

Elméleti fizikai kémia II

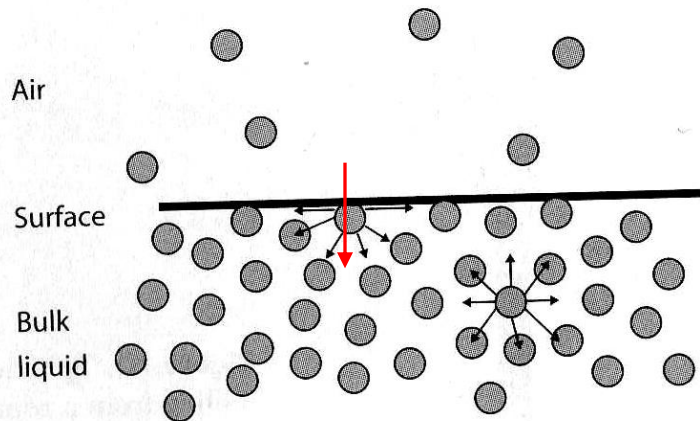
Adszorpció

"God created bulk but the Devil
created surface"

Wolfgang Pauli.

Felületi feszültség

A felületi molekulákra anizotrop erőtér hat. Egy befelé húzó nettó erő hat, ami annál nagyobb minél nagyobb az aszimmetria. Miután kialakul a minimális felszín, a mechanikai egyensúly, az eredő erő **nulla**, a felszín nagysága nem csökken tovább. Növeléséhez energia kell. Az az erő amely összetartja a felszínt jellemző az anyagra



A összehúzó erő minimális nagyságú felületet alakít ki.

De ez nem a felületi feszültség!!!!

Egységnyi felület szabadentalpiája,
 J/m^2

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{n,p,T}$$

A felületi feszültség **egységnyi új felület kialakulásához szükséges munka** izoterm reverzibilis körülmények között, állandó n , p , V mellett **tiszta folyadékok** esetében.

$G = \gamma A$ (tiszta folyadéknál nincsenek egyéb tagok, pl. koncentráció-változás)

γ mindig pozitív ezért a felület, A , csak csökkenhet önként ameddig lehet.

Adszorpció

- Fizikai kémia alapkurzus
 - Gyakorlatilag csak a gázok szorpciója (Langmuir, BET)
- Kolloidika alapkurzus
 - Adszorpció folyadék gáz felületen
 - Itt a *Gibbs-izotermát* vettük alapul (de minek!)
 - A *Gibbs-izotermával* adszorpció termodinamikai leírása kissé komplikált és nem integrálható egyenlethez vezet.
- Fogalom: **A rendszer egy komponensének koncentrációja kisebb, vagy nagyobb a határfelületen, mint a tömbfázisban.**

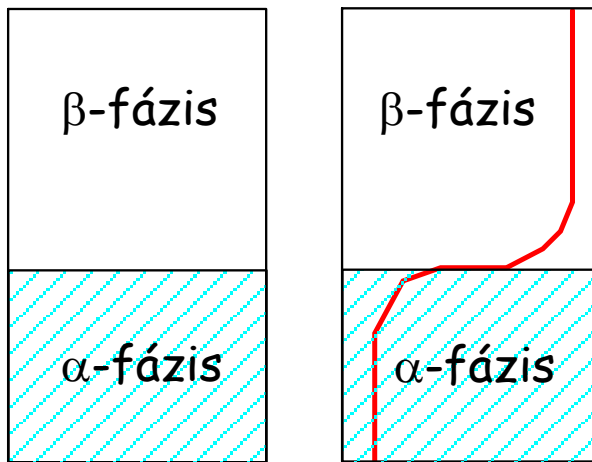
A határfelület fogalmának pontosítása

A határfelületek figyelembevételére esetében a fázis-törvény **nem érvényes**.

Extenzív paraméterre (G, U, H, n, \dots)

$$B = B^\alpha + B^\beta + B^\sigma$$

Két megközelítés létezik: a *felületi fázis* és a *felületi többlet* alkalmazása.

