Дәріс 7.

Адсорбцияның термодинамикасы мен кинетикасы.

Дәрістің жоспары:

1 Адсорбцияның термодинамикалық сипаттамалары

2 Адсорбция жылуы және Гиббс адсорбциясы

3 Адсорбция кезеңдері және диффузия

4 Кинетикалық модельдер және активтендіру энергиясы

Адсорбциялық жүйені толық сипаттау үшін екі сұрақ шешіледі: процесс қандай күйге дейін жүреді (термодинамика) және тепе-теңдікке қанша уақытта жетеді (кинетика). Термодинамика адсорбциялық сиымдылықты, байланыс энергиясын және процестің бағытын анықтайды. Кинетика адсорбция жылдамдығын, оны шектейтін кезеңді және адсорбциялық қондырғының өлшемін анықтайды.

1 Адсорбцияның термодинамикалық сипаттамалары

Адсорбция өздігінен жүруі үшін жүйенің Гиббс энергиясы азаюы керек: $\Delta G < 0$. Гиббс энергиясы энтальпия мен энтропия арқылы өрнектеледі:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad (1)$$

Тепе-теңдік тұрақтысы K арқылы ΔG мына теңдеумен байланысады:

$$\Delta G^\circ = -R\,T\,\ln K \qquad (2)$$

Мысалы, T = 298 K және K = 1000 болғанда $\Delta G^\circ = -8{,}314 \cdot 298 \cdot \ln 1000 \approx -17{,}1$ кДж/моль. Тұрақтының өлшемсіз болуы керек, сондықтан ерітіндіден адсорбцияда Ленгмюр тұрақтысын (л/мг немесе л/моль) стандартты күйге келтіру қажет. Әйтпесе ΔG° мәні дұрыс болмайды. K-ның температураға тәуелділігінен Вант-Гофф теңдеуі бойынша ΔH° мен ΔS° табылады (4-дәріс):

$$\ln K = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / (R\,T) \qquad (3)$$

Адсорбция кезінде молекулалар қозғалғыш газ немесе ерітінді күйінен бетке жиналады, сондықтан $\Delta S < 0$ болып, $\Delta G < 0$ шарты орындалу үшін ΔH теріс болуы керек. Сондықтан адсорбция көп жағдайда экзотермиялық және температура артқанда адсорбция мөлшері азаяды. Ерітіндіде адсорбат молекуласы бетке шығарылған кезде сольватты су молекулалары босап, жүйенің энтропиясы артуы мүмкін. Сондықтан кейбір жүйелерде $\Delta S > 0$ болады, ал температура жоғарылағанда адсорбция күшеюі де мүмкін (эндотермиялық адсорбция).

2 Адсорбция жылуы және Гиббс адсорбциясы

Адсорбция жылуының бірнеше түрі бар: интегралды жылу (беттің толуына дейін бөлінген жалпы жылу), дифференциалды жылу (қосымша адсорбат

мөлшерінің бөлінуі) және изостерлі жылу qst. Изостерлі жылу тұрақты адсорбция мөлшерінде әртүрлі температурадағы тепе-теңдік қысымдардан анықталады (2-дәріс):

$$q_{st} = -R \left[\partial \ln p / \partial (1/T) \right]_n \qquad (4)$$

Изостерлі жылудың адсорбция мөлшеріне тәуелділігі бет біртекті ме деген сұраққа жауап береді. Біртекті бетте qst адсорбция мөлшеріне тәуелсіз болады. Іс жүзінде ол көбіне азаяды: алдымен күшті орталықтар толады. Адсорбциядан кейін молекулалар арасындағы тартылыс күшейсе, qst артуы да мүмкін.

Газ–қатты дене шекарасында Гиббс адсорбциясы жүйенің бетті энергиясының өзгерісін сипаттайтын жайылу қысымы П арқылы өрнектеледі. Изотерма a = f(p) белгілі болса, П интеграл арқылы есептеледі:

$$\Pi = R\,T \int_0^p (\Gamma / p)\, dp \qquad (5)$$

Мұндағы Г — бір бет ауданына келетін адсорбция мөлшері (моль/м²). Бұл өрнек көп компонентті адсорбцияны болжайтын идеалды адсорбцияланған ерітінді теориясының (IAST) негізі болып табылады.

3 Адсорбция кезеңдері және диффузия

Кеуекті адсорбентке адсорбат келесі кезеңдерден өтіп жетеді: (1) сыртқы диффузия, яғни адсорбенттің сыртқы бетіндегі шекаралық қабат арқылы тасымалдану; (2) бөлшек ішіндегі диффузия (кеуек диффузиясы және бет диффузиясы); (3) адсорбцияның өзі, яғни белсенді орталықта байланысу. Физикалық адсорбцияда үшінші кезең өте жылдам, сондықтан жылдамдықты әдетте бірінші немесе екінші кезең шектейді. Хемосорбцияда үшінші кезең де баяу болуы мүмкін.

Сыртқы диффузиядағы масса ағыны шекаралық қабаттағы концентрация айырмасына пропорционал:

$$J = k_f (C - C_s) \qquad (6)$$

Мұндағы kf — масса алмасу коэффициенті, C — ерітіндідегі концентрация, Cs — бөлшектің сыртқы бетіндегі концентрация. Араластыруды күшейту kf-ті арттырады, сондықтан жылдамдықты сыртқы диффузия шектесе, араластыру жылдамдығы әсер етеді. Кеуек ішіндегі диффузия Фик заңымен сипатталады. Кеуек өте кішкентай болса, молекулалар кеуек қабырғасымен жиі соқтығысады және Кнудсен диффузиясы басым болады:

$$D_K = (d / 3) \cdot \sqrt{(8\,R\,T / (\pi\,M))} \qquad (7)$$

Мұндағы d — кеуек диаметрі, M — молярлық масса. Материалдағы тиімді диффузия коэффициенті кеуектілік ε мен иірімділік τ арқылы анықталады: De = ε D / τ.

