Дәріс 2.

Адсорбция түрлері: физикалық және химиялық адсорбция.

Дәрістің жоспары:

1 Адсорбция түрлерінің жіктелуі

2 Физикалық адсорбция

3 Химиялық адсорбция

4 Термодинамикалық және кинетикалық сипаттамалар, тәжірибелік айырма белгілері

Адсорбат пен адсорбент арасындағы өзара әрекеттің табиғатына қарай адсорбцияны екі негізгі түрге бөледі: физикалық адсорбция (физисорбция) және химиялық адсорбция (хемосорбция). Бұл екі түр арасындағы шекара әрқашан айқын емес, оларды жиі салыстыру арқылы ажыратады. Нақты жүйелерде екі түр бірінен кейін бірі немесе қатар жүруі мүмкін.

1 Адсорбция түрлерінің жіктелуі

Физикалық адсорбцияда адсорбат молекулалары бетпен әлсіз молекулааралық күштер арқылы байланысады. Бұл күштерге Лондон дисперсиялық күштері, диполь–диполь және индукциялық әрекеттесулер жатады. Молекулалардың химиялық табиғаты өзгермейді. Химиялық адсорбцияда адсорбат пен бет арасында нақты химиялық байланыс түзіледі, сондықтан адсорбция жылуы жоғары, ал бет молекуласы жиі өзгереді (мысалы, молекула диссоциацияланады). Екі түрдің негізгі айырмашылығы 2.1-кестеде берілген.

Кесте 2.1 – Физикалық және химиялық адсорбцияның салыстырмалы сипаттамасы

Белгі	Физикалық адсорбция	Химиялық адсорбция
Өзара әрекет	Ван-дер-Ваальс күштері (дисперсиялық, диполь, индукциялық)	Химиялық байланыс (коваленттік, иондық), электрон алмасу
Адсорбция жылуы	Әдетте 40 кДж/моль-ден аз	Шамамен 40–400 кДж/моль
Активтендіру энергиясы	Әдетте қажет емес	Көп жағдайда қажет
Қайтымдылық	Жиі қайтымды	Жиі қайтымсыз немесе қиын қайтымды
Қабаттар саны	Бір және көп қабатты	Әдетте бір қабатты
Температураның әсері	Температура артқанда адсорбция азаяды	Төмен температурада баяу, жоғарылағанда жылдамдауы мүмкін
Талғампаздық	Аз, кез келген зат адсорбциялануы мүмкін	Жоғары, адсорбент пен адсорбатқа тәуелді

Белгі	Физикалық адсорбция	Химиялық адсорбция
Мысал	N2, Ar, CO2 көмірде 77–273 К шамасында	H2 никельде, CO платинада, O2 металдарда

2 Физикалық адсорбция

Физикалық адсорбцияның негізгі себебі — молекулалар арасындағы дисперсиялық тартылыс. Екі бейтарап молекула арасындағы дисперсиялық әрекеттесу энергиясы арақашықтықтың алтыншы дәрежесіне кері пропорционал:

$$U_{disp} \propto -C / r^6 \qquad (1)$$

Молекулааралық әрекеттесуді Леннард-Джонс потенциалымен сипаттайды. Ол тартылыс пен тебілісті біріктіреді:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[(\sigma / r)^{12} - (\sigma / r)^6 \right] \qquad (2)$$

Мұндағы ε — потенциалдық ор тереңдігі, σ — U = 0 болатын арақашықтық, r — бөлшектер арасы. Бұл теңдеу физикалық адсорбцияның сапалық суретін түсіндіреді, ал адсорбент бетімен әрекеттесуді санмен есептеу үшін бетке ілінген барлық атомдардың үлесін қосу қажет.

Физикалық адсорбция жылдам жүреді және әдетте қайтымды. Ол төмен температурада және жоғары қысымда күшейеді, себебі процесс экзотермиялық. Адсорбция жылуы газдың конденсация жылуынан сәл жоғары (20–40 кДж/моль шамасында) болады. Физикалық адсорбция көп қабатты болуы мүмкін: бірінші қабаттың үстіне келесі қабаттар жиналады. Көміртекті материалдарда азот 77 К-де және аргон 87 К-де осылай адсорбцияланады, сондықтан бұл газдар меншікті бетті және кеуек құрылымын анықтауда қолданылады.