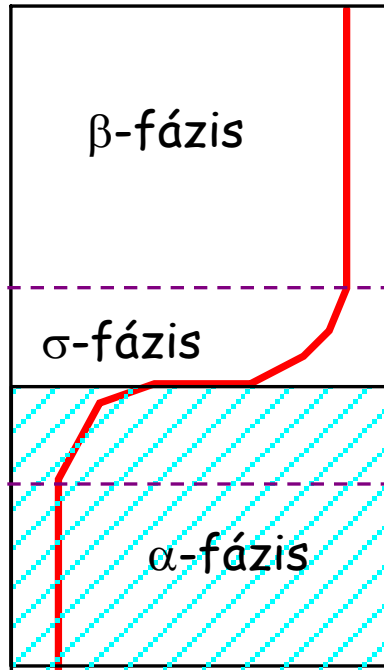


A piros vonal

$$b = B/V \text{ (intenzív def.)}$$

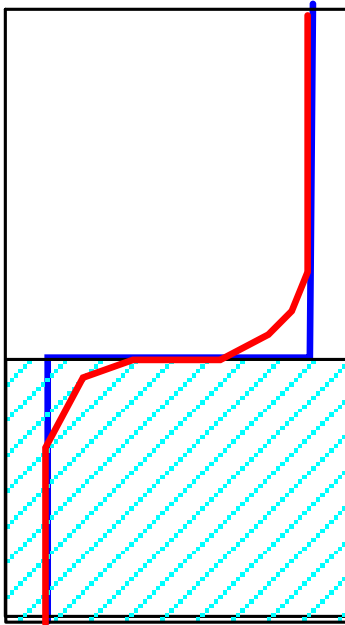
intenzív sajátság értékeit mutatja az x távolság függvényében

A felületi fázis modell



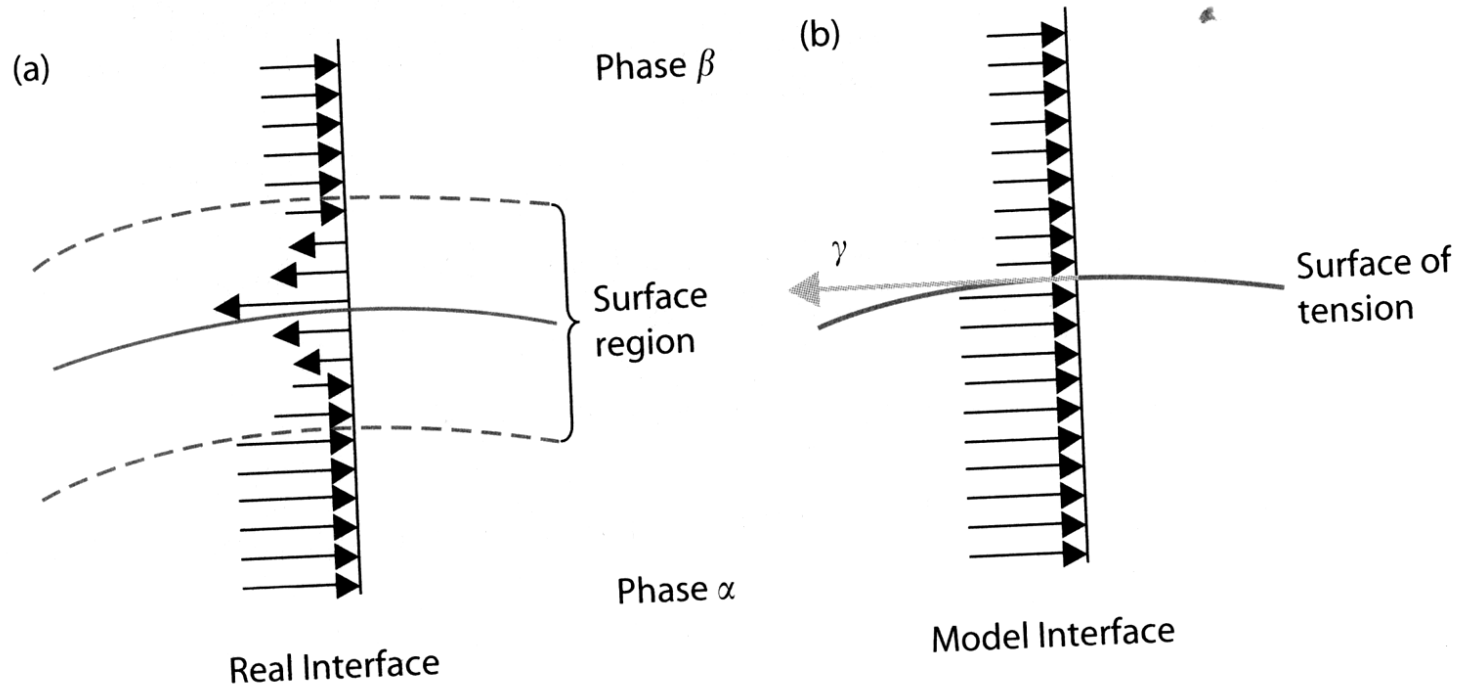
- Felületi fázis: két matematikai határfelülettel definiált „kvázi harmadik fázis”, amelynek olyan „vastagnak” kell lenni, hogy minden „zavaró hatás” ezen belül legyen.
- A kérdés, hogy mi az intenzív változó értéke a felületi fázison belül.

