

## Adszorpció S/L határfelületen

### S+L

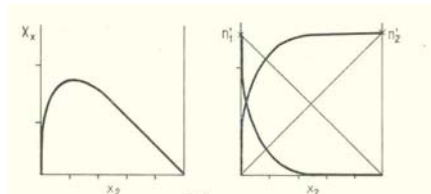
Néhány konkrét alkalmazás, környezeti példa

1

## 1. A határfelületi réteg, mint nanoreaktor

Adszorpció korlátlanul elegyedő kétkomponensű folyadékokból

$$V^s = A_s t$$



$$x_i^s = \frac{n_i^s}{n^s} = \frac{n_i^\sigma}{n^s} + x_i$$

2

## Nanoreaktor

• Adszorbeált réteg kialakítása a preferáltan adszorbeálódó komponensből

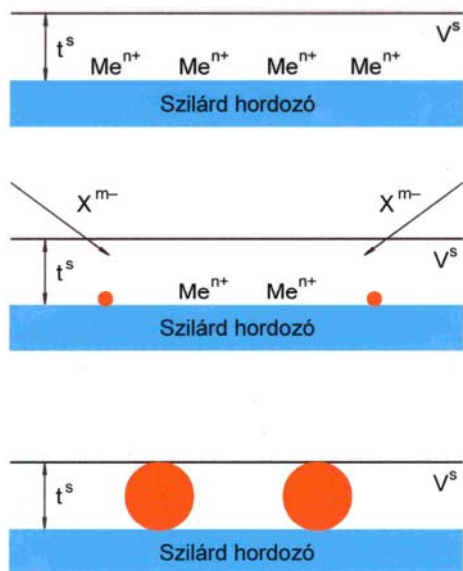
$$X_1^s \gg X_1$$

$$V^s = A_s t$$

• A reakciópartnerek jól oldódnak a preferáltan adszorbeálódó komponensben

• (2) rossz oldószere a reagenseknek és

$$X_2^s \ll X_2$$



3

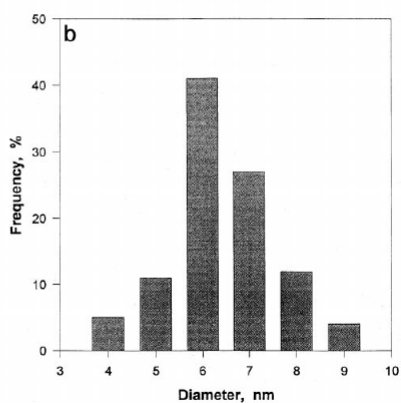
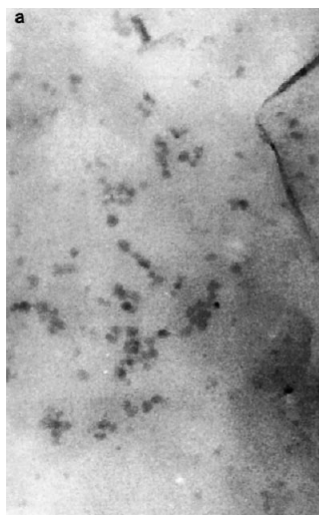
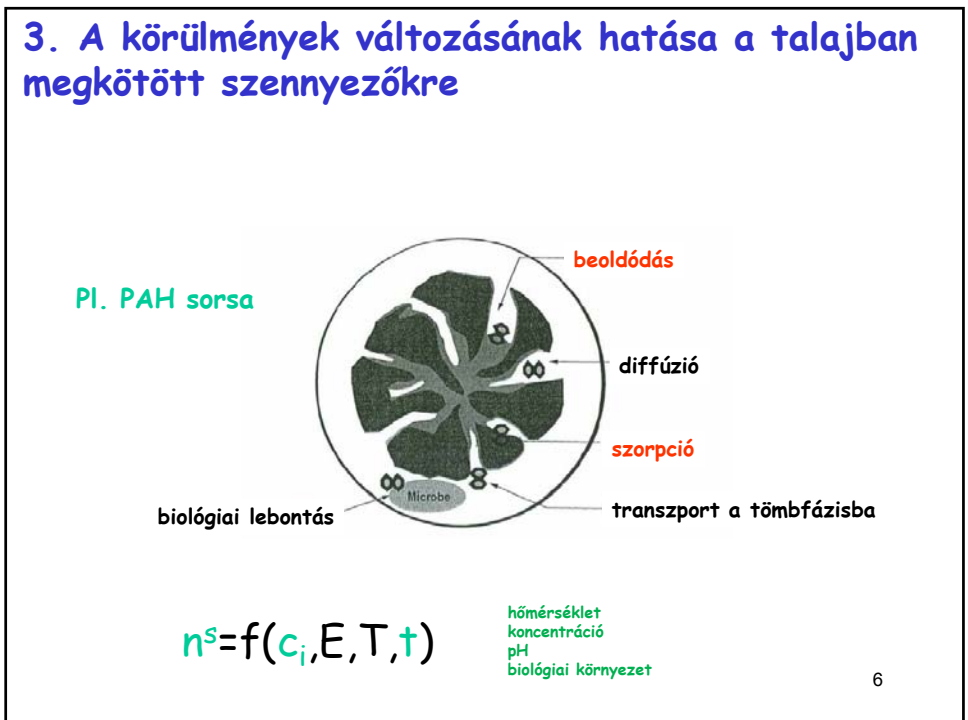
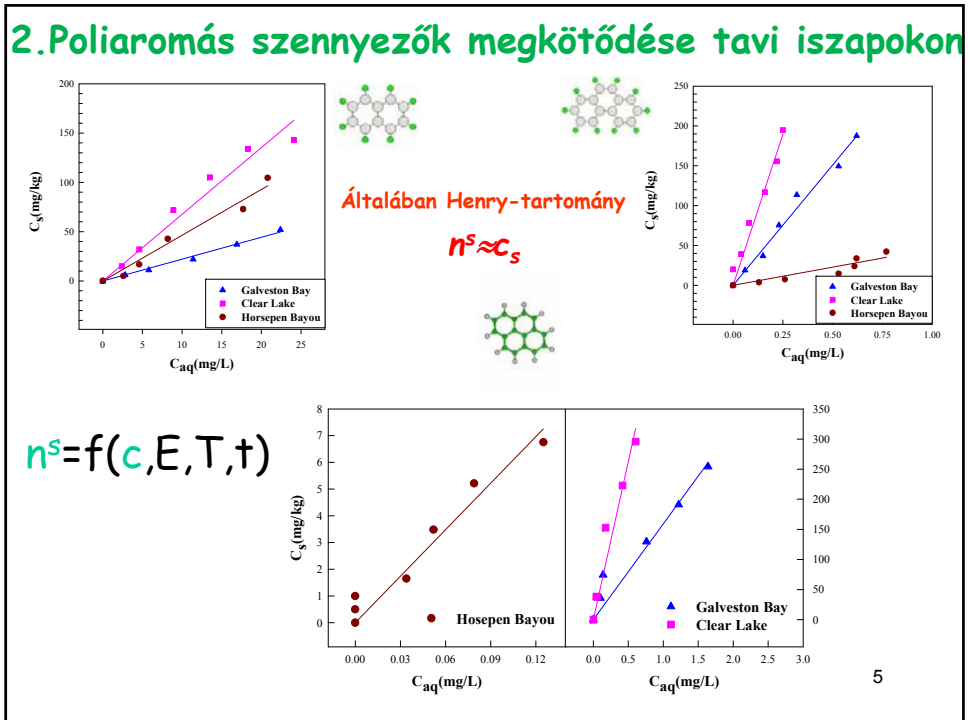


FIG. 13. (a) Transmission electron micrograph images of CdS nanoparticles, prepared by the infusion of  $\text{H}_2\text{S}$  to 0.8 mmol  $\text{Cd}^{2+}$  per gram of HDP-M in ethanol (1)–cyclohexane mixture at  $x_1 = 0.05$ . (b) Histogram of Fig. 13a.

4

Dékány et al.



### 3. Házi feladat

#### Beadási határidő: április 17.

Még mindig ugyanazt a gázadszorpciós adatsort használjuk.

1. Idézza fel, melyek a Kelvin egyenlet határát jelentő pórusméretek. Ezek egyben a mezopórus tartomány alsó és felső határát is jelzik.
2. A Kelvin egyenlet felhasználásával számítsa ki a legkisebb és legnagyobb mezopórus sugárhoz tartozó relatív nyomást. A cseppfolyós nitrogén felületi feszültsége  $8.94 \text{ mN/m}$ , mltérfogatát pedig könnyen kiszámíthatja a korábban már megadott  $0.808 \text{ g/cm}^3$  sűrűség adatból. Tételezzük fel, hogy a pórusok hengeresek és a cseppfolyós nitrogén tökéletesen nedvesíti a pórusfalat.
3. Az izotermaadatokból határozza meg a mezopórusokban adszorbeált gáz fajlagos térfogatát és abból a mezopórusok térfogatát, feltételezve, hogy az adszorbeált nitrogén a pórusokban kondenzált formában található.

