



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Írta:

LÁSZLÓ KRISZTINA

Lektorálta:

HORVÁTH GÉZA

FELÜLETEK FIZIKAI KÉMIÁJA

Egyetemi tananyag

2011



COPYRIGHT: © 2011-2016, Dr. László Krisztina, BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

LEKTORÁLTA: Dr. Horváth Géza, Pannon Egyetem

KÖZREMŰKÖDÖTT: Tóth Ajna, Bosznai György, Nagy Balázs, Berke Barbara, Brátánné Mikics Veronika

Creative Commons NonCommercial-NoDerivs 3.0 (CC BY-NC-ND 3.0)
A szerző nevének feltüntetése mellett nem kereskedelmi céllal szabadon
másolható, terjeszthető, megjeleníthető és előadható, de nem módosítható.

TÁMOGATÁS:

Készült a TÁMOP-4.1.2-08/2/A/KMR-2009-0028 számú, „Multidiszciplináris, modulrendszerű, digitális tananyagfejlesztés a vegyészmérnöki, biomérnöki és vegyész alapképzésben” című projekt keretében.



KÉSZÜLT: a [Typotex Kiadó](#) gondozásában

FELELŐS VEZETŐ: Votisky Zsuzsa

AZ ELEKTRONIKUS KIADÁST ELŐKÉSZÍTETTE: Waizinger József

ISBN 978-963-279-471-6

KULCSSZAVAK:

adszorpció, kemisorpció, fajlagos felület, BET modell, porozitás, gázadszorpció, hígoldat-adszorpció, korlátlanul elegyedő folyadékok, izoterma, mérés technika, dinamika, felületi diffúzió, adszorpciós hő, határfelület, felületi többlet.

ÖSSZEFOGLALÁS:

Ez az elektronikus jegyzet a Felületek fizikai kémiája című BSc tantárgy elsajátítását segíti, az előadások törzsanyagául szolgáló alapismeretek tömör összefoglalása. A további elmélyülésben az előadások, illetve az ajánlott irodalom nyújthatnak segítséget.

A középpontban a határfelületi jelenségek állnak. A jegyzet a határfelületeknek a fizikai-kémiai folyamatokban betöltött szerepével foglalkozik, és tárgyalja a határfelületen lejátszódó folyamatok törvényszerűségeit.

TARTALOM

TARTALOM.....	3
ELŐSZÓ	5
1. BEVEZETÉS.....	6
1.1 A határfelületi réteg (interface) kialakulása.....	6
1.2. A határrétegek csoportosítása	7
2. A FELÜLETI ENERGIATÖBBLET SPONTÁN CSÖKKENÉSI LEHETŐSÉGEI.....	9
2.1. A szegregáció.....	9
2.2. Adszorpció.....	10
2.2.1. Alapfogalmak.....	10
2.2.2. Az adszorpció mennyiségi leírása	10
2.2.3. Az adszorpció termodinamikai leírása.....	11
2.2.4. A fajlagos felület	12
2.2.5. A szorpció során fellépő molekuláris kölcsönhatások.....	14
3. S/G HATÁRFELÜLETI JELENSÉGEK: ADSZORPCIÓ S/G HATÁRFELÜLETEN	16
3.1 Az adszorpció gyakorlati jelentősége.....	16
3.2. Az adszorpció mértéke	16
3.3. Az adszorpció mechanizmusa.....	17
3.4. Mérési módszerek	18
3.4.1. Minta-előkészítés.....	18
3.4.2. Statikus módszerek.....	19
3.4.3. A dinamikus módszer	21
3.5. A gázadszorpciós izotermák	22
3.5.1. Az izotermák értelmezése	23
3.5.2. Klasszikus adszorpciós modellek.....	23
3.5.3. Újabb modellek	28
3.6. Az adszorpciós hő	29
3.7. Az adszorbensek morfológiai jellemzése a gázadszorpciós izotermák adatai alapján	31
3.7.1. A fajlagos felület (specific surface area vagy surface area).....	31
3.7.2. Átlagos pórusméret, pórusméret-eloszlás	32
3.7.3. Az adszorpciós hiszterézis	33
4. S/L HATÁRFELÜLETI JELENSÉGEK: ADSZORPCIÓ S/L HATÁRFELÜLETEN	37
4.1. A folyadékadszorpció gyakorlati jelentősége	37
4.2. Tiszta folyadékok.....	37
4.2.1. Az immerziós hő	37

4.3. Többkomponensű folyadékfázisok	38
4.3.1. Az adszorpció mennyiségi jellemzése, az adszorpciós izoterma.....	39
4.3.2. Adszorpció korlátlanul elegyedő kétkomponensű folyadékegyekből.....	39
4.3.3. Adszorpció híg nem-elektrolit és gyenge elektrolit oldatokból.....	43
5. FELÜLETI FOLYAMATOK DINAMIKÁJA	47
5.1. A felületi reakciók sebessége.....	49
5.2. Kemisorpció.....	50
5.3. Heterogén katalízis.....	51
5.3.1. Mechanizmus	52
6. HAGYOMÁNYOS SZORBENSEK	55
6.1. Aktív szén.....	55
6.2. Zeolitok	58
6.3. Szilikagél	60
7. FELHASZNÁLT ÉS AJÁNLOTT IRODALMI FORRÁSOK	63
8. ELLENŐRZŐ KÉRDÉSEK ÉS FELADATOK.....	64
8.1. Ellenőrző kérdések	64
8.2. Számolási feladatok.....	65
ÁBRÁK, ANIMÁCIÓK, TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE	66
Ábrák	66
Animációk.....	68
Táblázatok.....	68

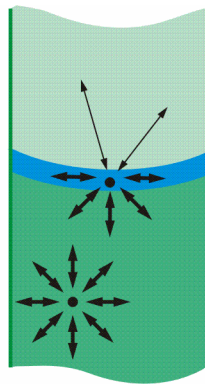
ELŐSZÓ

Ez az elektronikus jegyzet a Felületek fizikai kémiája című BSc tantárgy elsajátítását segíti. A következőkben az előadások törzsanyagául szolgáló alapismereteket foglaltuk össze. A további elmélyülésben az előadások, illetve az ajánlott irodalom nyújthatnak segítséget.

1. BEVEZETÉS

1.1 A határfelületi réteg (interface) kialakulása

Azokban a rendszerekben, amelyekben egyidejűleg több fázis van jelen, a fázisok érintkezési határán véges vastagságú átmeneti réteg (interface) alakul ki, mert a fázishatáron lévő molekulák környezete eltér a fázis belsejében lévő molekulák környezetétől (1.1. ábra). Ennek következtében a rétegben lévő molekulák energiája nagyobb, mint a fázis belsejében (az ún. tömbfázisban, angolul bulk) lévőké. A jelenség látványos megnyilvánulása folyadékok esetén pl. a meniszkusz kialakulása, a kapilláris emelkedés vagy csökkenés.



1.1. ábra. A határfelületi rétegben lévő molekulákra ható erők eredője nem zérus. Vastag nyíl: azonos molekulák közötti kölcsönhatások, vékony nyíl: a szomszédos fázis molekuláival létesíthető kölcsönhatások

A felületi molekulák „különleges” energetikai helyzetét a γ **felületi feszültséggel** (surface tension) jellemezhetjük, mely nem más, mint a felülethez mint extenzív változóhoz rendelt intenzív mennyiség, vagy a G szabadentalpia, ill. F szabadenergia A_s felület szerinti parciális deriváltja (a T hőmérséklet és a p nyomás vagy V térfogat állandó):

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial A_s} \right)_{V,T} \quad (1)$$

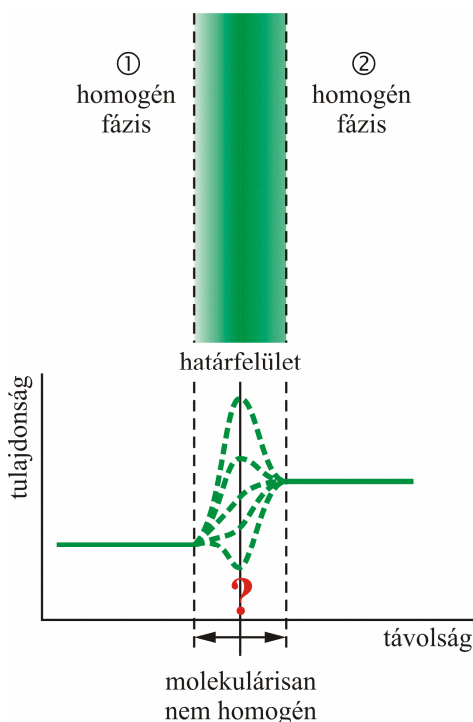
Az 1.1. táblázat jól illusztrálja, hogy a felületi feszültség és így alapvetően a felületen lévő molekulák energiájának „többlete” a tömbfázison belüli kölcsönhatásoktól függ.

1.1. táblázat. A felületi feszültség és a tömbfázison belüli kölcsönhatások kapcsolata

	γ (293 K)	Kölcsönhatás
	$\times 10^{-3}$ J/m ² vagy $\times 10^{-3}$ N/m	
He (l)	0,308 (2,5 K)	diszperziós
n-hexán	18	diszperziós
víz	72	hidrogén-híd
Hg (l)	472	fémek kötés
BaSO ₄	10 ³	ionrács

A kialakuló határréteg vastagsága az érintkező fázisok kölcsönös tulajdonságaitól függ, minimálisan egy molekula átmérőjének megfelelő vastagságú (monomolekulás, néhány tized nm),

maximálisan 10–100 nm lehet. A határfelületi réteg hidat képez az érintkező tömbfázisok között, elválasztja, de ugyanakkor össze is köti őket (1.2. ábra). A határfelületi réteg a tömbfázisoktól eltérő tulajdonságkészlettel jellemezhető annak ellenére, hogy tulajdonságait az érintkező fázisok fizikai-kémiai tulajdonságai határozzák meg.



1.2. ábra. A tulajdonságok változása a határfelületi rétegben

Természeti törvény az energiakülönbségek, a termodinamikában a kémiai potenciálkülönbségek kiegyenlítésére való törekvés. Így van ez a határfelületi erők kompenzálatlansága esetén is. A kiegyenlítés lehetőségét mobilis molekulák biztosítják. Pl. egy gázfázissal érintkező szilárd felület esetén a szilárd fázis legfelső atomjainak/molekuláinak kompenzálatlan állapota megszűnhet, ha a mobilis gázfázis molekuláit a maguk közelébe gyűjtik. Ennek következtében a gázfázis molekulái feldúsulnak a szilárd felületen, kialakul egy határfelületi réteg. A határfelületi réteg kialakulásához vezető feldúsulást nevezzük **adszorpciónak**. A kémiai potenciálkülönbség hatására szilárd szemcséken belül is történhetnek olyan spontán változások, melyek a felületen (szemcsehatáron) a szemcse belsejétől eltérő összetételű réteg kialakulását eredményezik. Ez a folyamat a **szegregáció**.

A spontán folyamatokban a ΔG Gibbs-féle szabadentalpia-változás negatív:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (2)$$

Mivel a határréteg kialakításban részt vevő molekulák veszítenek mozgási szabadságukból, az entrópia csökken, ΔS negatív lesz. Szükségképpen a folyamat entalpiaváltozása, ΔH negatív. A határfelületek spontán kialakulása tehát exoterm, azaz hőfelszabadulással járó folyamat¹.

