

Дәріс 6. Катализдегі адсорбциялық құбылыстар. Тасымалдағыштар мен катализаторлардың кеуекті құрылымы, адсорбцияны зерттеудің тәжірибелік әдістері, адсорбция изотермаларының классификациясы, кеуек жүйесі.

Дәрістің мақсаты: Физикалық және химиялық адсорбция туралы мағұлмат алу, олардың айырмашылығын нақты мысалдар арқылы түсіну. Қатты беттердегі адсорбцияны зерттеудің тәжірибелік әдістерін үйрену арқылы, зерттелінген катализаторға кеуек системасы бойынша классификациялауды үйрену.

Адсорбаттың молекулалары мен атомдары мен адсорбент бөлшектері арасындағы әрекеттесу физикалық және химиялық болуы мүмкін. Бірінші жағдайда олардың арасында молекулалық Вадер-Ваальс күштері әрекет етеді. Бұлар булардың сұйыққа конденсациялануын, нақты газдардың идеал газдар заңдарынан ауытқуын тудыратын сол күштер. Олар үш түрлі болуы мүмкін. Негізінен бұл дисперсиялық күштер. Кейде оларды ашқан ғалымның атымен электрокинетикалық немесе Лондондық күштер деп те атайды. Олар жақындап келе жатқан молекулалардың электрон тығыздығының координациялық (синхронды) өзгеруінен туындайды. Үлкен қашықтықтармен бөлінген газ фазасының молекулаларында әрбір молекуланың электрондары өз бетінше диполь түзеді. Индукциялық және бағдарлық әрекеттесулер молекулаларда тұрақты дипольдің немесе біршама жоғары көпжолықты моменттің болуымен байланысты.

Бағдарлық өзара әрекеттесу тұрақты дипольге ие полярлы молекулалар, мысалы, су, аммиак, спирт молекулалары тұрақты электростатикалық зарядтары бар бетке адсорбцияланғанда пайда болады, яғни. иондары немесе дипольдері бар бет, мысалы, NaCl, NaJ, KCl, MgO, BaSO₄ иондық кристалдары немесе силикагельдердің гидроксилденген беті (гидроксил топтарының дипольдік моменттері). Бұл күштер өз атауын алды, өйткені бұл жағдайларда адсорбаттың дипольдік молекулаларының бағыты адсорбент бетіндегі электр зарядтарының орналасуы мен белгісіне сәйкес жүреді. Дипольдер ақырында бір-біріне қатысты бағдарланады, осылайша олардың арасындағы тартылыс күштер максималды болады (потенциалды әрекеттесу энергиясы U_0 минималды). Осы бағдарлау арқылы энергия да алынады, бұл ван-дер-Ваальс адсорбциясының жалпы жылулық әсеріне үлесі болып табылады.

Осылайша, тұрақты моменті бар дипольдер жүйесінде тартылу олардың мүмкін болатын бағдарын өзгерту арқылы жүзеге асырылады. Екі қозғалатын дипольдің өзара әрекеттесу энергиясы, олардың бағдарларының тепе-теңдік таралуы бойынша орташаланған, келесі түрде жазылуы мүмкін:

$$U_0 = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \frac{1}{r^6}$$

мұндағы r – дипольдер арасындағы қашықтық; T - температура; μ_1 және μ_2 – диполь моменттері; k – Больцман тұрақтысы.

Индуктивті әрекеттесу себебі дипольдің электр өрісімен бейтарап бөлшектің поляризациясы болып табылады. Ол беттік зарядтардың әсерінен адсорбцияланған молекулалардағы дипольдік моменттердің индукциясы (индукциясы) немесе адсорбцияланған дипольдердің әсерінен адсорбент бөлшектеріндегі дипольдік моменттердің индукциясымен байланысты, оның энергиясын төмендегідей жазуға болады.

$$U_i = -2 \frac{\alpha_2 \mu_1^2}{16\pi^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2} \frac{1}{r^6}$$

мұнда α_2 - атомдардың немесе молекулалардың поляризациялануы.