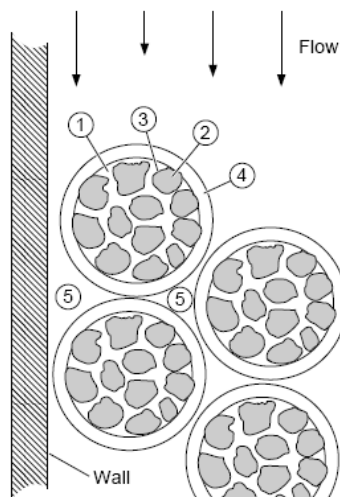
7

## A felületi folyamatok dinamikája

Jegyzet: 47-49. oldal

8

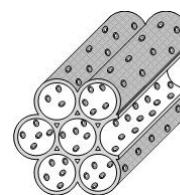
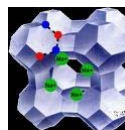
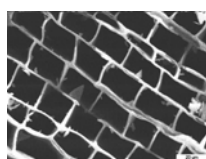
## Lehetséges anyagtranszport mechanizmusok töltött oszlopban



- 1 pórusdiffúzió
- 2 szilárd diffúzió
- 3 reakció fázishatáron
- 4 szabadfelületi anyagtranszport
- 5 keveredés a fluid fázisban

9

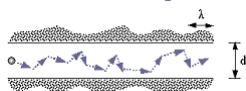
## Mozgékonyosság a pórusokban



Knudsen szám:

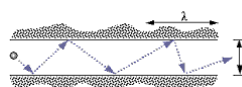
$$Kn = \lambda / d$$

Molekuláris (Fick) diffúzió  
Brown mozgás

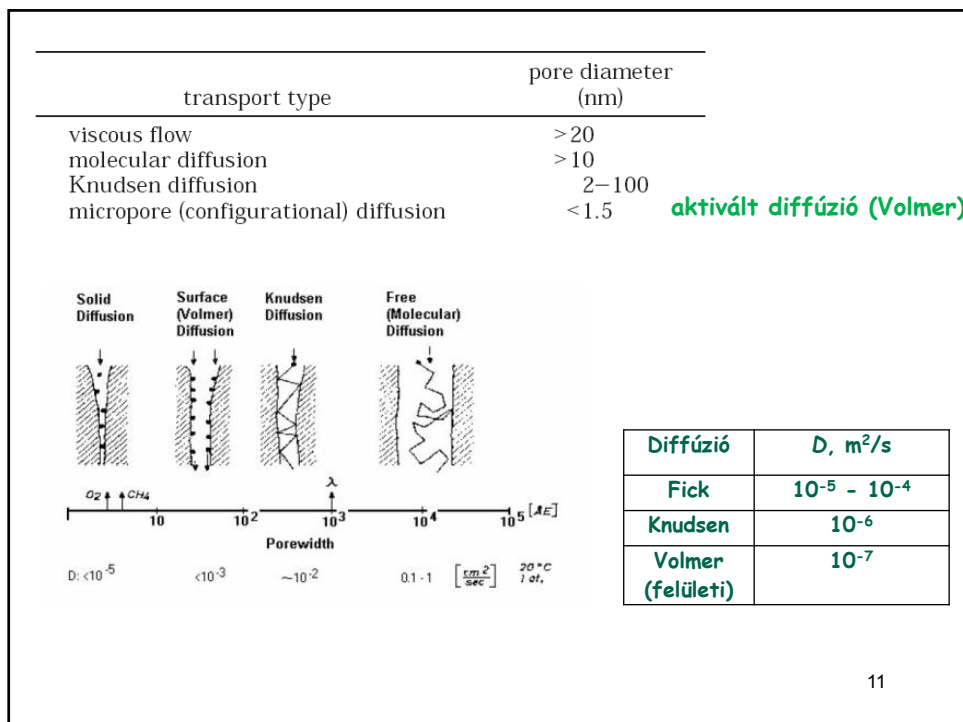


$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Knudsen-diffúzió



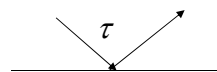
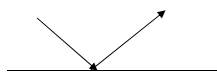
$Kn \ll 1$  viszkózus áramlás  
 $Kn \gg 1$  Knudsen áramlás  
 ( $Kn = 1$  tranzien áramlás)



## Mozgékonyosság a felületen

energiakülönbség a "kötőhelyek" között

betöltött–betöltetlen helyek →  $\Delta c$  → diffúzió?

