Дәріс 1.

Адсорбцияға кіріспе: негізгі ұғымдар мен даму тарихы.

Дәрістің жоспары:

1 Адсорбция құбылысы және негізгі ұғымдар

2 Адсорбцияның даму тарихы

3 Адсорбцияны сипаттайтын шамалар

4 Адсорбенттер мен кеуектердің жіктелуі, қолдану салалары

Адсорбция — табиғатта, өндірісте және күнделікті өмірде кең таралған беттік құбылыс. Ол газды және суды тазартуда, катализде, хроматографияда, медицинада және энергетикада маңызды рөл атқарады. Наноматериалдар үшін адсорбцияның маңызы ерекше, өйткені бөлшек өлшемі кішірейген сайын материалдың меншікті беті артады және оның қасиеттері беттегі процестермен анықталады.

1 Адсорбция құбылысы және негізгі ұғымдар

Кез келген екі фаза шекарасындағы молекулалар көлемдегі молекулалардан өзгеше күй кешеді: беттегі молекулалардың көршілерімен өзара әрекеті теңгерілмеген, сондықтан беттің артық энергиясы (бетті энергия) болады. Жүйе бұл энергияны азайтуға тырысады, соның бірі — бетке бөгде заттың жиналуы. Осы құбылыс адсорбция деп аталады. Негізгі ұғымдар 1-кестеде берілген.

Кесте 1.1 – Адсорбцияның негізгі ұғымдары

Ұғым	Анықтамасы
Адсорбция	Заттың (газдың, будың немесе еріген заттың) екі фаза шекарасында, әдетте қатты дене бетінде жинақталуы
Адсорбент	Бетінде адсорбция жүретін қатты (немесе сұйық) зат, мысалы, белсендірілген көмір, силикагель, цеолит
Адсорбтив	Адсорбцияға түсе алатын, әлі адсорбцияланбаған зат (газ фазасында немесе ерітіндіде)
Адсорбат	Адсорбент бетінде жиналған зат
Десорбция	Адсорбцияға кері процесс: адсорбат беттен бөлініп шығады
Абсорбция	Заттың көлемге еніп, бүкіл көлемде таралуы
Сорбция	Адсорбция мен абсорбцияның жалпы атауы (сонымен бірге капиллярлық конденсация)

Адсорбция бет қабатында жүреді, ал абсорбция көлемде жүреді, сондықтан бұл екі ұғымды шатастыруға болмайды. Егер процестің қайсысы жүріп жатқаны белгісіз болса, жалпы «сорбция» термині қолданылады.

2 Адсорбцияның даму тарихы

Адсорбцияны ғылыми зерттеу XVIII ғасырдың соңында басталды. Шееле (1773) және Фонтана (1777) ағаш көмірі газдарды сіңіретінін байқады. Ловиц (1785) көмірдің ерітіндідегі бояуды сіңіру қабілетін тауып, оны түссіздендіру үшін қолданды. Соссюр (1814) кеуекті денелер газды сіңіргенде жылу бөлінетінін көрсетті. XIX ғасырда көмір сүзгілері су тазартуда және қант өндірісінде қолданыла бастады.

Теориялық негіз XIX ғасырдың соңы мен XX ғасырдың бірінші жартысында қаланды. Гиббс адсорбцияны термодинамикалық тұрғыдан сипаттады. Бет қабатындағы артық зат мөлшері (Гиббстік адсорбция) ерітінді концентрациясы мен бетті керілудің өзгерісімен байланысты:

$$\Gamma = -(c / RT) \cdot (\partial\gamma / \partial c)_T \qquad (1)$$

Мұндағы Г — бет қабатындағы заттың артық мөлшері (моль/м²), c — ерітіндідегі заттың концентрациясы, γ — бетті керілу, R — газ тұрақтысы, T — абсолюттік температура. Теңдеу сұйық–газ шекарасы үшін беттік-активті заттарға дәл қолданылады. Заттың концентрациясы артқанда бетті керілу азаятын болса ($d\gamma/dc < 0$), онда $\Gamma > 0$, яғни зат бетке жиналады.

Кейінгі кезеңнің негізгі жетістіктері 2-кестеде көрсетілген. Ленгмюр теориясы адсорбцияның молекулалық механизмін сипаттауға мүмкіндік берді, BET теориясы көпқабатты адсорбцияны сипаттады және бет ауданын өлшеудің стандартты әдісіне негіз болды, ал Дубинин теориясы микрокеуекті адсорбенттерге арналды.