Дисперсиялық күштер ван-дер-Ваальс әрекеттесуіне ең үлкен үлес қосады. Бұл әрекеттесулер тұрақты электрлік дипольдік моменттері жоқ бейтарап бөлшектердің әрекеттесуіне жатады, яғни. толтырылған электронды қабаттары бар атомдар. Кванттық механика бойынша негізгі күйдегі атомның дипольдік моменті кванттық тербелістерді бастан кешіреді. Содан кейін диполь моментінің орташа мәні нөлге тең болса да, бірақ, мысалы, диполь моментінің квадратының орташа мәні енді нөлге тең емес. Бұл жағдайды есепке алу ван-дер-Ваальс әрекеттесуінің пайда болуының жаңа механизміне әкеледі, оның флукуациялық бастауы бар – диполь-дипольді дисперсиялық күштер деп аталады. Ұзақ қашықтықтағы қозбаған инертті атомдар арасындағы әрекеттесу толығымен дисперсиялық күштерге байланысты.

Физикалық адсорбцияның ерекшеліктері:

1. Бұл энергияның аздаған өзгерістерімен (бірнеше ондаған кДж/мольден аспайтын) жүретін әрекеттесу түрі. Ол электронды ауысулардан емес, тек бұрынғы иелері – адсорбент және адсорбаттық бөлшектердегі электрондардың қозғалыс сипатының өзгеруінен туындайтындықтан, энергия өсімі шамалы. Адсорбцияланған бөлшектер сақталады олардың молекулалық табиғаты, яғни химиялық өзгеріссіз қалады.

2. Мұндай әрекеттесу тек адсорбат пен адсорбент бөлшектерінің арасында ғана емес, сонымен қатар адсорбат бөлшектерінің арасында да болуы мүмкін. Бұл, бір жағынан, екінші және одан кейінгі адсорбцияланған қабаттардың пайда болу мүмкіндігін, екінші жағынан, адсорбциялық қабат шегінде молекулалардың бір-бірімен әрекеттесу мүмкіндігін (горизонталь әрекеттесу) білдіреді.

Химиялық адсорбция. Қатты және газ (немесе сұйық) арасындағы жағдайларға байланысты өзара әрекеттесу басқа сипатта болуы мүмкін. Немесе нағыз гетерогенді реакция (топхимиялық реакция) жүреді, соның нәтижесінде байланыс күші қатты денедегі байланыс күшінен үлкен жаңа химиялық қосылыс пайда болады. Немесе қатты денедегі байланыстар үзілмей қалуы мүмкін және тек оның беткі бөлшектері жоғарыда аталған себептерге байланысты газ фазасымен химиялық әрекеттесуге түседі. Газдың қатты денемен мұндай әрекеттесуі кезінде жаңа фаза түзілмейді, бетінде химиялық

байланысқан атомдар немесе молекулалардың бір ғана қабаты болады. Бұл құбылыс химиялық адсорбция деп аталады.

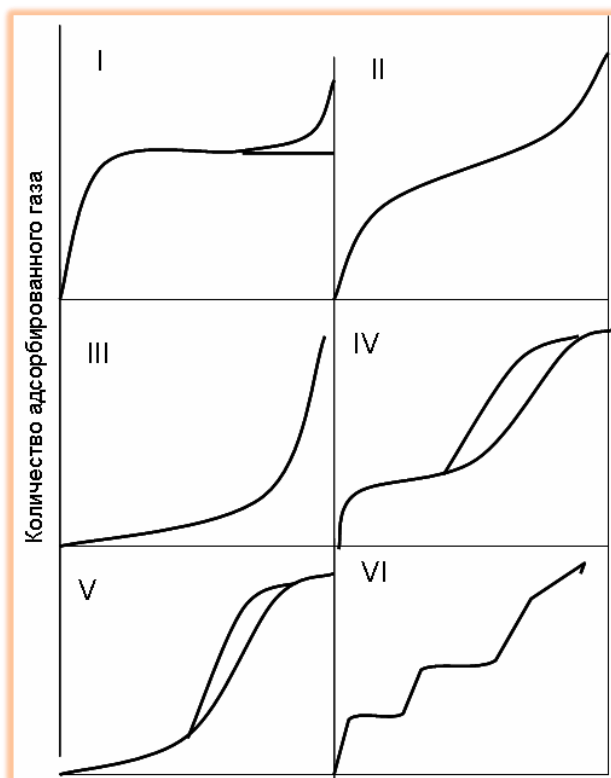
Физикалық және химиялық адсорбцияның негізгі айырмашылықтары.