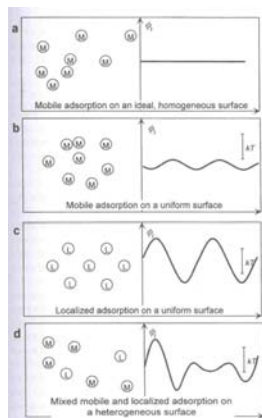


véletlenszerű  
a rezgési energia >  $E_{adsz}$

$$D = D_0 e^{-\frac{E_{diff}}{RT}}$$

Mitől függhet?

## A felületi mozgékonyaságot befolyásoló tényezők 1



kétdimenziós gáz ?

*nem lokalizált adszorpció*  $E_{diff} \leq kT$

Pl. H<sub>2</sub> fémfelületen (ált. protonként)




*lokalizált adszorpció*

$E_{diff} > kT$  **a diffúzió aktivált**

Nagy adsz. energiájú  
helyek között is lehet kis aktiválási energia

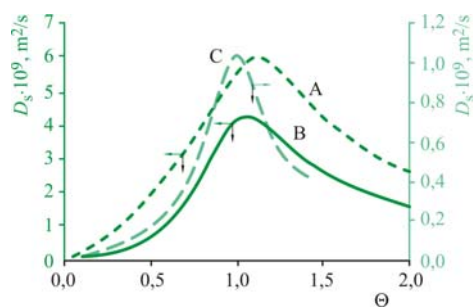
$E_{adsz} = E_{diff}$  is lehet; tipikusan  $E_{diff} = 0,1 \div 0,8 E_{adsz}$

13

	$E_{adsz}$ J/mol
Ar/grafit	
	7315
	7145
	7145
Ar/KCl	
Cl —•— Cl	6646
K	6061
Cl	5308
Cl —•— K	5476

14

## A felületi mozgékonyaságot befolyásoló tényezők 2



A: argon/szilikagél 89 K  
 B: argon/szilikagél 77 K  
 C: N<sub>2</sub>/amorf szén 77 K

anyagi tulajdonság  
 hőmérséklet  
 borítottság

kis  $\Theta$ : random walk  $\tau$  ideig, 2D gáz  
 $\Theta$  nő  $\rightarrow$  folyadék jelleg

~Az adszorpció energiát követi az aktiválási energia

15

## A kemisorpció

16

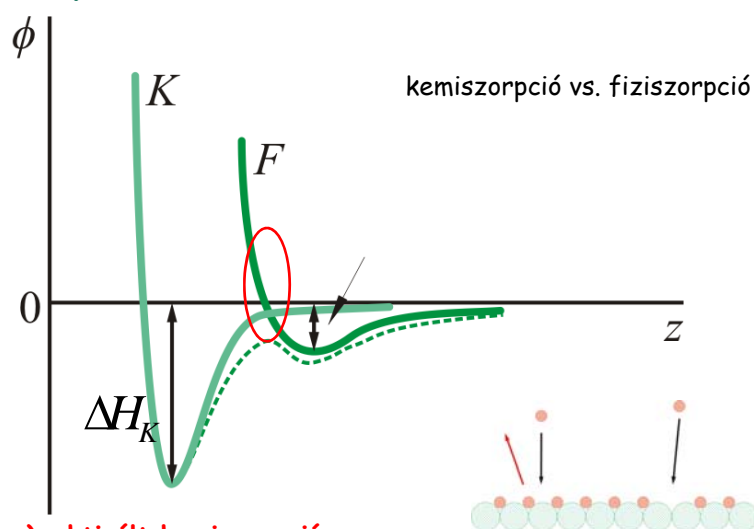


## Fizi- és kemisorpció összehasonlítása

	Fizisorpció	Kemisorpció
Kölcsönhatás	nem specifikus, másodlagos kölcsönhatások	kémiai reakció, elektroncsere
Entalpia	tipikusan 5-80 kJ/mol (vö. kondenzációs hő) függ a molekula méretétől és polaritásától	tipikusan 40 - 800 kJ/mol (vö. reakcióhő, kémiai kötésekkel azonos nagyságrend)
Határfelületi réteg vastagsága	lehet többrétegű	egy réteg
Kinetika	gyors, nem aktivált folyamat	változó, gyakran aktiválási energia kell
Hőmérséklettartomány	a gáz forráspontja közelében (pl. Xe < 100 K, CO <sub>2</sub> < 200 K)	nincs hőmérsékleti korlát (a jellemző T az adott kémiai reakciótól függ)
Egyéb	nem-disszociatív, reverzibilis, nincs különbség a kristálytani helyek között	gyakran disszociációval jár irreverzibilis kristálytani pozícióra érzékeny