1.2. A határrétegek csoportosítása

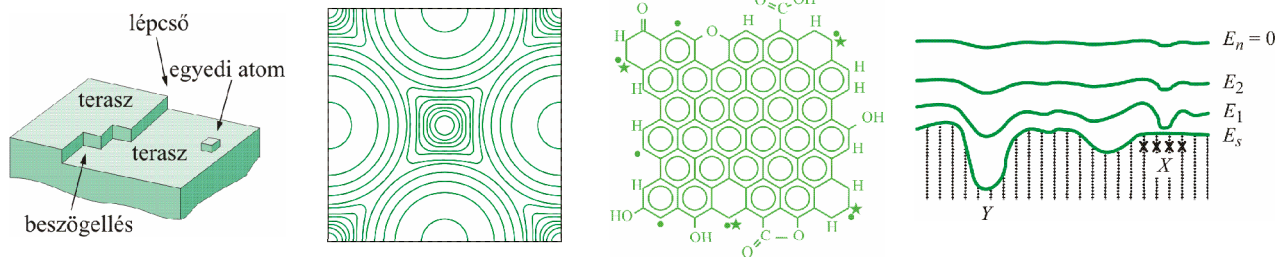
A határrétegek csoportosítása történhet:

1) Az érintkező rétegek *halmazállapota* szerint.

A határréteg típusát a két érintkező fázis betűszimbólumaival jelöljük. Gáz vagy gőz (G), folyadék (L) és szilárd (S) fázisokból tehát L/G, L/L, S/G, S/L, S/S típusú határfelületek alakulhatnak ki.

¹ Lásd Szilágyi András: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlatok. Budapest, Typotex Kiadó, 2011., 74. p., 8.2. videó: Az adszorpció exoterm folyamat

- 2) A réteg geometriája szerint megkülönböztethetünk sík, ill. görbült felületet.
- 3) Energetikai szempontból a felület lehet kis és nagy energiájú attól függően, mekkora a határréteg kialakulása során felszabaduló energia. Ezt a határrétegben lévő molekulákra ható erők kompenzálatlanságán túl geometriai körülmények is befolyásolják. A kitüntetetten nagy energiájú helyeket aktív centrumoknak is nevezik (1.3. ábra). Igen gyakran az energia a felület mentén eloszlást mutat, tehát nem homogén, hanem heterogén. A felületi energia nagysága és eloszlása tehát ugyancsak jellemzője lehet egy felületnek (1.4. ábra).



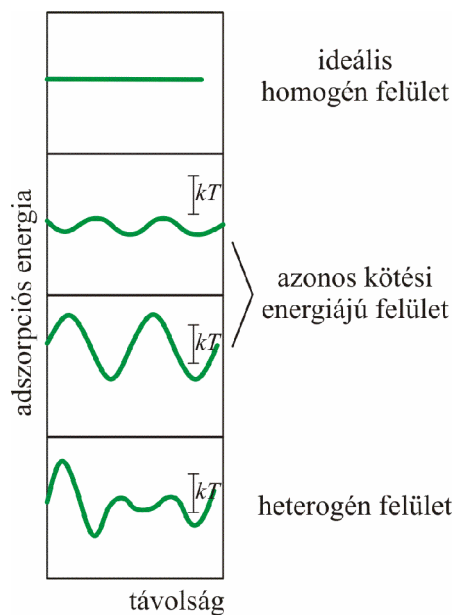
a) Geometriai aktív helyek típusai

b) Azonos potenciálú helyek (izopotenciál-görbék) szilárd atomok felett. A vonalak közti potenciálkülönbségek azonosak.

c) A grafitsíkok szélein elhelyezkedő funkciós csoportok aktivitása nagyobb, mint a síkban elhelyezkedő szénatomoké.

d) A Polányi-féle potenciálsíkok jól illusztrálják a felületi geometria és kémia hatását (X és Y eltérő kémiai környezetet jelentenek).

1.3. ábra. Példák geometriai és kémiai aktív helyekre

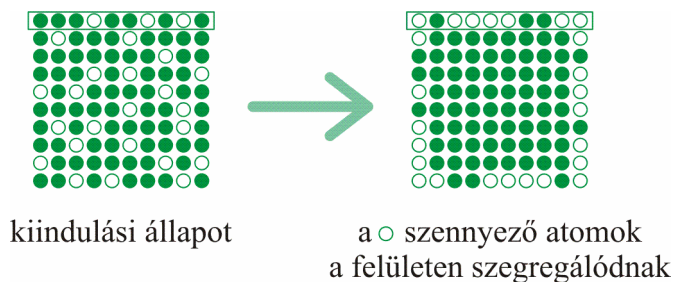


1.4. ábra. Különböző energiaeloszlású felületek. kT a fluid molekulák kinetikus energiáját jelöli

2. A FELÜLETI ENERGIÁTÖBBLET SPONTÁN CSÖKKENÉSI LEHETŐSÉGEI

2.1. A szegregáció

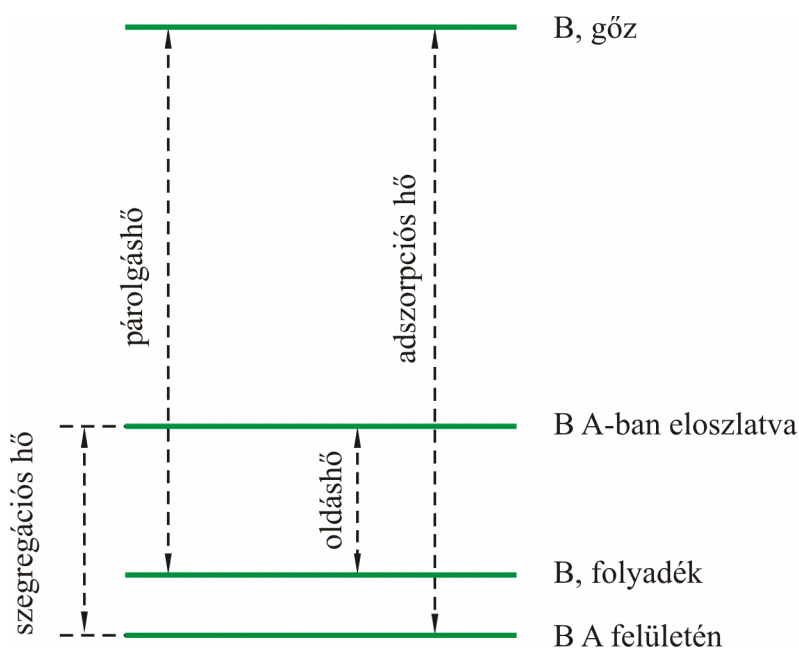
A szemcsehatárokon pl. a szennyező/ötvöző anyagok feldúsulhatnak (2.1. ábra), amely az adott szerkezeti anyag felhasználhatóságát akár károsan is befolyásolhatja, mert a dúsulás az anyagi tulajdonságok megváltozásával jár. A szegregáció tárgyalásával részletesebben a szilárdtestfizika foglalkozik. A folyamatnak a polikristályos anyagok, ill. fémötvözetek esetén van különös jelentősége.



2.1. ábra. Szennyezőanyag egyenletes (üres körök) eloszlása egy szemcsében, ill. annak feldúsulása a szemcsehatáron

Tekintsünk egy A és B fématomból álló szilárd anyagot, melyben B koncentrációja lényegesen kisebb A-énál (pl. szennyező, ötvöző). Ha erős felületi kötés alakulhat ki, B a felületre vándorol. A B fém párolgási, oldási és adszorpciós energiaszintjeit a 2.2. ábrán hasonlítjuk össze. A szintek relatív helyzete határozza meg, fellép-e szegregáció. Példánkban B adszorpciós hője az A felületen nagyobb, mint a kondenzációs hője (= -párolgáshő), ez azt jelenti, hogy az A–B felületi kölcsönhatások erősebbek (energetikailag kedvezőbbek), mint a B–B kölcsönhatások. Ez elősegíti a szegregációt. Ha a kondenzációs és adszorpciós hő viszonya fordított, a felület B-ben elszegényedik.

Megjegyezzük, hogy az A–B kölcsönhatás erőssége nagymértékben függ az A fém lokális felületi szerkezetétől.



2.2. ábra. Különböző fizikai-kémiai folyamatokhoz tartozó energiaszintek B atommal szennyezett A anyagban [6]

2.2. Adszorpció

2.2.1. Alapfogalmak (2.3. ábra)

Adszorpció: feldúsulás határfelületen (megkötődés az „aktív” centrumokon)

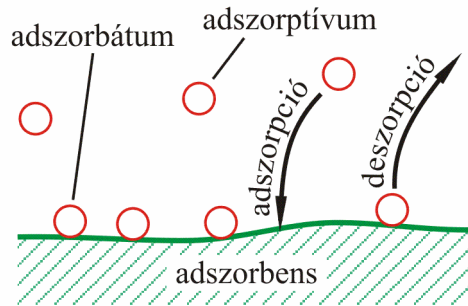
Deszorpció: a felületen feldúsult/megkötött molekulák/atomok eltávolítása

Adsorbens: nagy felületű szilárd anyag, az adszorpció színtere

Adszorptívum: potenciálisan megköthető fluid molekula

Adsorbátum: megkötődött (adszorbeálódott) fluid molekula

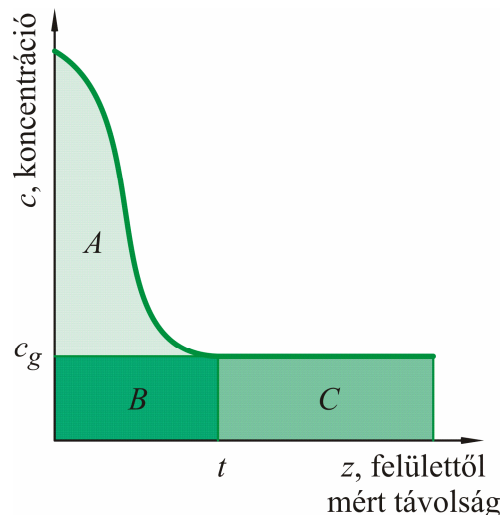
Az adszorpció/deszorpció egyensúlyra vezető folyamat.



2.3. ábra. Az adszorpció alapfogalmai: adszorpció, deszorpció, adszorbens, adszorbátum, adszorptívum

2.2.2. Az adszorpció mennyiségi leírása

Az egyszerűség kedvéért vizsgáljunk egy szilárd – egykomponensű gáz (S/G) határfelületet, állandó hőmérsékleten. A 2.4. ábra a határfelületen feldúsult gáz c koncentrációját mutatja a szilárd felülettől mért z távolság függvényében. Feltételezzük, hogy a gáz nem nyelődik el a szilárd anyagban, koncentrációja a szilárd fázisban tehát 0. A felülethez (surface) tartozó mennyiségeket s felső, a gázhoz tartozókat g alsó indexszel különböztetjük meg.



2.4. ábra. Az S/G határfelületen kialakuló koncentráció profil; t az adszorbeált réteg vastagsága. Az $A+B$ terület a határfelületi rétegben adszorbeált mennyiség, az A terület a felületi többlet, C a gáz mennyisége a fluid tömbfázisban

A zárt rendszerbe összesen bevitt n mólnyi gáz (adszorptívum) a t vastagságú adszorbeált réteg (n^s) és a V_g térfogatú szabad gázfázis között oszlik meg ($A+B+C$ terület):

$$n = n^s + c_g V_g, \quad (3)$$

c_g az egyensúlyi gázfázis koncentrációja (mol/dm³). Az A -val jelölt részterület mutatja a tényleges felületi **dúsulást**, hiszen az S/G érintkezési felületig kiterjesztett c_g koncentrációjú B részterület mindenképpen létezik, adszorpció nélkül is. Ekkor az abban található molekulák energiaszintje más, a gázfáziséval egyenlő. Az adszorbeált mennyiség megadható a határfelületi (adszorbeált) réteg V^s térfogatának segítségével is:

$$n^s = c_g V^s + n^\sigma, \quad (4)$$

n^σ így az A -val jelölt területnek felel meg. (A σ felső indexet a határfelületi többletmennyiségek megkülönböztetésére fogjuk használni.) Az adszorpció következtében kialakuló felületi többletmennyiség tehát

$$n^\sigma = n^s - c_g V^s = \int_0^{V^s} (c - c_g) dV, \quad (5)$$

ahol c a gáz mindenkor koncentrációja az adszorbeált rétegben. Vegyük észre, hogy $n^s \approx n^\sigma$, ha c_g értéke elhanyagolhatóan kicsi.