Кесте 1.2 – Адсорбция ғылымының даму кезеңдері

Жыл	Оқиға
1773–1777	Шееле мен Фонтана көмірдің газдарды сіңіретінін байқады
1785	Т. Ловиц ағаш көмірінің ерітінділерді түссіздендіру қабілетін тапты
1814	Н. Соссюр газдардың кеуекті денелерде сорылуы жылу бөлу арқылы жүретінін көрсетті
1876–1878	Дж. Гиббс адсорбцияның термодинамикалық теориясын жасады
1881	Г. Кайзер «адсорбция» терминін енгізді
1906–1907	Г. Фрейндлих адсорбция изотермасының эмпирикалық теңдеуін ұсынды
1914–1915	М. Поляни потенциалдық теориясы; Н. Зелинский көмірлі противогазды ұсынды
1916–1918	И. Ленгмюр мономолекулалық адсорбция теориясын жасады
1938	Брунауэр, Эммет және Теллер (BET) көпқабатты адсорбция теориясын ұсынды

Жыл	Оқиға
1947	Дубинин мен Радушкевич микрокеуекті адсорбенттер үшін теңдеу ұсынды
1985, 2015	IUPAC изотермалар мен кеуектер классификациясын ұсынды және жаңартты

3 Адсорбцияны сипаттайтын шамалар

Адсорбция мөлшері (a) — 1 г адсорбентке келетін адсорбат мөлшері:

$$a = n / m \qquad (2)$$

Мұндағы n — адсорбцияланған зат мөлшері (моль), m — адсорбент массасы (г). Өлшем бірлігі — ммоль/г. Ерітіндіден адсорбциялағанда адсорбция мөлшерін тепе-теңдік концентрациялар бойынша есептейді:

$$q = (C_0 - C_e)\, V / m \qquad (3)$$

Мұндағы C0 — бастапқы, Ce — тепе-теңдік концентрация (мг/л), V — ерітінді көлемі (л), m — адсорбент массасы (г), q — г адсорбенттің сіңірген зат мөлшері (мг/г). Тазарту дәрежесі (тиімділігі):

$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \cdot 100\ \% \qquad (4)$$

Тұрақты температурада адсорбция мөлшерінің тепе-теңдік қысымға (немесе концентрацияға) тәуелділігі адсорбция изотермасы деп аталады: a = f(p) немесе q = f(Ce), T = const. Изотерма адсорбенттің қасиетін бағалаудың негізгі құралы. Беттің жабылу дәрежесі θ = a / am болады, мұндағы am — бір қабатты толтыратын адсорбция мөлшері.

4 Адсорбенттер мен кеуектердің жіктелуі, қолдану салалары

Адсорбенттерге белсендірілген көмір, силикагель, белсенді алюминий оксиді, цеолиттер, металл–органикалық каркастар (MOF), көміртекті наноматериалдар жатады. Кеуектер өлшеміне қарай IUPAC бойынша үшке бөлінеді: микрокеуектер (ені 2 нм-ден кіші), мезокеуектер (2–50 нм) және макрокеуектер (50 нм-ден үлкен). Бұл жіктеу адсорбция механизмін түсінуге қажет: микрокеуектерде адсорбция потенциалдары бір-бірімен қабаттасады, мезокеуектерде капиллярлық конденсация болады, макрокеуектер негізінен тасымалдау арналары қызметін атқарады.

Адсорбцияны қолдану салалары: ауа мен суды тазарту, газдарды кептіру және бөлу, катализ, хроматография, дәрі-дәрмектердің бөлінуін бақылау, сутекті және метанды сақтау, қорғаныш құралдары (противогаз, сүзгі). Кез келген қолданыс үшін адсорбенттің меншікті беті, кеуек құрылымы және бет химиясы маңызды.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Адсорбция мен абсорбцияның айырмашылығы неде?

2. Адсорбент, адсорбтив, адсорбат ұғымдарына анықтама беріңіз.
3. Адсорбция теориясының даму кезеңдерін атаңыз.
4. Гиббс теңдеуінде Г таңбасы нені білдіреді?
5. Кеуектер өлшемі бойынша қалай жіктеледі?

Әдебиеттер:

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.

2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988.

3. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. London: Academic Press, 1982.

4. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids. 2nd ed. Oxford: Academic Press, 2014.

5. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry, 2015, Vol. 87, P. 1051–1069.