17

## A kemisorpció

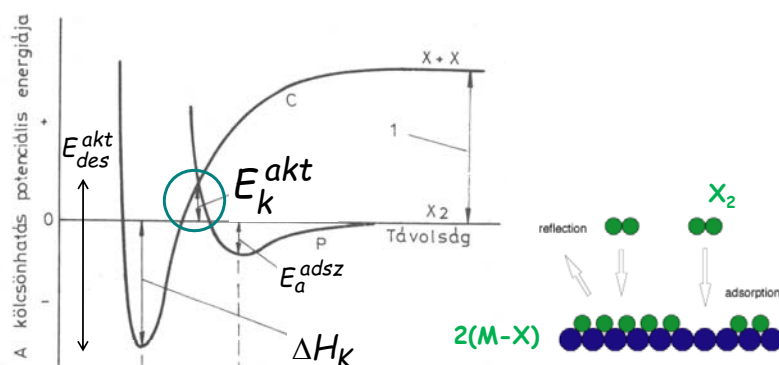


**(Nem)-aktivált kemisorpció**  
 molekuláris O<sub>2</sub>/szén; H<sub>2</sub>/szén; Cl<sub>2</sub>/szén; etilén/ezüst

$$E_{des}^{akt} = -\Delta H_K$$

18

### disszociatív kemiszorpció



435 kJ/mol

↓  
20-40 kJ/mol

$$E_{des}^{akt} = -\Delta H_K + E_k^{akt}$$

kemi vs fizi: a reakciósebesség nem döntő

$$k = A e^{-\frac{E_{akt}}{RT}}$$

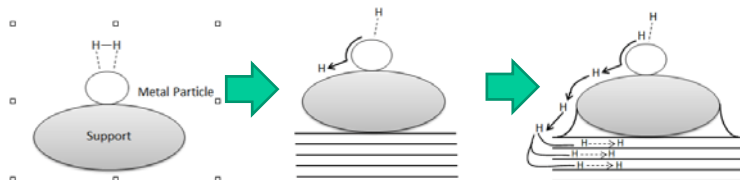
19

### Spillover jelensége

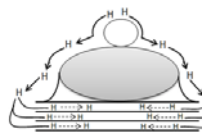
Az adott felületen adszorbeált molekula transzportja egy másik felületre

hidrogén spillover fő lépései:

- 1) a hidrogénmolekula disszociatív kemiszorpciója a fénoxid katalizátor felületén
- 2) A hidrogénatomok vándorlása a katalizátorról a hordozóra
- 3) A hidrogénatomok diffúziója a hordozó felületén ill. annak belsejében



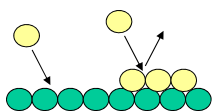
Katalízis: hátrány  
Hidrogéntárolás: előny



20

## A felületi reakciók sebessége

### Ütközések száma



$$z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

$10^{18}$  -  $10^{19}$  felületi fématom/ $m^2$

légkör, 25 °C

$3 \times 10^{27}$  ütközés/ $m^2s$   
1 ütközés/s

felületi helyenként

→ ~  $10^8$  ütközés/s

$10^{-6}$  torr     $4 \times 10^{18} m^{-2}s^{-1}$

$V_{adsz} =$  ütközések gyakorisága · megkötődés valószínűsége

21

## A deszorpció sebessége (elsőrendű)

$$k_d = A e^{-\frac{E_{des}^{akt}}{RT}} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{\ln 2}{A} e^{\frac{E_{des}^{akt}}{RT}} = \tau_0 e^{\frac{E_{des}^{akt}}{RT}}$$

tartózkodási idő

$$E_{des}^{akt}, \text{kJ/mol} \quad \tau_0 = \frac{\ln 2}{A}, \text{s}$$

0,4	$6 \cdot 10^{-14}$
4,0	<b><math>2,7 \cdot 10^{-13}</math> tipikus</b>
40	$1,6 \cdot 10^{-6}$
60	$9 \cdot 10^{-3}$
80	50
100	$3 \cdot 10^5$
120	$2 \cdot 10^9$

$\tau_0 = f(\Theta)$     ~ borított helyre  
~ szomszéddal laterális kölcsönhatás <sup>22</sup>