2.2.3. Az adszorpció termodinamikai leírása

A termodinamikai többlet függvények:

$$U^\sigma = U - U_g - U_{szil} \quad (6)$$

$$H^\sigma = H - H_g - H_{szil} \quad (7)$$

$$S^\sigma = S - S_g - S_{szil} \quad (8)$$

$$F^\sigma = F - F_g - F_{szil} \quad (9)$$

U a belső energia, H az entalpia, S az entrópia, F a szabadenergia jelölése. A σ felső, a g és $szil$ alsó index a többlet, a kiindulási gáz (fluid) és a szilárd fázis megkülönböztetésére szolgál, az index nélküli mennyiség az adszorpció révén kialakuló teljes rendszerre vonatkozik.

Az adszorpció egyensúly termodinamikai feltétele

Az adszorpció következtében $dn^\sigma > 0$ és

$$n^\sigma = n - n_g \quad (10)$$

Miután a gázadszorpció méréseket általában állandó térfogaton végezzük, az egyensúlyvizsgálathoz a szabadenergia-függvényt használjuk.

Egyensúlyban:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n^\sigma} \right)_{T, V, A_s, n} = 0 \quad (11)$$

T , V és A_s a hőmérséklet, a térfogat, ill. a felület nagysága.

A többlet-szabadentalpia fenti definícióegyenlete alapján részletezve a következő kifejezéshez jutunk:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n^\sigma}\right)_{T,V,A_s,n} = \left(\frac{\partial F^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T,A_s} + \left(\frac{\partial F_g}{\partial n^\sigma}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial F_{szil}}{\partial n^\sigma}\right)_{T,A_s} = 0 \quad (12)$$

Ha feltételezzük, hogy a felületi dúsulást kizárólag másodlagos kölcsönhatások okozzák (nincsen felületi kémiai reakció), a szabadenergia változását leíró (12) egyenletben a piros kifejezés értéke 0, azaz a szorpció nem változtatja meg a szilárd tömbfázis szabadenergiáját.

Zárt rendszerben

$$dn = dn^\sigma + dn_g = 0, \quad (13)$$

így

$$\left(\frac{\partial F^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T,A_s} = -\left(\frac{\partial F_g}{\partial n^\sigma}\right)_{T,V} = +\left(\frac{\partial F_g}{\partial n_g}\right)_{T,V}. \quad (14)$$

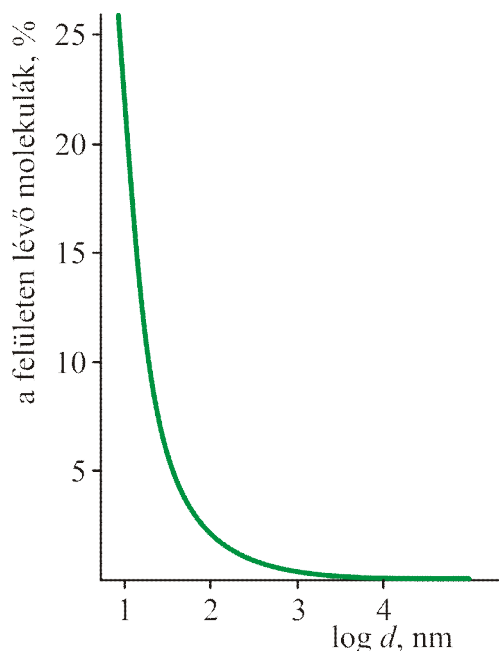
Vagy a kémiai potenciálokkal

$$\mu^\sigma = \mu_g. \quad (15)$$

Tehát az egyensúly akkor áll be, amikor a határfelületi többlet kémiai potenciálja egyenlővé válik a gáz tömbfázis kémiai potenciáljával.

2.2.4. A fajlagos felület

Az adszorpció (felületi dúsulás) jelenségének gyakorlatban is hasznosítható megnyilvánulása egyet jelent a határreteg térfogati arányának növelésével, ami az adszorbens fajlagos felületének növelését követeli meg. (Ez azt is jelenti, hogy a nagyobb felületű anyagok a környezetükre érzékenyebbek.) Ez aprítással (örlés), ill. a felhasználás szempontjából esetenként lényegesen hatékonyabban, a porozitás növelésével érhető el.



2.5. ábra. A felületi és tömbfázisbeli molekulák arányának d részecskeátmérő-függése (szilikagél, SiO_2 , a móltérfogat, $V_m \approx 30 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

A felületi részecskéknek a nano mérettartományban kialakuló igen nagy száma különleges, a tömbfázisban megszokottól jelentősen eltérő anyagi tulajdonságokhoz vezet (2.5. ábra). Ezek kihasználása a korszerű anyagtudomány feladata.

A felület nagyságát általában az egységnyi tömegű anyag felületével, az A_s **fajlagos felülettel** jellemezzük (specific surface area vagy gyakrabban csak surface area). Ennek leggyakoribb **mértékegysége a m^2/g** .

Egységnyi tömegű finom szemcsés anyag (por) igen tekintélyes számú részecskét tartalmaz, és így nagy fajlagos felülete lehet. A fajlagos felület és a részecskeméret közti összefüggés d átmérőjű gömb alakú részecskék esetén:

$$A_s = \frac{6}{\rho_{abszolút} \cdot d}, \quad (16)$$

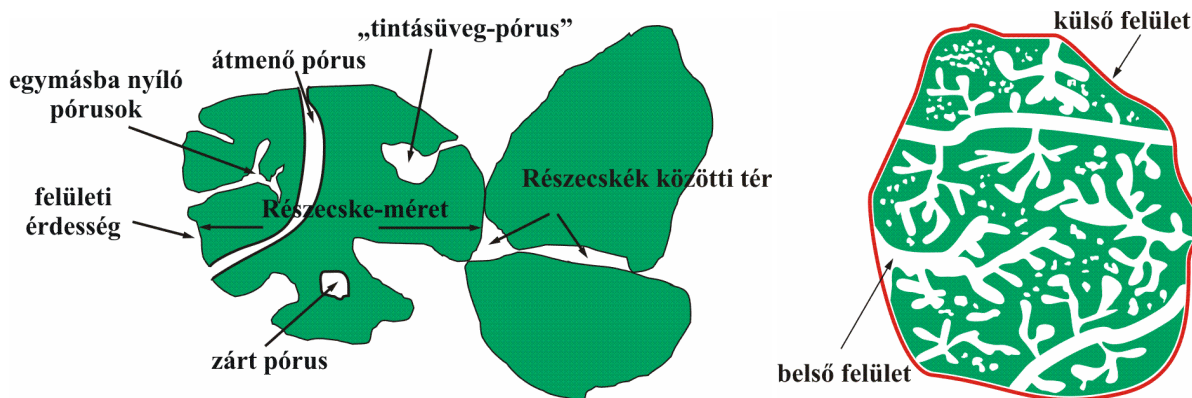
$\rho_{abszolút}$ a szilárd mátrix sűrűsége (váz-sűrűség).

A pórusos anyagok megjelenési formája meglehetősen változatos. Hétköznapi életünkben ilyen a téglá, a mosdószivacs vagy a talaj is. A pórusos anyagok jellemezhetők az ε porozitással:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + V_{szil}} = \frac{\rho_{abszolút} - \rho_{látszólagos}}{\rho_{abszolút}} \quad (17)$$

V_p az adszorbens pórusainak térfogata, V_{szil} a szilárd mátrix saját térfogata, $\rho_{látszólagos}$ a sűrűség (térfogatsúly).

A pórusok megjelenésük alapján igen sokfélék lehetnek: nyitottak, félig nyitottak, zártak, függetlenek és összefüggőek stb. A 2.6. ábra különböző pórusokat mutat be. Láthatjuk, hogy pórusok kialakulhatnak nempórusos részecskék aggregációjára révén is (részecskék közti tér).



2.6. ábra. Pórusok

A pórusok számos osztályozási lehetősége (nyitott/zárt, geometria, összefüggő stb.) mellett különösen fontos a pórusok méret szerinti osztályozása. Az International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) szerint a pórusosztályok a következők:

- makropórus**, amelynek szélessége nagyobb mint 50 nm,
- mezopórus**, amelynek szélessége 2–50 nm közé esik,
- mikropórus**, amelynek szélessége kisebb mint 2 nm.

A pórus szélesség hengeres pórusnál az átmérő, rés alakú pórusnál a szemben lévő síkok távolsága.

A későbbiekben látni fogjuk, hogy ezek a látszólag önkényes értékek szorosan összefüggenek a gázadszorpció mechanizmusával.

Kiemelkedően nagy fajlagos felülettel ($>800\text{--}1000\text{ m}^2/\text{g}$) azok a pórusos anyagok rendelkeznek, amelyeknek tipikus pórusmérete a mikropórus tartományba esik.

2.2.5. A szorpció során fellépő molekuláris kölcsönhatások

Az adszorpciós kölcsönhatások molekuláris szinten a diszperziós vonzó- és az elektronfelhők átlapolásából adódó, rövid hatótávolságú taszítóerők eredőjeként írhatók le. A London-féle diszperziós E_V vonzás két egymástól r távolságra lévő atom között:

$$E_V(r) = -\frac{C}{r^6}, \quad (18)$$

ahol C a két atom polarizálhatóságától függő állandó. A taszító tag:

$$E_T(r) = \frac{B}{r^m} \quad (19)$$

B és m empirikus állandók. Az utóbbi értéke igen gyakran 12. A potenciálok összege

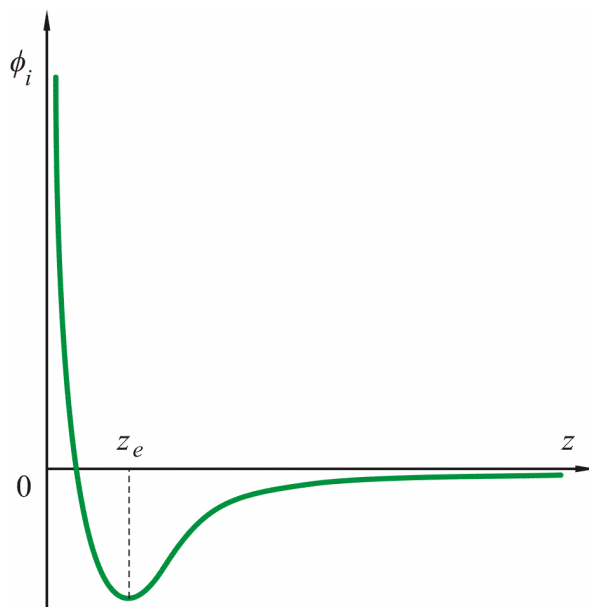
$$E(r) = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (20)$$

az ún. 12-6-os Lennard-Jones-potenciál, mely az elméleti és szimulációs szorpciós számítások leggyakrabban alkalmazott alapegyenlete.

Ha feltételezzük a párkölcsönhatások additivitását a szilárd fázis legfelsőbb rétegének síkjától z távolságra lévő i -edik gázmolekula Φ_i potenciálja a felületen

$$\Phi_i(z) = \sum_j E_{ij}(r_{ij}), \quad (21)$$

r_{ij} az i -edik gázmolekula távolsága a szilárd felület j -edik atomjaitól. A taszító és vonzó kölcsönhatások eredőjeként a z_e távolságnál a potenciálfüggvénynek minimuma van (2.7. ábra).



2.7. ábra. A felülethez közelítő részecske potenciális energiájának távolságfüggése

A szilárd felület és a fluid (gáz vagy folyadék) fázis molekulái között fellépő kölcsönhatás elsődleges vagy másodlagos kötések kialakulásával jár. A másodlagos kölcsönhatással létrejövő dúsulás a fiziszorpció vagy adszorpció. Ha a szilárd fázis felületi atomjai és a megkötendő fluid molekulák (adszorptívum molekulák) között elektronátadás történik, kemiszorpcióról beszélünk. A kétfajta folyamat jellegzetességeit hasonlítja össze a 2.1. táblázat.

