикалық және диффузиялық дәлелдер қажет.

Ho & McKay (1999), doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5

PFO және PSO модельдерін салыстыру



Деректерді өңдеу

- Бірдей уақыттық эксперимент
- Сызықтық емес регрессияны қолдану
- q_e(calc) пен q_e(exp) салыстыру
- RMSE, AIC және қалдықтарды тексеру
- Тек R^2 негізінде шешім қабылдамау

Элович моделі және гетерогенді бет

Элович теңдеуі

$$dq_t/dt = \alpha \exp(-\beta q_t)$$

α – бастапқы жылдамдық параметрі; β – бәсеңдеу коэффициенті

Қолданылу мәнмәтіні

Біртекті емес энергетикалық орталықтары бар беттердегі кинетиканы эмпирикалық сипаттау үшін пайдаланылады. Үйлесімділік механизмге бірегей дәлел болмайды.

Модельді түсіндіру

- Бастапқы сатыда q_t жылдам өседі
- Уақыт өте өсу баяулайды
- Нақты параметрлер шартқа тәуелді
- Есептеу мен графикте өлшем бірлігін көрсету керек

Адсорбция жылдамдығын шектейтін сатылар

1. Сыртқы массаберу

Ерітінді көлемінен бөлшек шекарасына тасымал.

Араластыру қарқынына, тұтқырлыққа, гидродинамикаға тәуелді.

2. Кеуекішілік диффузия

Кеуек арналары арқылы заттың таралуы.

Бөлшек өлшемі мен кеуек геометриясы маңызды.

3. Беттік саты

Адсорбция орталығына бекіну және мүмкін болатын құрылымдық қайта ұйымдасу.

Әр қадамның уақыт масштабы әр түрлі.

Weber & Morris (1963), doi:10.1061/JSEDAI.0000430

Вебер–Моррис кеуекішілік диффузия моделі

Эмпирикалық өрнек

$$q_t = k_i d\ \sqrt{t} + C$$

C – шекаралық қабат әсерін сипаттайтын кесінді

Графикті талдау

Бірнеше сызықтық учаске бірнеше массаберу сатысын көрсете алады. Нөлден өтпеу диффузиядан басқа кедергілердің де ықпалын меңзейді.

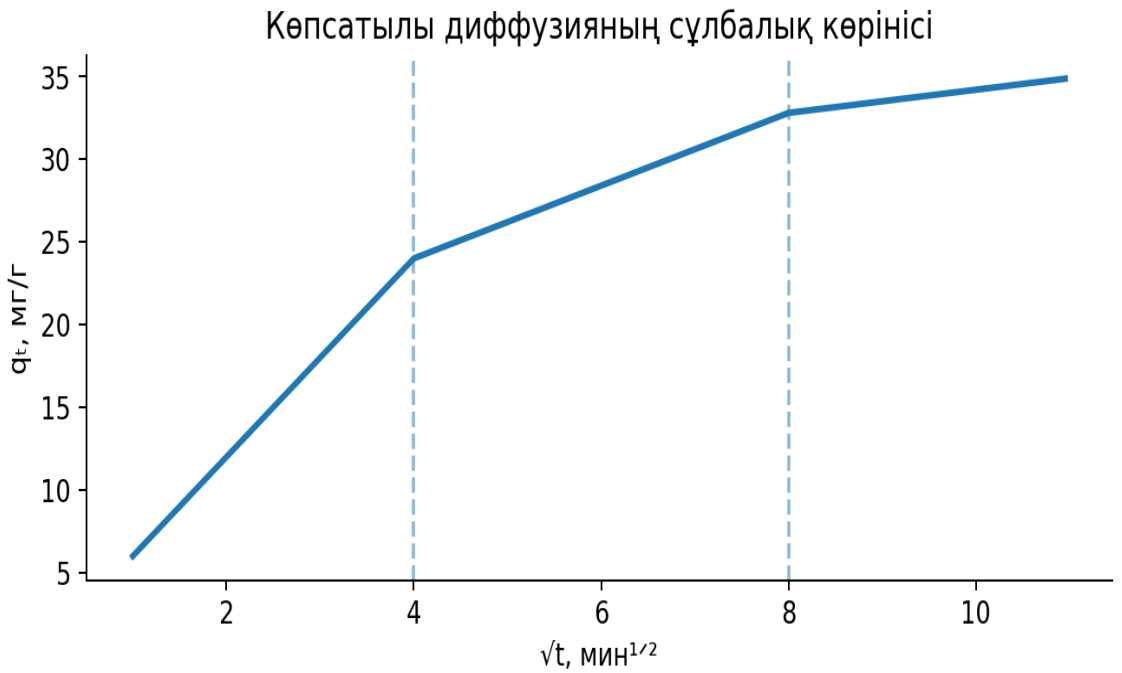


График – әдісті түсіндіруге арналған сұлбалық қисық.