A felületi többlet modell



- A felületi többlet: a felület egy matematikai határfelület; a tömbfázisok megtartják eddig az intenzív sajátságait
- *ez a modellrendszer* és az extenzívjeik *számítottak*, a „valós” pedig *a rendszerekben (fázisokban) mértek*:
- $$B_{\text{többlet}} = B^{\sigma} = B_{\text{valós}} - B_{\text{modell}}$$
- **Fontos:** a térfogat kivétel, az mindig a tömbfázisokhoz tartozik

Nem idegen a koncepció: a feszültség felülete (Young 1805)



A felületi feszültségnél hallgatólagosan definiáltuk a „feszültség felületét” mint matematikai felületet.

Példák

- Általánosságban
 B legyen extenzív és b az intenzív párja, pl. $b=B/V$

$$B_{modell} = b^\alpha V^\alpha + b^\beta V^\beta$$
$$B^\sigma = B_{valódi} - (b^\alpha V^\alpha + b^\beta V^\beta)$$

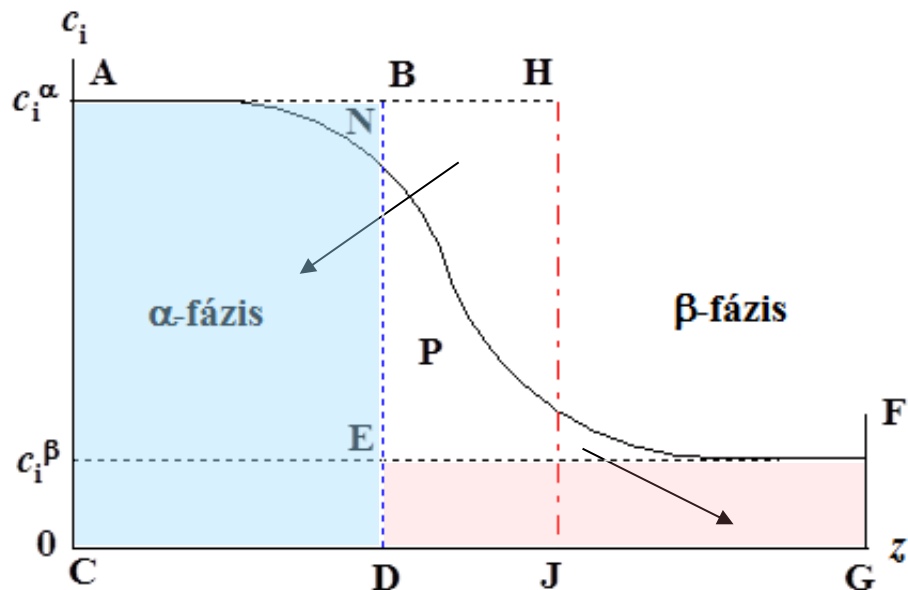
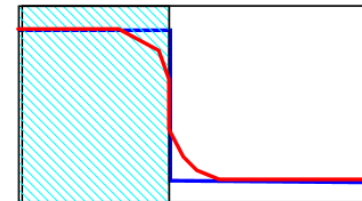
Példa: az anyagmennyiség - koncentráció pár $c_i = n_i / V$

$$n_{i,modell} = c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta$$
$$n_i^\sigma = n_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta)$$

A felületi többlet modellt Gibbs fejlesztette ki, és ez az elterjedtebb.

De ez nem azt jelenti, hogy ez a valóság. Egyszerűen többen feszültek neki a kérdésnek, és számomra (és a többség számára) ez a legérthetőbb.