физикалық адсорбция	химиялық адсорбция
Адсорбция жылуы $\sim 10 \div 30$ кДж/моль	Адсорбция жылуы $\sim 100 \div 300$ кДж/моль
Адсорбция жылдамдығы $W \sim a$ - қабырғаға соққылар саны	$W = a \cdot \exp(-E/RT)$, где $E > 80 \div 120$ кДж/моль
Жылдамдықтың температураға тәуелділігі $W \sim a \sim \sqrt{T}$	$W \sim \exp(-E/RT)$ - жылдамдық температураға қарай күрт артады
Адсорбция спецификалық емес және адсорбциялық қатары кез келген адсорбентте сақталады.	Адсорбция ерекше. Берілген газ бір адсорбентпен әрекеттесе алады, бірақ басқасымен әрекеттесе алмайды.

Адсорбция изотермалары

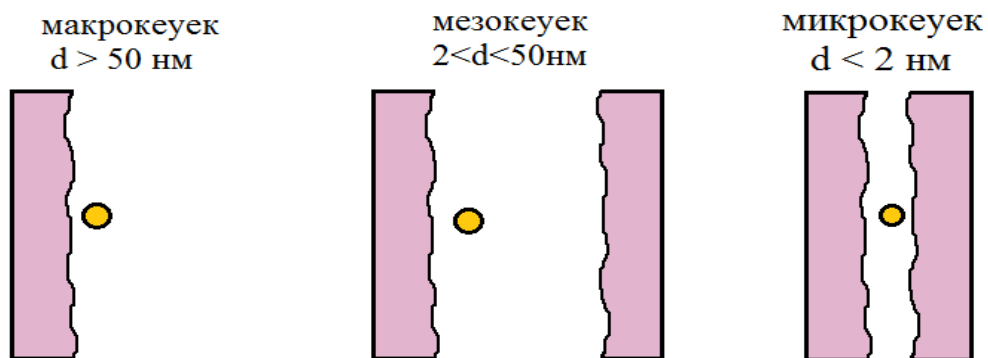
Әдебиеттерде көптеген адсорбция изотермалары бар, қатты заттардың алуан түрлілігі үшін алынған. Дегенмен, Физикалық адсорбциялық изотермалардың көпшілігін С.Брунауэр, Л.Деминг, В.Деминг және Э.Теллер (BDDT) ұсынған классификацияға сәйкес I-ден V-ге дейінгі бес түрдің біріне жатқызуға болады. Изотермалардың бұл түрлері төмендегі суретте көрсетілген.

IV және V типті изотермаларда гистерезис контуры болады, оның төменгі тармағы адсорбцияны жүйеге газды дәйекті қосу арқылы өлшеу арқылы алынады, ал жоғарғы тармақ оның ретті төмендеуімен (десорбция) алынады.



Кеуек жүйесі.

Кеуектердің өлшемдері IUPAC классификациясы бойынша микрокеуек, мезокеуек және макрокеуек болып жіктеледі.



Кеуек өлшемі

Бақылау сұрақтары:

- 1) Физикалық және химиялық адсорбцияның негізгі айырмашылықтары қандай?
- 2) IUPAC классификациясы бойынша кеуек системасын атаңыз.
- 3) Физикалық адсорбцияның ерекшеліктерін атаңыз.
- 4) химиялық адсорбцияның ерекшеліктерін атаңыз.

Әдебиеттер:

- 1) Макаревич Н. А., Богданович Н. И. Теоретические основы адсорбции. – 2015. 365 с.
- 2) Товбин Ю. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. – Litres, 2022. 463с.