2.1. táblázat. A fizi- és kemiszorpció tipikus sajátosságai

	Fiziszorpció	Kemiszorpció
kölcsönhatás	nemspecifikus, másodlagos kölcsönhatások	elektroncserével jár
a határfelületi réteg vastagsága	többszörös	egyszörös
hőeffektus	exoterm, 20–80 kJ/mol	exoterm, több 100 kJ/mol
kinetika	spontán, gyors	gyakran gátolt (aktiválási energia)

Szilárd anyagok felületi tulajdonságainak jellemzésére, a felület nagyságának meghatározására, katalizátorokkal kapcsolatos vizsgálatokra kiterjedten használják az adszorpció jelenségét. A gyakorlatban nagy mennyiségben felhasznált nagy felületű pórusos anyagok (adszorbensek), pl. aktív szén, szilikagél, zeolitok alkalmazását minősítő módszerek adataira alapozzák. A minősítő módszerek nagy része adszorpció eljárás, amellyel pl. a fajlagos felület értékét, a pórusgeometriát, a pórusok méretének eloszlását lehet meghatározni.

3. S/G HATÁRFELÜLETI JELENSÉGEK: ADSZORPCIÓ S/G HATÁRFELÜLETEN

3.1 Az adszorpció gyakorlati jelentősége

A szilárd/gőz határfelületeken végbemenő folyamatok gyakorlati jelentősége igen nagy. Ezek a folyamatok spontán módon lejátszódnak a természetben is. Így a szilárd anyagok és gáz/gőz fázisú szennyezők kölcsönhatása pl. jelentősen módosíthatja a szennyezők tovaterjedését, azt, hogy a levegőben egy porszemcse mit visz magával. Ugyanakkor a jelenség tudatosan is felhasználható pl. a gőzfázisú szennyezők eltávolítására.

Kiemelendőnek tartom a szilárd/gőz határfelületi folyamatok szempontjából az elválasztás-technika, az analitika, az anyagminősítés és az anyagtudomány alkalmazási területet, ill. az adszorpció szerepét a környezeti jelenségekben. Néhány kiragadott példa. A gázadszorpció jelenségén számos eljárás alapul, így gáztisztítási eljárások, gázkeverékek (pl. levegő, füstgáz) komponenseinek elválasztása. A töltet szorpciós kapacitása vagy a szorpció során fejlődő hő mennyisége pl. meghatározó technológiai paramétere a gázválasztó/tisztító kolonnák tervezésének. A szorpción alapuló gáztárolók (pl. hidrogén-, CH₄- és CO₂-tárolás) kialakításában a pórustérfogat és a nagy pórustérfogatot biztosító pórusgeometria is igen fontos. A szorpció jelensége alapvető a heterogén fázisú katalizátorok hatékonyságának, szelektivitásának, felületi tulajdonságainak kialakításában. Ez a jelenség szolgál a gázkromatográfiás elválasztási módszer alapjául is.

A szilárd/gőz kölcsönhatáson alapulnak a nagy felületű – ezen belül a pórusos – anyagok jellemzésére legelterjedtebben alkalmazott módszerek, a fajlagos felület, a pórusméret és alak, esetlegesen a mechanizmus meghatározása. A pórusok mérete, a pórusrendszer sajátosságai meghatározó szerepet játszanak a határfelületi folyamatok kinetikájában. Az adszorpció hő segítségével minősíthetjük a felületet a más anyagokkal való kompatibilitás szempontjából, így pl. a társított anyagok tervezéséhez hasznos információt nyerhetünk.

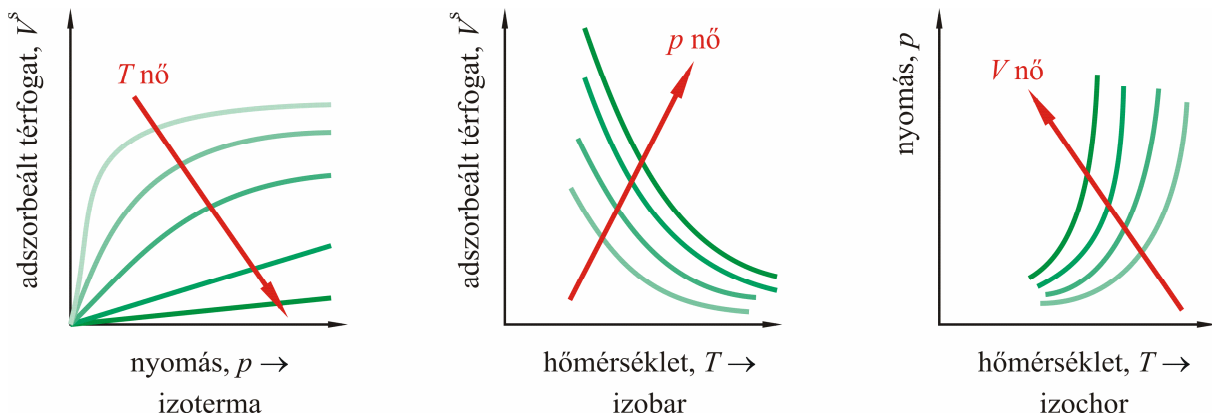
3.2. Az adszorpció mértéke

Az adszorpció mértékének az egységnyi tömegű szorbens által megkötött gáz abszolút vagy többletmennyiségét tekinthetjük (ld. korábban). A méréseket leggyakrabban állandó hőmérsékleten végezzük. Minél kisebb a gáz kinetikus energiája (a mérési hőmérséklet), annál nagyobb a valószínűsége, hogy a felületbe ütköző molekula megkötődik. Az egyensúlyi gázkoncentráció (= egyensúlyi gáznyomás) függvényében állandó hőmérsékleten követjük nyomon az adszorbeált mennyiséget:

$$n^s = f(c)_T \quad \text{vagy} \quad n^s = f(p)_T. \quad (22)$$

Ezt a függvénykapcsolatot hívjuk adszorpciós **izotermának**. A függvény alakját a partnerek anyagi minőségén és a hőmérsékleten túl a felület energetikai és geometriai heterogenitása, ill. a fluid fázisban és a már adszorbeált határfelületi rétegben kialakuló kölcsönhatások is befolyásolják. Igen gyakran a p nyomás helyett az ún. relatív nyomást (p/p_0) használjuk: az egyensúlyi nyomást a gáznak a T hőmérsékletéhez tartozó p_0 telítési nyomásához (tenzió) viszonyítjuk. A p/p_0 értékét szisztematikusan növelve mérhetjük az ún. **adszorpciós izotermákat**. Ha a telítés ($p/p_0 \approx 1$) után „visszafordulunk” és a relatív nyomásokat szisztematikusan csökkentjük, a **deszorpciós izotermát** kapjuk. Ha a kétfajta izoterma azonos, **reverzibilis**, ha nem, **irreverzibilis adszorpcióról** beszélünk.

A mérési körülményektől függően adszorpciós izobárokat, ill. izosztéereket is meghatározhatunk (3.1. ábra).



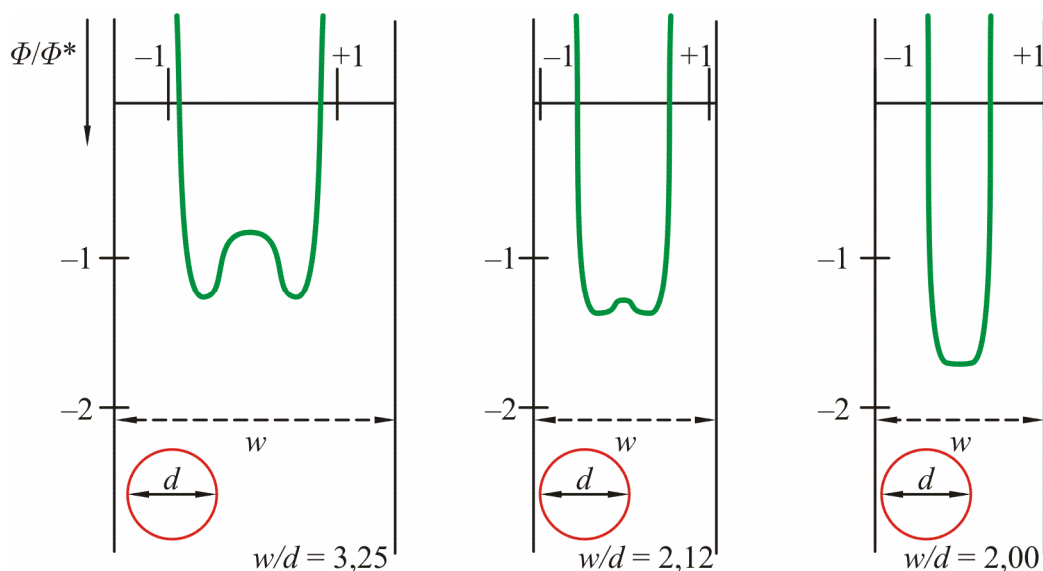
3.1. ábra. Az adszorpció leírására szolgáló függvények

3.3. Az adszorpció mechanizmusa

Az adszorpció a gáz számára hozzáférhető teljes (külső és belső) felületen végbemegy.

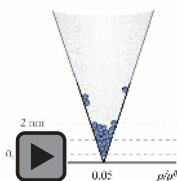
Szabad sík felületeken az adszorpciós kölcsönhatások a megszokott potenciálgörbe segítségével értelmezhetők (2.7. ábra). Az adszorbeált molekula a potenciálgörbe minimuma által megszabott távolságra helyezkedik el a felülettől, és a megkötődés a potenciálgödörnek megfelelő energia felszabadulásával jár. Ha nem azonos energiájúak a kötőhelyek, a kötőhely-adszorbátum-molekula kölcsönhatások kialakulása során felszabaduló energia nagysága befolyásolja a kötőhelyek betöltődésének sorrendjét. Az energiaminimumra való törekvés értelmében először a nagyobb energiafelszabadulást jelentő kötőhelyek telnek meg.

Pórusos rendszerek esetén ennél összetettebb a helyzet. Az egyszerűség kedvéért párhuzamos síkokkal határolt pórusokat tételezzünk fel. Mindkét síkhoz tartozik egy potenciálfüggvény. Ha a síkok egymástól nagy (végtelen) távolságban vannak, a helyzet megfelel a szabad sík felületeknél leírtaknak, és így mindkét síktól a potenciálgödör helyzete által megszabott távolságra alakul ki az **adszorbeált réteg**. A két síkot egymáshoz közelítve a potenciálgörbék átlapolnak (3.2. ábra), további közelítéssel a minimumok akár egybe is eshetnek. Az ábrán azt is láthatjuk, hogy a molekulaméret és a párhuzamos síkok távolságának aránya hogyan befolyásolja a potenciálgörbe alakját.



3.2. ábra. Az adszorpciós potenciál változása párhuzamos falú rész alakú pórusokban. Φ , ill. Φ^* az adszorpciós potenciál a rész alakú pórusban, ill. szabad felületen (w a pórus szélessége, d a molekulaméret)

Ennek alapján belátható, hogy az adszorpció **sík felületek**, ill. az adszorbátum-molekula méreténél sokkal tágabb pórusok esetén **rétegek** kiépülésével történik. Gázok esetén ilyenek a mezo- és makropórusok. Ezzel szemben a szűkebb mikropórusok esetén az adszorbátum-molekulák feltöltik a pórusokat (**térfogati vagy póruskitöltődés**). Minél szűkebb a pórus, az átlapolás miatt annál mélyebb a potenciálgödör, tehát minél szűkebb a pórus, annál könnyebben telik meg (feltéve, hogy az adszorbátum-molekula befér a pórusba). A 3.1. animáció N_2 molekula ($d = 0,35 \text{ nm}$) adszorpciója esetében mutatja a pórusok mérettől függő töltődését és az adszorbeált molekulák elhelyezkedését.