3 Химиялық адсорбция

Хемосорбцияда адсорбат молекуласы бетпен электрон алмасу немесе бөлісу арқылы байланысады. Бұл жағдайда адсорбция орталықтары белгілі бір атомдар немесе топтар (белсенді орталықтар) болып табылады, сондықтан хемосорбция талғампаз және әдетте бір қабатпен шектеледі: бет толғаннан кейін жаңа қабат түзілмейді. Мысалы, сутегі металл беттерінде диссоциациялана адсорбцияланады:

$$H_2 + 2\,M \rightarrow 2\,M\text{–}H \qquad (3)$$

Мұндағы M — металл бетіндегі белсенді орталық. Хемосорбция көп жағдайда активтендіру энергиясын қажет етеді, сондықтан төмен температурада баяу жүреді. Оның жылдамдығы температураға Аррениус теңдеуі бойынша тәуелді:

$$k = A \cdot exp(-E_a / RT) \qquad (4)$$

Мұндағы k — жылдамдық тұрақтысы, A — жиіліктік көбейткіш, Ea — активтендіру энергиясы. Химиялық байланыстың түзілуі нәтижесінде адсорбция

жылуы жоғары болады, сондықтан десорбция үшін жоғары температура қажет, ал десорбция кезінде молекула өзгеріске ұшыраған күйде шығуы мүмкін. Хемосорбция катализдің негізі, себебі катализатор беті реагенттерді белсендіреді. Көміртекті адсорбенттерде оттегімен байланысқан беттік топтар (–COOH, –OH, C=O) химиялық адсорбцияның және иондық алмасудың орталықтары болады. Олар металл иондары мен полярлы молекулаларды адсорбциялауда маңызды.

4 Термодинамикалық және кинетикалық сипаттамалар

Адсорбция өздігінен жүруі үшін Гиббс энергиясы теріс болуы керек. Адсорбция кезінде молекулалардың қозғалыс еркіндігі азаяды, яғни энтропия кемиді ($\Delta S < 0$). Сондықтан $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ шарты орындалу үшін ΔH теріс болуы қажет, яғни адсорбция экзотермиялық процесс. Адсорбция жылуын бағалау үшін изостерлі жылуды (qst) қолданады. Ол тұрақты адсорбция мөлшерінде әртүрлі температурадағы қысымдардан анықталады:

$$q_{st} = -R \cdot [\partial \ln p / \partial(1/T)]_n \qquad (5)$$

Мұндағы qst — изостерлі адсорбция жылуы (оң мәнде беріледі), n — адсорбцияланған зат мөлшері. Бұл Клаузиус–Клапейрон теңдеуінің адсорбцияға қолданылуы. ln p мен 1/T арасындағы сызықтың көлбеуі −qst/R-ге тең болады.

Адсорбция жылдамдығы бетке соғылатын молекулалар ағынына тәуелді. Герц–Кнудсен теңдеуі бойынша бір секундта бет ауданының бірлігіне соғылатын молекулалар саны:

$$Z = p / \sqrt{(2\pi\, m\, k\, T)} \qquad (6)$$

Мұндағы p — қысым, m — молекула массасы, k — Больцман тұрақтысы. Адсорбцияланатын молекулалар үлесі жабысу коэффициентімен s ($0 \le s \le 1$) сипатталады. Онда адсорбция жылдамдығы $s \cdot Z$-ке тең болады.

Тәжірибеде адсорбция түрін анықтау үшін бірнеше белгілер бірге қарастырылады: адсорбция жылуы, қайтымдылығы, температураға тәуелділігі, ИК-спектрдегі жаңа жолақтар, температуралық бағдарламаланған десорбция (TPD) нәтижесі. Кейбір жүйелерде адсорбат алдымен физикалық адсорбцияланады (прекурсорлық күй), содан кейін химиялық байланысқа өтеді. Сондықтан жылу мен қайтымдылық бойынша шекараны айқын бөлуге болмайды.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Физикалық және химиялық адсорбцияның негізгі айырмашылықтарын атаңыз.
2. Неліктен адсорбция экзотермиялық процесс болып табылады?
3. Изостерлі адсорбция жылуы қалай анықталады?
4. Химиялық адсорбцияда активтендіру энергиясының рөлі қандай?
5. Адсорбция түрін тәжірибе жүзінде қалай анықтауға болады?

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.