Кеуекті бөлшектегі диффузияны жеңілдетілген түрде сызықтық қозғаушы күш (LDF) моделімен сипаттайды. Бұл жуық модель баған есептеулерінде кеңінен қолданылады:

$$dq_{орт} / dt = k_{LDF} (q^* - q_{орт}), \quad k_{LDF} = 15\, D_e / r_p^2 \qquad (8)$$

Мұндағы qорт — бөлшектегі орташа адсорбция мөлшері, q* — бөлшектің сыртқы концентрациясына сәйкес тепе-теңдік мөлшері, rp — бөлшек радиусы. Диффузияның қай кезеңі шектейтінін Бойд графигі арқылы анықтауға болады. F = qt/qe деп белгілесек, F > 0,85 үшін:

$$B\, t = -0{,}4977 - \ln (1 - F) \qquad (9)$$

Егер Bt мен t арасындағы түзу координата басынан өтсе, бөлшек ішіндегі диффузия жылдамдықты шектейді. Түзу басынан өтпесе, сыртқы диффузия маңызды.

4 Кинетикалық модельдер және активтендіру энергиясы

Ленгмюр адсорбциясының кинетикасын қарастырсақ, беттің толу жылдамдығы адсорбция мен десорбция жылдамдықтарының айырмасына тең:

$$d\theta / dt = k_a\, p\, (1 - \theta) - k_d\, \theta \qquad (10)$$

Бастапқы шарт θ(0) = 0 болғанда шешімі θ(t) = θe [1 − exp(−(ka p + kd) t)], мұндағы θe = ka p / (ka p + kd) — тепе-теңдіктегі жабылу. Тепе-теңдікке жақындау жылдамдығы ka p + kd шамасымен анықталады: қысым артқанда тепе-теңдікке тезірек жетеді. Химиялық адсорбцияда Елович теңдеуі жиі қолданылады:

$$q = (1 / \beta) \ln (1 + \alpha\, \beta\, t) \qquad (11)$$

Мұндағы α — бастапқы жылдамдық, β — десорбция тұрақтысы (адсорбция тереңдеген сайын жылдамдық азаяды). Негізгі кинетикалық модельдер 7.1-кестеде берілген. Жалған ретті модельдер (4-дәріс) эмпирикалық болып табылады және механизмді толық көрсетпейді.

Кесте 7.1 – Адсорбцияның негізгі кинетикалық модельдері

Модель	Теңдеу	Қолданылуы
Жалған бірінші ретті	dq/dt = k1 (qe − q)	Тез, әлсіз байланысты адсорбция
Жалған екінші ретті	dq/dt = k2 (qe − q)²	Химиялық адсорбцияға және көптеген жүйелерге сәйкес келеді
Еловича	dq/dt = α exp(−βq)	Химиялық адсорбция, біртекті емес бет
Вебер–Моррис	q = kid t^(1/2) + C	Бөлшек ішіндегі диффузия

Модель	Теңдеу	Қолданылуы
Сызықтық қозғаушы күш (LDF)	dq/dt = kLDF (q* − q)	Баған есептеулері, диффузиялық модельді жеңілдету

Адсорбция жылдамдығының температураға тәуелділігін Аррениус теңдеуімен сипаттайды: ln k = ln A − Ea/(RT). Екі температурада k1 және k2 белгілі болса:

$$E_a = R \ln (k_2 / k_1) / (1 / T_1 - 1 / T_2) \qquad (12)$$

Мысалы, k = 0,010 г/(мг·мин) (298 К) және 0,019 г/(мг·мин) (318 К) болса, Ea = 8,314 · ln 1,9 / (1/298 − 1/318) ≈ 25 кДж/моль. Ea шамамен 40 кДж/моль-ден аз болса, процесс физикалық адсорбцияға немесе диффузиялық шектеуге сәйкес келеді. Ал 40 кДж/моль-ден жоғары мән хемосорбцияны көрсетуі мүмкін. Бірақ бұл тек жуық белгі, нақты қорытындыға басқа әдістер қажет.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Адсорбцияның термодинамикалық шарты қандай және ΔS таңбасы қандай?
2. Изостерлі жылу қалай анықталады және ол нені көрсетеді?
3. Адсорбция қандай кезеңдерден тұрады?
4. Сызықтық қозғаушы күш моделі нені сипаттайды?
5. Ленгмюр кинетикасында тепе-теңдікке жақындау жылдамдығы неге тәуелді?
6. Активтендіру энергиясы бойынша адсорбция түрін қалай бағалайды?

Әдебиеттер:

1. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley, 1984.

2. Do D.D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. London: Imperial College Press, 1998.

3. Glueckauf E. Theory of chromatography. Part 10. Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography // Transactions of the Faraday Society, 1955, Vol. 51, P. 1540–1551.

4. Low M.J.D. Kinetics of chemisorption of gases on solids // Chemical Reviews, 1960, Vol. 60, P. 267–312.

5. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics // Journal of the American Chemical Society, 1947, Vol. 69, P. 2836–2848.

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