3.1. animáció. A N_2 adszorpciójának mechanizmusa és a különböző méretűpórusok telítettsége az adszorpció előrehaladtával

3.4. Mérési módszerek

A gázadszorpció izotermákat statikus és dinamikus (áramló rendszer) módszerrel határozhatjuk meg. A statikus módszer lehet volumetrikus (nyomásmérésen alapuló) vagy gravimetriás (a szorpció miatt bekövetkező tömegnövekedést mérjük).

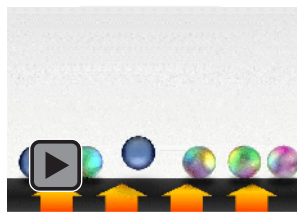
A gázadszorpció izotermák felvétele hosszadalmas, gondos munkát igényel. A mérendő minta megfelelő előkészítése (az előzetesen adszorbeálódott anyagok eltávolítása, deszorbeáltatása), ill. a mérés során az egyes egyensúlyi állapotok beállása akár napokig is eltarthat.

3.4.1. Minta-előkészítés

Ha egy szilárd felületet p nyomású m tömegű gázzal/molekulával hozunk kölcsönhatásba T hőmérsékleten, a kinetikus gázelmélet alapján a felülettel ütköző gázmolekulák N száma:

$$N = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (23)$$

Ez azt jelenti, hogy légköri nyomáson a felület minden cm^2 -ét másodpercenként $3 \cdot 10^{23}$ ütközés éri. $10^{15}/\text{cm}^2$ felületi atomot feltételezve az ütközések gyakorisága $10^8/\text{s}$. A bombázó gázzal/molekulával a kT szorzat, azaz a részecske termikus energiája és a felület szabad aktív helyeinek betöltése során felszabaduló energiák viszonya határozza meg (5. fejezet). Általánosságban elmondható, hogy közönséges körülmények között a környezetüknek kitett nagy felületű anyagok fiziszorbeált szennyezőket tartalmaznak. A nyomás csökkentése, ill. a hőmérséklet emelése elősegíti a vizsgálandó szilárd felületek megtisztítását e nemkívánatos szennyezőktől. Ezért a szorpció mérésekhez a szilárd felületet vákuumban, esetleg magasabb hőmérsékleten készítjük elő (3.2. animáció). A hőmérsékletnek a szilárd felület hőmérséklet-érzékenysége szab határt.

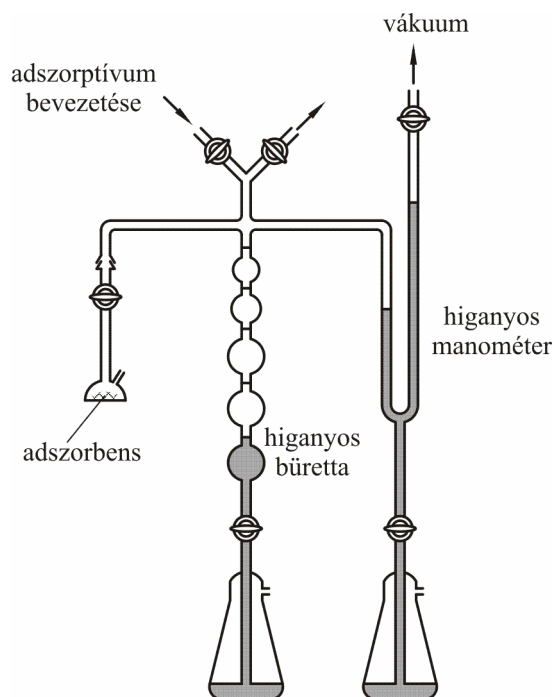


3.2. animáció. A felületen megkötött szennyezőket fűtéssel és vákuumozással távolítjuk el

3.4.2. Statikus módszerek

3.4.2.1. Volumetrikus módszer

Egy adott adszorbens–adszorbtióvum pár esetén az adszorbeált anyagmennyiség (a megkötött adszorbátum mennyisége) a gáztér nyomásától és a hőmérséklettől függ. A mérés során állandó V térfogatú és T hőmérsékletű térbe helyezük a mintát, és adott mennyiségű gázt adagolunk a rendszerbe. Az adszorpció következtében a szabad gáz mennyisége csökken.



3.3. ábra. A statikus volumetrikus mérés elve

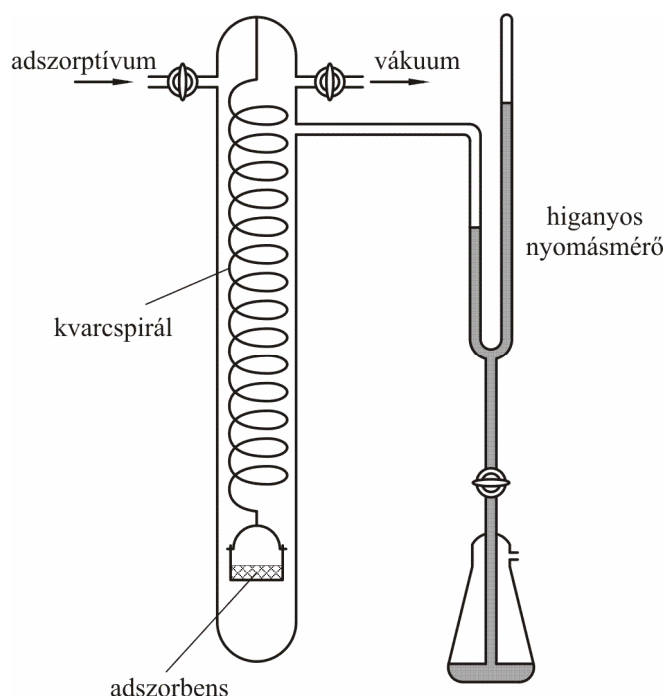
A „volumetrikus” elnevezés onnan származik, hogy a régi manuális berendezéseknél a higanyos bűrettában felemelkedő higany **térfogatából** határozták meg a megkötött gáz térfogatát (3.3. ábra).

A mai automatizált berendezések nyomásmérés alapján számolják az adszorbeált mennyiséget. A T hőmérsékletre termosztált és ismert V térfogatú mintatartóba n mólnyi gázt vezetve pl. a tökéletes gáz törvényből számítható a $p_{szám}$ nyomás. Az adszorpció egyensúly beállta után, mivel a gáz egy része megkötődik a felületen, a V térfogatban csak $n' < n$ mól marad. Így a ténylegesen mérhető egyensúlyi nyomás $p_e < p_{szám}$ lesz. p_e -ből kiszámolhatjuk n' értékét. Az $n - n'$ különbség fogja megadni az adszorbeált gáz mólszámát. Egyensúlyi lépéseken keresztül, szisztematikusan növelve a beadagolt gáz mennyiségét meghatározhatjuk az $n^s = f(p_e)$ függvényt, azaz az adszorpció izotermát (n^s az 1 g adszorbens által megkötött anyagmennyiség [mól/g]). A p nyomás helyett a relatív nyomást is (p/p_0) használhatjuk.

A jó mérés kulcskérdése az adszorpció tér térfogatának pontos ismerete és a precíz termosztálás. A mérés érzékenysége függ a térfogat nagyságától. (Kisebb térfogatban az adszorpció miatt csökkent gázmennyiség nagyobb nyomáscsökkenést okoz.) Használhatunk kalibrált térfogatú rendszert (ilyenkor az ismert tömegű és sűrűségű minta térfogatával ezt a térfogatot csökkenteni kell). A másik lehetőség, hogy a szorpció térbe ismert mennyiségű nem adszorbeálódó gázt (pl. He) vezetünk. A beadagolt He-gáz mennyiségének, a hőmérsékletnek és a mért nyomásnak az ismeretében a térfogat a gáztörvényből számítható.

A volumetrikus módszert elsősorban alacsony hőmérsékletű mérésekhez (termosztáló közeg cseppfolyós nitrogén, argon, jeges víz) használják.

3.4.2.2. Gravimetrikus módszer



3.4. ábra. Statikus gravimetrikus adszorpciós berendezés. A tömegnövekedés hatására a rugó megnyúlik, ami kis tömegváltozások nagy érzékenységű nyomon követését teszi lehetővé.

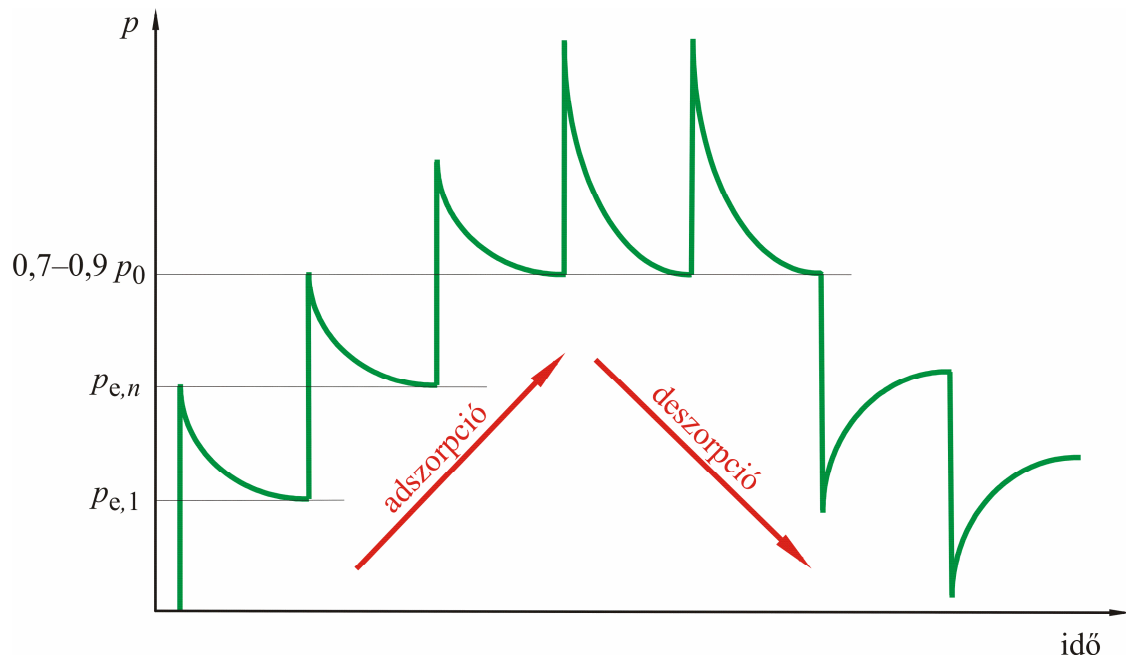
A klasszikus berendezés a 3.4. ábrán látható. Az adszorpció előrehaladtát a minta tömegnövekedésével követik nyomon. A klasszikus kvarcruhos megoldás (McBain-mérleg) helyett ma már egyre elterjedtebben használnak elektronikus mikromérleget. A pontosság a $0,1 \mu\text{g}$ -ot is elérheti. A pontos tömegméréshez a felhajtóerőt korrekcióba kell venni. A gravimetriás módszert elsősorban szoba-hőmérséklet közeli mérésekhez használják.

3.4.2.3. Automatikus berendezések

A ma kereskedelemben kapható berendezések a fentebb tárgyalt elvek valamelyikén alapulnak. A volumetrikus vagy gravimetrikus módon mért izotermák felvétele automatizált.

A mérendő egyensúlyi nyomások értéke és a pontok sűrűsége a kezelő szoftverek segítségével beállítható. Hasonló módon, a kezelő adhatja meg az egyensúlyi kritériumot is. Az egyensúlyi nyomás megállapítása a nyomásprofil (3.5. ábra) időbeli követésével történik. Az egymás után mért nyomások akkor tekinthetők azonosnak, ha különbségük nem haladja meg a felhasználó által előre beprogramozott értéket. Minél kisebb ez az érték, annál pontosabb a mérés, de hosszabb a mérésidő.