Adszorpció a határfelületen



$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A}$$

$P - N = n_i^\sigma$ többlet mennyiség

ABCD terület = n_i az α fázisban (modell), N a görbe feletti terület
 DEFG terület = n_i az β fázisban (modell), P a görbe alatti terület
 Ha „ráfogjuk” BD-re a határfelületet, akkor **pozitív szorpció** van: $n^\sigma = P$ (itt a valós érték nagyobb) - N (itt a valós érték kisebb).

ha HJ-re tesszük, akkor **negatív**, amint a nyilak jelzik. **A valós érték a görbe vonal alatti terület**

A Gibbs konvenció: az elválasztó felület

- Legyen egy fő komponens **A** és arra igaz legyen a matematikai határfelületen, hogy

$$\Gamma_A = n_A^\sigma / A = 0$$

ahol Γ_A a felületi **többslet** koncentráció

- A konvenció módja a „kényelem”
 - Pl. etanol víz elegy (40 %?) a vízre „negatív” az etanolra „pozitív”.
 - Addig toljuk a határfelületet a folyadék irányába, amíg a víz **többsletkoncentrációja zérus**.

A Gibbs-konvenció alkalmazása I.

- Rendszer
 - V térfogatú és két fázisú, α és β -fázis: $V = V^\alpha + V^\beta$
- Két komponensű:
 - A és B
 - de a B helyett az általánosság kedvéért i -t használunk

Gibbs-konvenció és a relatív adszorpció

- Relatív adszorpció
 - A két anyag mennyiségének viszonya és eliminálunk belőle mindent **ami határfelület pozíciójától függ**

$$n_A^\sigma = n_A - c_A^\alpha V + (c_A^\alpha - c_A^\beta)V^\beta$$

$$\text{mert } V = V^\alpha + V^\beta$$

$$n_i^\sigma = n_i - c_i^\alpha V + (c_i^\alpha - c_i^\beta)V^\beta$$

$$n_i^\sigma - n_A^\sigma \left(\frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_A^\alpha - c_A^\beta} \right) =$$

Független a határfelület helyétől.

$$= n_i - c_i^\alpha V - (n_A - c_A^\alpha V) \left(\frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_A^\alpha - c_A^\beta} \right)$$

- Ez osztva A -val a relatív adszorpciója i -nek A -hoz képest: Γ_i^A

- Ha $\Gamma_A = 0$ akkor $\Gamma_i^A = \Gamma_i$ (**Gibbs**)

$$\Gamma_i^A = \Gamma_i - \Gamma_A \left(\frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_A^\alpha - c_A^\beta} \right)$$

Csak az α fázist nézzük!

A levezetés részletei

$$\frac{n_i^\sigma}{A} - \frac{n_A^\sigma}{A} \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{(c_A^\alpha - c_A^\beta)} = \frac{n_{i,\text{valós}}^\sigma - c_i^\alpha V}{A} - \frac{(n_{A,\text{valós}} - c_A^\alpha V)}{A} \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{(c_A^\alpha - c_A^\beta)}$$

$$\Gamma_i^A = \frac{n_i^\sigma}{A} - \frac{n_A^\sigma}{A} \frac{(c_i^\alpha - c_i^\beta)}{(c_A^\alpha - c_A^\beta)}$$

$$\Gamma_i = \frac{n_{i,\text{valós}}^\sigma - c_i^\alpha V}{A}$$

$$\Gamma_A = \frac{(n_{A,\text{valós}}^\sigma - c_A^\alpha V)}{A}$$

Mindegy hogyan definiáljuk, csak egyformán kell! Gyakorlatilag, ami a másik fázisban van az felületi többlet

.

Termodinamikai potenciálfüggvények

1. (ismétlés)

Az adszorpciós izoterma levezetése

- Az első főtétel: a határfelület két fázis között van, α és β . A munkavégzés összetevődik a **térfogati munkából**, az **összetétel változásából** és a **határfelület méretének változásából**:

$$dw = -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \gamma dA + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$dU = dq + dw = TdS - p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \gamma dA + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$H = U + p^\alpha V^\alpha + p^\beta V^\beta$$

$$dH = TdS + V^\alpha dp^\alpha + V^\beta dp^\beta + \gamma dA + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

Termodinamikai potenciálfüggvények 2 (ismétlés)

$$G = G(T, p, A, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} dA + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} = \gamma \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \mu_i \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$$