Аррениус теңдеуі және активтену энергиясы

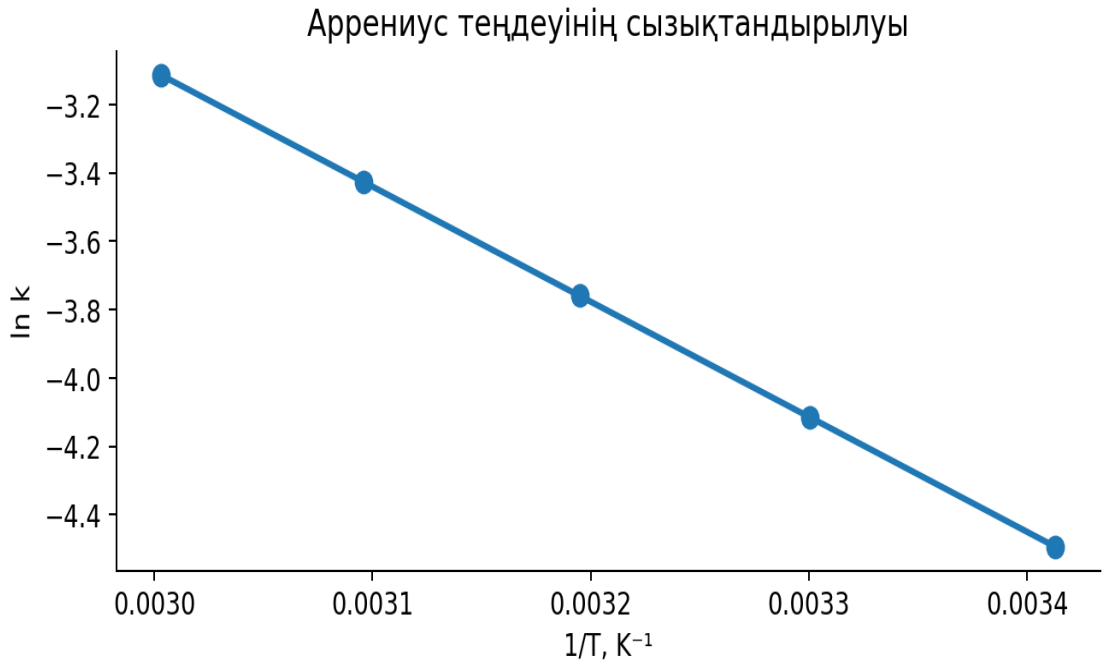
Кинетикалық тәуелділік

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/(RT)$$

Түсіндіру

E_a – таңдалған кинетикалық модельдің жылдамдық параметрінен алынған «көрінерлік» активтену энергиясы. Ол жалғыз өзі физикалық/химиялық адсорбцияны анықтамайды.



Зертханалық есеп: адсорбция сыйымдылығы

Берілгені

C_0 = 100 мг/л

C_t = 42 мг/л

V = 0,100 л

m = 0,200 г

q_t шамасын есептеңіз.

Шешуі

$q_t = (100 - 42) \times 0{,}100 / 0{,}200$

q_t = 29,0 мг/г

Нәтиже тек көрсетілген t уақытына қатысты.

Зертханалық есеп: термодинамикалық параметр

Берілгені

$T = 298$ K

$K^\circ = 10$ (өлшемсіз)

$R = 8{,}314$ Дж/(моль·К)

$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$

Шешуі

$\Delta G^\circ = -8{,}314 \times 298 \times \ln 10$

$\Delta G^\circ \approx -5706$ Дж/моль

$\Delta G^\circ \approx -5{,}71$ кДж/моль

Теріс белгі таңдалған стандартты күйдегі қолайлылықты білдіреді.

Модельдерді ғылыми салыстыру және валидациялау

Термодинамика үшін

- K° өлшемсіздігі
- Стандартты күйдің көрсетілуі
- Әртүрлі температурадағы тәжірибе
- ΔH° тұрақтылығының тексерілуі
- Қателік пен сенімділік интервалы

Кинетика үшін

- Уақыт нүктелерінің жеткіліктілігі
- Сызықтық емес сәйкестендіру
- Қалдықтар мен RMSE
- Бөлшек өлшемі және араластыру әсері
- Механизмді тәуелсіз әдіспен растау

Негізгі қорытындылар

1. Термодинамика процестің тепе-теңдігі мен энергетикалық бағытын сипаттайды.
2. ΔG° есептеу үшін өлшемсіз K° және анық стандартты күй қажет.
3. Вант-Гофф графигі температураға тәуелді тепе-теңдікті сипаттайды.
4. PFO, PSO, Элович – кинетикалық деректерді сипаттайтын модельдер.
5. Диффузия мен беттік бекінуді ажырату үшін қосымша тәжірибелер қажет.

Бақылау сұрақтары мен шағын тапсырмалар

Семинарға дайындық

1. ΔG°, ΔH° және ΔS° параметрлері қандай физикалық ақпарат береді?
2. Неліктен Kd-ны тікелей ln K түрінде пайдалануға болмайды?
3. Псевдобірінші және псевдоекінші ретті модельдер қандай жағынан ерекшеленеді?
4. Вебер–Моррис графигінің нөлден өтпеуі нені меңзеуі мүмкін?
5. Адсорбция жылдамдығына бөлшек өлшемі мен араластыру қалай әсер етеді?

Пайдаланылған ғылыми әдебиеттер мен дереккөздер

1. IUPAC Gold Book. Standard equilibrium constant. https://doi.org/10.1351/goldbook.S05915

2. Ho, Y.S.; McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34, 451–465. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5

3. Weber, W.J.; Morris, J.C. (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. Journal of Sanitary Engineering Division, 89, 31–59. DOI: 10.1061/JSEDAI.0000430

4. Ho, Y.S.; McKay, G. (1998). A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. DOI: 10.1205/095758298529696

5. Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24, 1–39.

6. Atkins, P.; de Paula, J.; Keeler, J. Atkins’ Physical Chemistry. Oxford University Press. (Thermodynamics and kinetics chapters).