A készülékek gazdag és folyamatosan újuló szoftverkészlete lehetővé teszi, hogy a mérési eredményeket a szorbens-szorbátum párnak és a mérési körülményeknek leginkább megfelelő modellekkel értelmezzük.

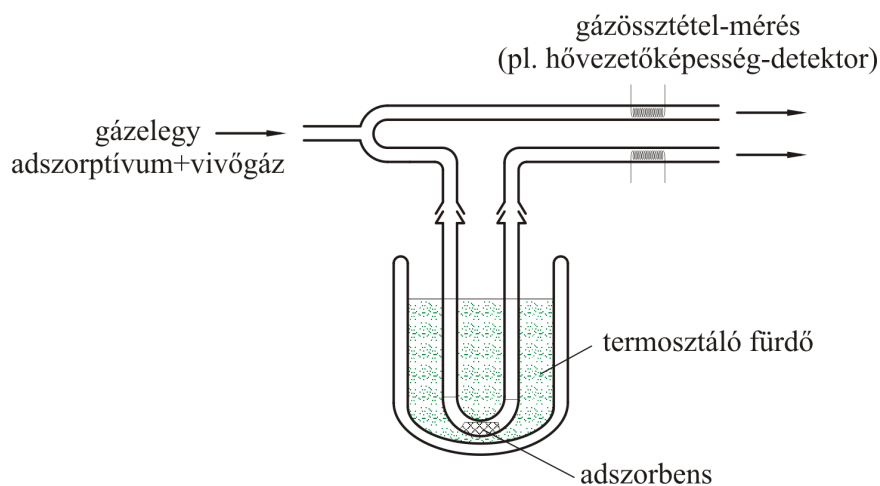


3.5. ábra. A nyomásprofil változása az egyes adszorpciós lépések során

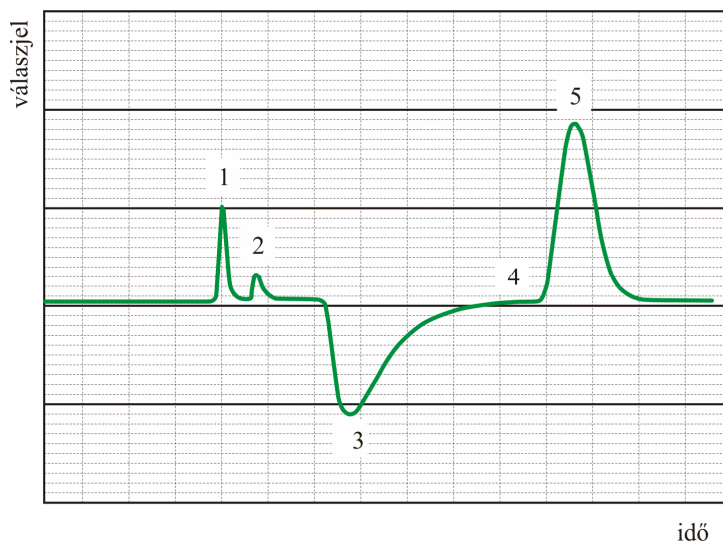
3.4.3. A dinamikus módszer

A dinamikus eljárást előszeretettel használják az ún. **egyponos mérés**hez. Viszonylagos gyorsaságán túl előnye, hogy nem igényel vákuumot. A minta felületét ez esetben gázátáramoltatással is tisztíthatjuk. A méréshez a termosztált mintán ismert összetételű kétkomponensű gázelegyet áramoltatunk át, melynek egyik komponense egyáltalán nem kötődik meg a felületen (pl. H_2 vagy He), a másik komponens (N_2) pedig csak alacsony hőmérsékleten adszorbeálódik, reverzibilisen (3.6. ábra).

A mérés megkezdésekor a minta szobahőmérsékletű vízfürdőbe merül. Ilyen körülmények között sem a vívgáz, sem a N_2 nem adszorbeálódik. Mivel az adszorbeált mennyiséget a gázelegy koncentrációjának időintegráljából számítjuk, először kalibrálnunk kell. Az átáramló gázelegybe ismert mennyiségű N_2 gázt injektálunk, ezzel megnöveljük koncentrációját a gázáramban. A csúcs alatti terület arányos a beinjektált N_2 mennyiségével (3.7. ábra). Ezután a mintát – a gázkeverék áramlása mellett – cseppfolyós N_2 -be helyezzük. Ezen a hőmérsékleten (77 K) a N_2 megkötődik a felületen, koncentrációja az elegyben csökken. Végül a mintát ismét szobahőmérsékletű vízfürdőbe helyezzük, ekkor a N_2 deszorbeálódik, ismét pozitív előjelű csúcsot kapunk. A deszorpciós csúcs integrálját a kalibrációs csúcs integráljával összevetve az adszorbeált mennyiség kiszámítható. A méréshez általában 30 tf% N_2 -t tartalmazó gázelegyet használnak.



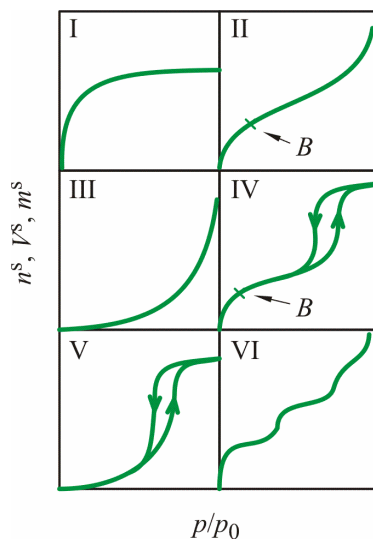
3.6. ábra. Dinamikus adszorpció berendezés



3.7. ábra. Dinamikus mérés válaszjele. 1: kalibrációs csúcs, 2: kontrakció (áthelyezés a cseppfolyós N_2 -be), 3: adszorpciós csúcs, 4: áthelyezés vízbe, 5: deszorpciós csúcs

3.5. A gázadszorpciós izotermák

Az $n^s = f(p/p_0)_T$ válaszgörbék, azaz az adszorpciós izotermák alakja, ill. a numerikus értékek a kölcsönhatásban részt vevő anyagok tulajdonságaitól és az adszorbens-adszorbátum kölcsönhatástól függenek. (A jegyzet további részében az egyensúlyi nyomásra utaló e indexet elhagyjuk.) Az IUPAC osztályozása szerint a gázadszorpciós izotermák alakjuk alapján hat csoportba sorolhatók (3.8. ábra). Az adott izotermatípus „mögött” tipikus, a szilárd felületre és a fluid fázisra jellemző tulajdonságok állnak.



3.8. ábra. Az IUPAC szerinti gázadszorpciós izotermák osztályozás. A fajlagosan adszorbeált gázmennyiséget mól-, tömeg-, ill. gáztérfogatként is megadhatjuk. Ez utóbbi esetben a nyomást és a hőmérsékletet is rögzítenünk kell

I. típus: Kis külső felületű mikropórusos anyagok fiziszorpciójára jellemző (aktív-szenek, zeolit molekulaszűrők, bizonyos pórusos oxidok). A szűk mikropórusok feltöltődése már kis relatív nyomásoknál megtörténik. Kemiszorpció esetén tipikus alak.

II. típus: Úgynevezett reverzibilis izoterma, a nempórusos vagy makropórusos anyagokra jellemző. Ezeknél az adszorpció a rétegeképzési mechanizmus szerint játszódik le. A B pont az egymolekulás borítottság kialakulását jelzi ([3.5.2.1. A Langmuir-modell](#)).

III. típus: Úgynevezett reverzibilis izoterma, a teljes p/p_0 tartományban konvex, ami gyenge adszorbens-adszorbátum kölcsönhatásra utal. Ezért az adszorbátum-adszorbátum kölcsönhatások a meghatározók. Vegyük észre a B pont hiányát. Pl. vízgőz adszorpciója tiszta grafit felületen.

IV. típus: Úgynevezett irreverzibilis izoterma. Mezopórusos szorbensekre jellemző. Jellegzetessége a hiszterézishurok.

V. típus: Úgynevezett irreverzibilis izoterma. Rokon a III. típusú izotermával, gyenge adszorbens-adszorbátum kölcsönhatás esetén tapasztaljuk. Pl. vízgőz adszorpciója pórusos nempoláros felületeken.

VI. típus: Lépcsőzetes izoterma. Többmolekulás réteges adszorpció esetén tapasztaljuk. Pl. grafitizált szézen az argon vagy kripton (gömbszimmetrikus apoláros molekulák) adszorpciója 77 K-en.

3.5.1. Az izotermák értelmezése

Az adszorpciós mérések célja leggyakrabban az adszorbens tulajdonságainak jellemzése. Ehhez az első információt maga az izoterma alak jelenti: annak típusa, reverzibilis/irreverzibilis jellege, a kis relatív nyomású szakasz meredeksége. Az izoterma „végpontja” tájékoztatást ad a vizsgált minta teljes adszorpciós kapacitásáról, ill. az adszorbátum számára hozzáférhető pórusok összterfogatáról.

Adszorpciós modellek segítségével további és pontosabb információt nyerhetünk az adszorpció során felszabaduló energiáról, a felület nagyságáról, a pórusok méretéről, méreteloszlásáról, lehetséges alakjáról stb.

3.5.2. Klasszikus adszorpciós modellek

Még napjainkban sincsen olyan modell, amely bármely adszorpciós izoterma leírására a teljes relatív nyomás tartományban alkalmas lenne. Az egyes modellek különböző rendszerekre, izotermatípusokra, ill. azok egyes szakaszaira alkalmazhatók. A következőkben néhány gyakran alkalmazott modellt tárgyalunk.

3.5.2.1. A Langmuir-modell

A modell Irving Langmuir nevéhez kötődik.

Egyszerűsítő feltételek: a) A felület energetikailag homogén.

b) Az adszorpciós réteg maximum egymolekulás vastagságú.

Az a) kitételt annyival kell még kiegészítenünk, hogy nincsen laterális (oldalirányú) kölcsönhatás az adszorbeált molekulák között, azaz a felületi kötőhelyek véletlenszerűen töltődnek fel mindaddig, amíg szabad hely van a felületen. A folyamat az alábbi kémiai egyenlettel írható le:



A a gázfázisban lévő adszorptívum-molekula, S a szilárd felület egy kötőhelye, AS a megkötött adszorbátum. A felületen összesen N_m db kötőhely van, ennyi molekula kell a szoros egymolekula vastagságú felületi réteg kialakításához. Legyen N a betöltött felületi kötőhelyek száma, így a felületet a

$$\Theta = \frac{N}{N_m} \quad (24)$$

borítottsággal jellemezhetjük.