A természet viszonylagos stabilitása

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

A Gibbs-izoterma, szabadentalpia többlet

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$\begin{aligned} dG &= dG^\alpha + dG^\beta + dG^\sigma \\ &= -(S^\alpha + S^\beta + S^\sigma) dT + V^\alpha dp^\alpha + V^\beta dp^\beta + \gamma dA \\ &+ \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \end{aligned}$$

$$dG^\sigma = \gamma dA + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \quad \text{def. } G^\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i^\sigma n_i^\sigma$$

$$dG^\sigma = d\gamma A + dA\gamma + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i^\sigma$$

$$0 = d\gamma A + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i^\sigma \quad \text{következmény: } d\gamma = - \sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i^\sigma$$

$$d\mu_i^\sigma = d\mu_i = RT d(\ln c_i) \quad \text{mert egyensúlyban egyezik az oldattal}$$

$$-\frac{d\gamma}{RT} = \sum_i (\Gamma_i d(\ln c_i))$$

A Gibbs-izoterma egy oldott anyagra két fázisra

$$-\frac{d\gamma}{RT} = \Gamma_B d(\ln c_B) + \Gamma_A d(\ln c_A)$$

Gibbs-konvenció az $i=2$ esetre

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln(c_B)} = -\frac{c_B}{RT} \frac{d\gamma}{dc_B}$$

Ezt tanultuk!
Adszorpció oldatokból.

Mi a helyzet a Langmuir-izotermával?

- Szyszkowski egyenlet:

$$\gamma = \gamma_A - b\gamma_A \ln(1 + c_B / a)$$

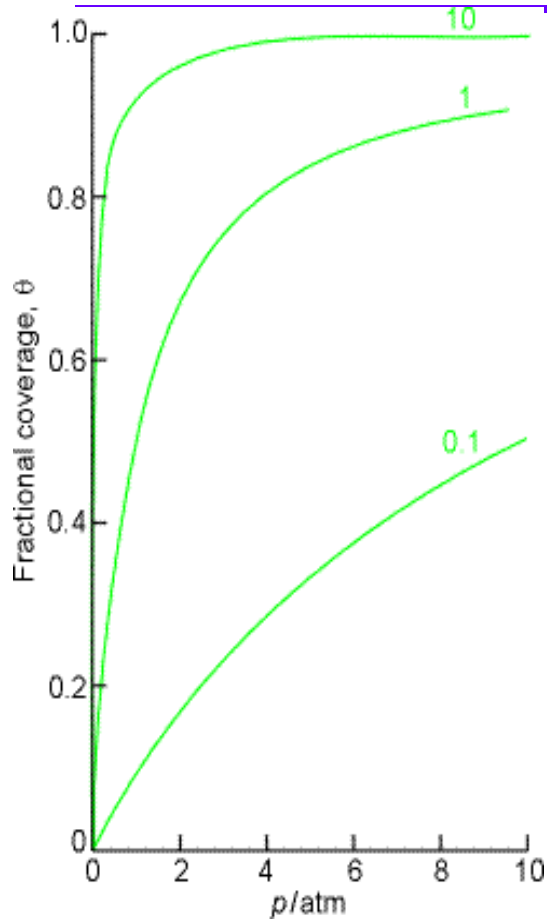
$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln(c_B)} = -\frac{c_B}{RT} \frac{d\gamma}{dc_B}$$

- Beírva a Gibbs-egyenletbe és differenciálva és

$$\Gamma_B = \frac{\Gamma_B^\infty \alpha c_B}{1 + \alpha c_B}$$

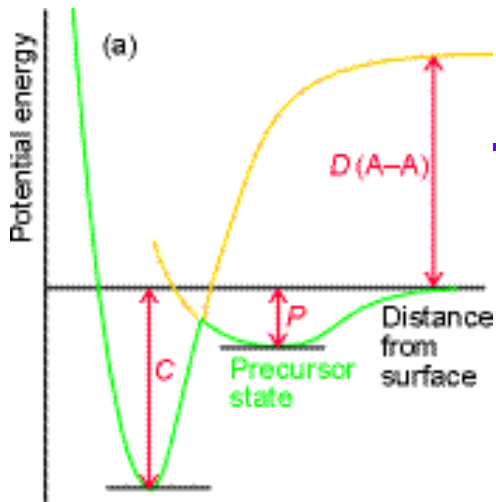
$$\alpha = 1/a \quad \frac{\gamma_A b}{RT} = \Gamma^\infty$$

Langmuir - izoterma



$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad K = \frac{k_a}{k_d} \quad \Theta = \frac{n}{n^\infty}$$