Az adszorpciós, ill. deszorpciós folyamat v_a ill. v_d sebessége:

$$v_a = k_a(1 - \Theta)N_m p \quad (25)$$

$$v_d = k_d \Theta N_m \quad (26)$$

k_a , ill. k_d az adszorpció, ill. deszorpció hőmérséklettől függő sebességi tényezője, p a felületet bombázó gázmolekulák nyomása. Az adszorpciós egyensúly beálltakor a két sebesség megegyezik:

$$k_a(1 - \Theta)N_m p = k_d \Theta N_m \quad (27)$$

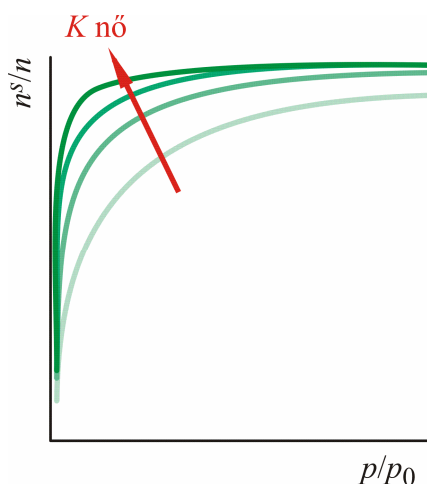
A kifejezést a borítottságra rendezve a

$$\Theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (28)$$

kifejezéshez jutunk, ahol $K = k_a/k_d$ a folyamat egyensúlyi állandója és p az egyensúlyi nyomás. N , ill. N_m értékét az Avogadro-számmal szorozva a kötőhelyek számát molárisan is kifejezhetjük. Vonatkoztassuk ezeket a mennyiségeket egységnyi tömegű adszorbensre. n^s a fajlagosan adszorbeált mennyiség (mol/g adszorbens), n_m pedig a **szoros illeszkedésű egymolekulás réteg** kialakításához szükséges, ugyancsak fajlagos mennyiség. Az összenyomhatatlanság miatt az adszorbeált réteget egymolekulás vastagságú **folyadékfilmként** is kezelhetjük. Makroszkopikus mennyiségekre tehát

$$n^s = \frac{n_m \cdot K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (29)$$

K az adszorpciós egyensúlyi állandó, mely így a folyamat során bekövetkező szabadentalpia-változással kapcsolatos.



3.9. ábra. Az egyensúlyi állandó hatása a Langmuir-izoterma alakjára

Kis nyomások esetén ($p \rightarrow 0$) a kifejezés az

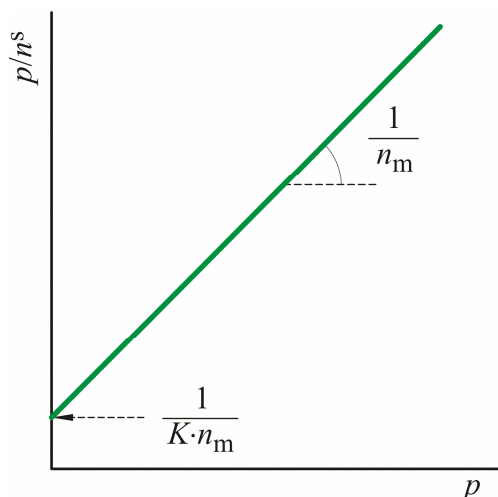
$$n^s = n_m \cdot K \cdot p \quad (30)$$

lineáris alakra egyszerűsödik (Henry típusú izoterma).

A Langmuir-modell két paraméterét, az egyensúlyi állandót és a monomolekulás borítottságot általában lineáris illesztéssel határozzák meg (3.9. ábra). Az egyenletet azonos matematikai átalakításokkal

$$\frac{p}{n^s} = \frac{1}{Kn_m} + \frac{p}{n_m} \quad (31)$$

alakúra hozhatjuk. A p/n^s hányadost az egyensúlyi nyomás függvényében ábrázolva – ha a modell alkalmazható – mérési pontjainkra egyenes illeszthető, melynek tengelymetszetéből és meredekségéből a Langmuir-modell két paramétere számítható (3.10. ábra).



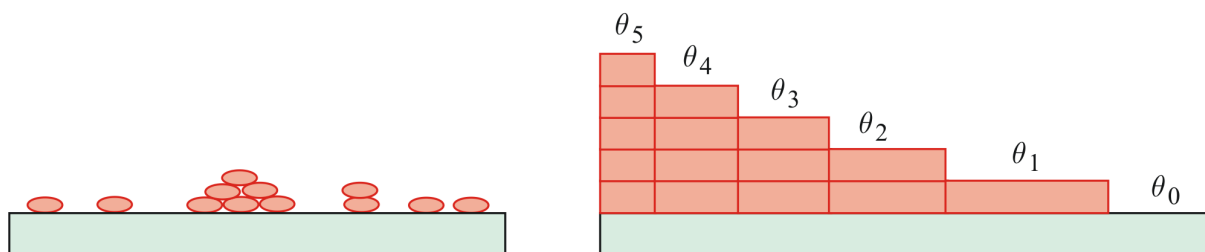
3.10. ábra. Linearizált Langmuir-értékelés

A modell előnye, hogy igen szemléletes, paramétereikhez egyszerű fizikai kép rendelhető. Ugyanakkor alkalmazása a gázadszorpció területén eléggé korlátozott. Legfőbb gyengéje a kötőhelyek energetikai azonossága, a laterális kölcsönhatás elhanyagolása, ill. az adszorpció réteg vastagságának limitálása. Ha $p/p_0 > 0,05$, az esetek döntő többségében (kivételesen pl. a kemisorpció) többréteges adszorpcióval kell számolnunk. A Langmuir-modell segítségével az I. típusú izotermák írhatók le (fizisorpció csak mikropórusokat tartalmazó szorbenseken vagy kemisorpció).

3.5.2.2. A BET-modell

A gázadszorpció izotermák értelmezésére-értékelésére használható modellek közül talán a legelterjedtebb modell, 1938-ban publikálták. A rövidítés a Brunauer–Emmett–Teller hármas nevéből adódik. A teljes nevek: Stephen (István) Brunauer, Paul Hugh Emmett és Edward (Ede) Teller.

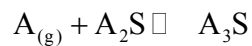
A modell a Langmuir-modell kiterjesztése végtelen számú fizisorbeált rétegre. A rétegek között nincsen kölcsönhatás, és az egyes rétegek viselkedése leírható a Langmuir-modellel (3.11. ábra).



3.11. ábra. A többmolekulás adszorbeált réteg kialakulása és modellezése. θ_i az egyes rétegek borítottsága

Amint a Langmuir-modellnél beláttuk, az első réteg szoros illeszkedésű, inkompresszibilis, tehát úgy viselkedik, mint egy **monomolekulás vastagságú folyadékfilm**.

A további rétegek tehát a gőz→folyadék fázisátmenettel alakulnak ki, azaz **kondenzálnak**. Így ezeknek a rétegeknek a kialakulása – a modell szerint – az E_L kondenzációs hő felszabadulásával jár függetlenül a rétegszámtól, azaz attól, hogy milyen távol vannak a felülettől. Az egyes rétegek kialakulását leíró „kémiai” egyenletek:

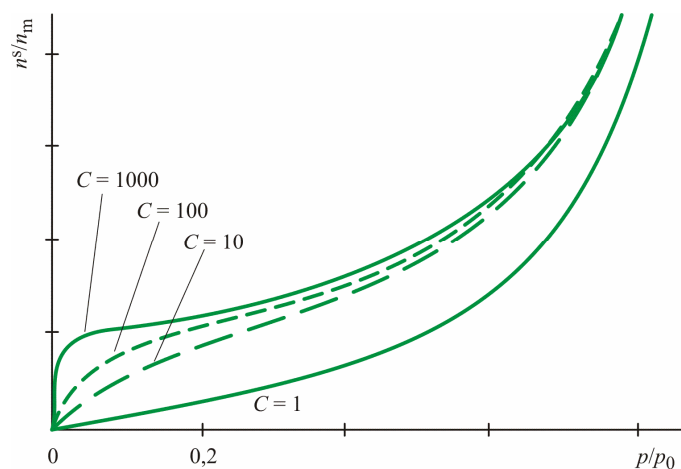


és így tovább.

A modell levezetése valamivel bonyolultabb, mint a Langmuir-modellé, és számos forrásban megtalálható [1, 4, 5]. A végeredmény egy ugyancsak kétparaméteres egyenlet:

$$n^s = n_m \cdot \frac{C}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \cdot \frac{\frac{p}{p_0}}{1 + (C-1) \cdot \frac{p}{p_0}}, \quad (32)$$

ahol $C = e^{Q_{net}/RT}$ a gáz/szilárd kölcsönhatás erősségére jellemző paraméter. Q_{net} a nettó adszorpciós hő: $Q_{net} = e^{\frac{E_a - E_L}{RT}}$, ahol E_a az első réteg kialakulásakor felszabaduló energia. A 3.12. ábra különböző C paraméterű izotermákat hasonlít össze.

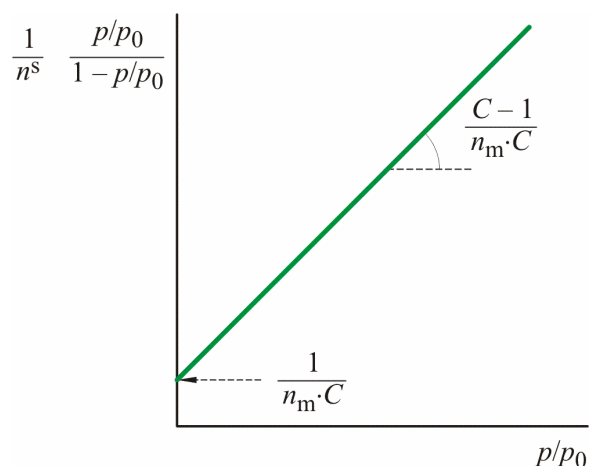


3.12. ábra. A C paraméter hatása a (32) BET-egyenlet alakjára.
 $C > 2 \rightarrow$ II. típus $0 < C < 2 \rightarrow$ III. típus

Ahhoz, hogy már kis relatív nyomáson is jelentős legyen az adszorpció, az szükséges tehát, hogy az adszorpció következtében felszabaduló hő lényegesen nagyobb legyen a kondenzációs hőnél. Azonos átalakításokkal a (32) egyenlet az

$$\frac{1}{n^s} \cdot \frac{x}{1-x} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} x \quad (33)$$

formába rendezhető, ahol $x = p / p_0$. Így a (33) egyenlet bal oldala – amennyiben a modell alkalmas az izoterma leírására – a relatív nyomás lineáris függvénye. Az egyenes paramétereiből (tengelymetszet és meredekség) az egymolekulás kapacitás és az energetikai paraméter meghatározható (3.13. ábra).



3.13. ábra. A linearizált BET-ábrázolás

A BET-egyenlet kis relatív nyomáson a Langmuir-egyenletre redukálódik ($1-x \approx 1$ elhanyagolás). A BET-egyenlet alkalmazhatóságának tartománya általában: $0,05 < x < 0,35$. Kisebbségű redukált nyomásokon általában a felület energetikai inhomogenitása torzítja az izotermát. A modell alkalmazása elsősorban a II. és IV. típusú izotermát adó rendszerek esetén lehet eredményes. Mikropórusos rendszerek esetén a lineáris tartomány a kisebb relatív nyomások felé tolódik el.

A BET-modellt az idealizált peremfeltételek ellenére igen elterjedten használják. Az 1.3.d ábrán látható Polányi-féle (Michael (Mihály) Polányi) egymás feletti potenciálvonalak jól rávilágítanak a modell egyik gyengeségére.