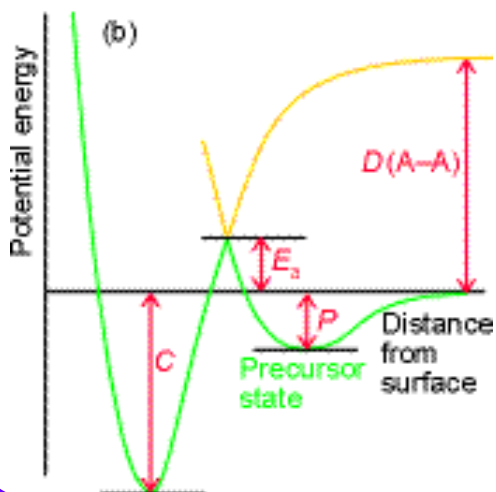
Felületi folyamatok sebessége: pl. disszociatív kemiszorpció



1. Diffúzió a felületre (oldatbeli probléma)
2. Adszorpció-deszorpció (Langmuir)
3. Aktivált adszorpció (E-R)
4. Diffúzió a felületen (L-H)
5. Deszorpció a felületről.

$$Z_w = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Maximális adszorpció sebesség



A_2 molekula disszociatív kemiszorpciója.
A felső esetben a szorpció sebessége a s.m.l.
Az alsó esetben lehet kémiai reakció aktiválása.

A Langmuir-féle *kinetikai* izoterma

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a N (1 - \theta) p$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta$$

$$\theta = \frac{n}{N} = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

1. Az aktív helyek egymástól függetlenek
2. Az egyensúly beáll
3. Nincs második szorpciós réteg

Aktivált adszorpció (Langmuir-típus)

AB \longrightarrow A + B az adszorpció során disszociál

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a [N(1-\theta)]^2 p$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d (N\theta)^2$$

$$\theta = \frac{n}{N} = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}} \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$

2. Mindkét részecskének helyet kell találni

3. A két részecskének ütközni kell a deszorpcióhoz.

A deszorpció mindig aktivált folyamat.

Heterogén katalízis

- Összevetés: a kémiai reakció sebességét vethetjük össze
- az aktiválási paraméterek nem mindig irányadók
- Tipikus értékek:
 - $q^* \sim 10^{27} \text{ cm}^{-3}$
 - $C_s \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
- **Vagy nagyon nagy felület vagy nagy aktiválási energia különbség kell (70 kJ, 300 K)**

$$v_{ho} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{q^*}{q_A q_B} [A][B] e^{-\frac{\Delta E_{0,ho}}{RT}}$$

$$v_{he} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{1}{q_A q_B} [A][B] c_s e^{-\frac{\Delta E_{0,he}}{RT}}$$

$$\ln \frac{v_{he}}{v_{ho}} = \ln \frac{c_s}{q^*} e^{-\left(\frac{\Delta E_{0,h}}{RT} - \frac{\Delta E_{0,ho}}{RT}\right)} \approx 10^{-12} - \frac{\Delta(\Delta E_0)}{RT}$$

Néhány példa

HI bomlás	felület	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$
	-	184
	arany	105
	platina	140
N_2O bomlás	-	>250
	arany	120
	platina	136
	CaO	146
	Al_2O_3	123
NH_3 bomlás	-	>340
	W	162
	Mo	134-180

Mechanizmus 1 (Langmuir-Hinshelwood, LH)



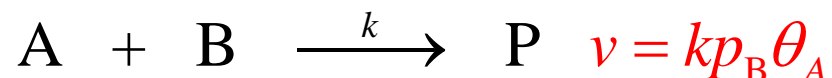
$$v = k\theta_A\theta_B$$

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}; \quad \theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_B p_B + K_A p_A}$$

$$v = \frac{kK_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

1. **Gyéren fedett felület:** a nevező 1 lesz mert $K_i p_i \ll 1$. A reakció kinetikailag **másodrendű lesz**. Igen gyakori
2. **Az egyik (A) gyengén kötődik** ($K_A p_A \ll (1 + K_B p_B)$) akkor akkor **maximum** van a p_B függvényében ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (platina))
3. Ha B erősen kötődik, akkor -1 rendű lesz B-re ($\text{CO} + \text{O}_2$, kvarc, platina)

(Langmuir) Eley-Rideal (ER) mechanizmus



$$v = \frac{k K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A}$$

$$v = \frac{k K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

Ez valójában egy szélsőséges eset, amikor B egyáltalán nem kötődik. Ez ritkán fordul elő, és ha B kötődik, akkor a LH mechanizmus is megtörténik, illetve párhuzamosan meg a két folyamat. Ilyenkor vegyes rendű reakciók jönnek létre.