3.5.2.3. A Dubinin-modell

Mikropórusos rendszerek viselkedésének leírására a Langmuir- és BET-modell nem alkalmazható, hiszen a szűk pórusokban az adszorpció a póruskitöltési mechanizmussal játszódik le. Ezen rendszerekre leggyakrabban a Mikhail Mikhailovich Dubinin és munkatársai által kimunkált modelleket alkalmazzák. A Dubinin–Radushkevich- (DR) modell a borítottság analógiájára a mikropórusok telítettségét a

$$\Theta = \frac{W}{W_0} \quad (34)$$

hányadossal jellemzi, ahol W_0 , ill. W a mikropórusok teljes, ill. éppen betöltött térfogata. Modelljük szerint, ha a felületi energia Gauss-eloszlást mutat, a borítottság a gáz A adszorpciós potenciáljának és a rendszer E karakterisztikus energiájának arányától a következőképpen függ:

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^2 \right] \quad (35)$$

A -t a gőz adszorpciós potenciálját Polányi potenciálmodelljével definiálták:

$$A = -RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right). \quad (36)$$

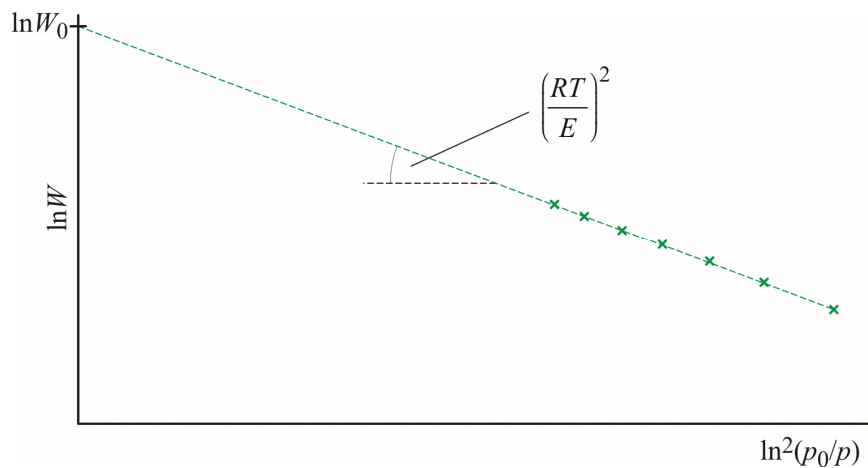
Ez az az izoterm munka, amelyet akkor végzünk, ha az adszorpciós térfogatban a gázt p -ről p_0 nyomásra komprimáljuk. Ennek behelyettesítésével

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \frac{p_0}{p}}{E} \right)^2 \right]. \quad (37)$$

A kifejezés logaritmálásával

$$\ln \frac{W}{W_0} = - \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \ln^2 \frac{p_0}{p}. \quad (38)$$

Így – ha a modell alkalmazható – a mérési adatok $\ln W - \ln^2(p_0/p)$ ábrázolása egyenest ad, melynek tengelymetszete megadja a mikropórusok térfogatát, meredeksége pedig az adszorpció energiájával kapcsolatos (3.14. ábra).

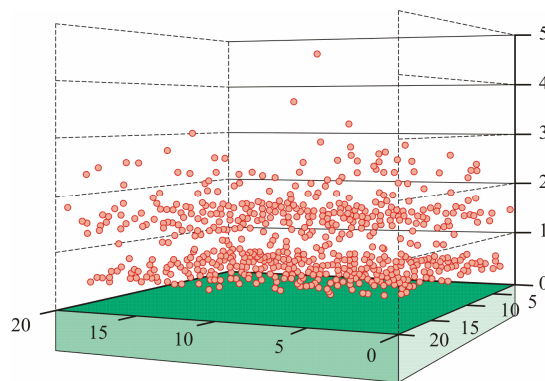


3.14. ábra. Linearizált DR-ábrázolás: $\ln W - \ln^2(p_0/p)$

A modell mikropórusos rendszerek izotermáira a kis relatív nyomások (póruskitöltés) tartományában használható. A DR-modell Astakhov és Stöckli munkájának köszönhetően a gaussitól eltérő energiaeloszlású rendszerekre is kiterjeszhető.

3.5.3. Újabb modellek

A számítástechnika fejlődésével megnyílt a lehetőség, hogy az adszorpciót egyre pontosabban és egyre szélesebb relatívnyomás-tartományban modellezhessük. A nemlineáris sűrűségfüggvény-elmélet (non-linear density function theory, NLDFT) és/vagy a nagykanonikus Monte Carlo (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) szimuláció (3.15. ábra) segítségével illesztenek ún. általános izotermáegyenletet (Generalized Adsorption Isotherm, GAI) a mért izotermákra.



3.15. ábra. Többrétegű adszorpció Monte Carlo szimulációja

A 3.1. táblázatban néhány gyakrabban alkalmazott adszorpciómodell-egyenletet gyűjtöttünk össze.

3.1. táblázat. Izotermamodell-egyenletek

Modell	Egyenlet	Hivatkozás
Henry	$n^s = k_H \cdot p$	
Langmuir	$n^s = \frac{n_m \cdot K \cdot p}{1 + K \cdot p}$	Langmuir, L. J., Amer. Chem. Soc. 38 (11): 2221–2295 (1916). Langmuir, L. J. Amer. Chem. Soc. 40 (9): 1361–1403 (1918).
Brunauer–Emmett–Teller (BET)	$n^s = \frac{n_m \cdot C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \cdot \frac{p}{p_0}\right)}, \text{ ahol } C = e^{\frac{Q_{net}}{RT}}$	Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller E., J. Amer. Chem. Soc. 60 (2): 309–319 (1938).
Freundlich	$n^s = k_F \cdot p^{1/m'}$	Freundlich, H., Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London 1926
Dubinin	$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^N \right],$ ahol $A = -RT \cdot \ln \frac{p}{p_0}$	Polanyi, M., Verh. Dtsch. Phys. Ges. 16:1012 (1914). Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V., Dokl. Akad. Nauk. SSSR 55:331 (1947). Dubinin M. M., Astakhov V. A., Adv. Chem. Ser. 102: 69 (1970). Stöckli, H. F., Carbon 28 (1):1-6 (1990).
Temkin	$n^s = n_m \cdot A^1 \cdot \ln p + B$	Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M., <i>Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density</i> , Springer, Inc., Dordrecht 2006, p. 225
Tóth	$n^s = \frac{n_m \cdot K \cdot p}{\left[1 + (K \cdot p)^m\right]^{1/m}}$	Toth, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 69:329 (1971).
Horváth–Kawazoe	$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{N_A}{RT} \cdot \frac{N_s A_s + N_a A_a}{\sigma^4 (1 - 2d_0)}$ $\cdot \left[\frac{\sigma^4}{3(1-d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(1-d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d_0)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d_0)^9} \right]$	Horváth, G., Kawazoe, K. J., Chem. Eng. Japan 16, 474 (1983)
Általánosított adszorpció izoterma (Generalized Adsorption Isotherm, GAI)	$n^s \left(\frac{p}{p_0} \right) = \int_{w_{\min}}^{w_{\max}} n^a \left(\frac{p}{p_0}, w \right) \cdot f(w) \cdot d(w)$	Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M., <i>Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density</i> , Springer, Inc., Dordrecht 2006, p. 33

3.6. Az adszorpció hő

Már utaltunk rá, hogy az adszorpció exoterm folyamat, melynek hője elsősorban a megkötődő molekulák mobilitásának csökkenéséből származhat. Az adszorpció hő egyszerre jellemző a

kölcsönhatás(ok) erősségére és a felület energetikai heterogenitására. Az adszorpció során felszabaduló hő integrális és differenciális formában is kifejezhető [3]. A Q_{int} integrális hő az a teljes hőmennyiség, amely adott gázmennyiség egységnyi tömegű adszorbensen történő adszorpciója során felszabadul. A Q_{diff} differenciális adszorpció hő kis mennyiségű adszorbátum megkötésekor szabadul fel. Ennek értéke a borítottság függvénye. Az energiaminimumra való törekvés elvének megfelelően először a nagyobb energiájú helyek töltődnek be. A $Q_{diff} = f(\theta)$ függvény tehát a felület energetikai homogenitásától függ. Az egyes izotermamodellek tartalmazhatnak erre vonatkozó kikötéseket. Pl. a Langmuir-modell esetén Q_{diff} nem függ a borítottságtól, míg a Temkin-modell feltételezése szerint a borítottsággal lineárisan, a Freundlich-modell szerint exponenciálisan csökken.

Az adszorpció hő kalorimetriás módszerrel közvetlenül mérhető. Indirekt módon a gáz-adszorpció izotermákból is nyerhetünk információt. Az általunk részletesen tárgyalt mindhárom modell tartalmaz energetikai paramétert. A Langmuir-modellben pl. K az adszorpció egyensúlyi állandó, mely így a folyamat során bekövetkező szabadentalpia-változással kapcsolatos:

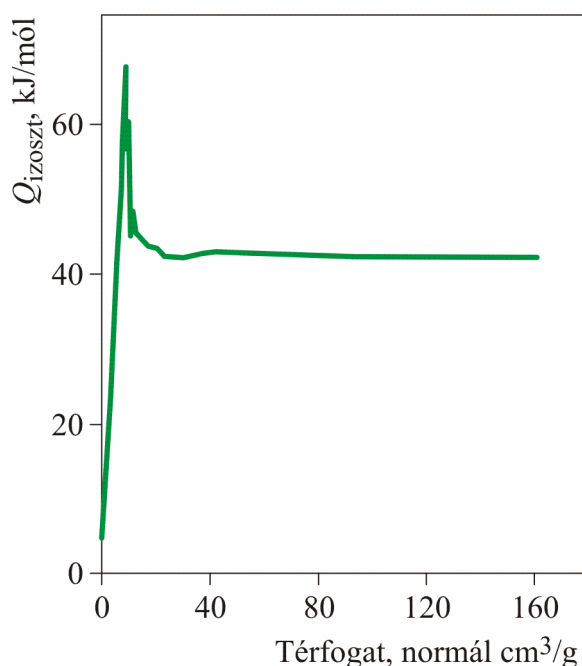
$$\Delta G = -RT \ln K \quad (39)$$

A BET-modell C paramétere, ill. a DR-ábrázolás meredeksége ugyancsak kapcsolatos az adszorpció kölcsönhatás erősségével.

A Q_{isoszt} ún. izosztér adszorpció hő meghatározhatjuk, ha az izotermát több hőmérsékleten is meghatározzuk:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_0 = \frac{Q_{isoszt}}{RT^2} \quad (40)$$

Az azonos borítottsághoz tartozó $\ln p - 1/T$ adtpárok ábrázolásával az izosztér adszorpció hő a meredekségből számíthatjuk. A 3.16. ábra az ily módon számított izosztér adszorpció hő változását mutatja az adszorpció előrehaladtával.



3.16. ábra. Az izosztér adszorpció hő változása az adszorbeált mennyiség növekedésével (vízgőz adszorpciója magnetiten, 20–30 °C intervallumban).

3.7. Az adszorbensek morfológiai jellemzése a gázadszorpció izotermák adatai alapján

3.7.1. A fajlagos felület (specific surface area vagy surface area)

Minden hibája ellenére a mai napig a BET-modell a fajlagos felület meghatározására legelterjedtebben használt eljárás. A nemzetközileg elfogadott és a IUPAC szerint is ajánlott eljárás szerint a letisztított (levákuumozott) felületű mintát cseppfolyós nitrogénnel termosztálják. A T mérési hőmérséklet tehát 77,35 K, a nitrogén atmoszférikus forráspontja. Így p_0 éppen a mindenkori légköri nyomással lesz egyenlő. A linearizált BET-ábrázolásból határozzák meg az n_m fajlagos egymolekulás kapacitást. A BET-ábrázoláshoz kb. 5 egyenletes p/p_0 távolságra lévő pontot szoktak választani (**többpontos módszer**). A N_2 -molekula előnye, hogy kémiai tulajdonságainál fogva csak gyenge másodlagos kölcsönhatásba lép a szilárd felülettel. Így feltételezhető, hogy az egymolekulás réteget kialakító valamennyi molekula azonos helyet foglal el a felületen. A tapasztalat szerint szoros illeszkedéssel számolhatunk. Így egy molekula a_s felületigényének ismeretében az A_s fajlagos felület kiszámítható:

$$A_s = n_m \cdot N_A \cdot a_s \quad (41)$$

N_A az Avogadro-szám, a N_2 -molekula a_s helyigénye megállapodás szerint 0,162 nm²/molekula. A linearitás általában a $p/p_0 = 0,05-0,35$ tartományban áll fenn. A legjobb illesztés energetikailag homogén sík felületek esetén adódik. Mikropórusos rendszerek esetén ez a tartomány a kisebb relatív nyomások felé tolódik el.

A jelenleg kapható kereskedelmi készülékek alsó méréshatára 0,5–1 m². Kisebb felületek mérésére kriptonot használhatunk, ugyancsak 77 K-en. Erősen poláros felületek esetén a nitrogén állandó kvadrupólmomentuma problémát jelenthet. Ilyen esetekben argonadszorbátum alkalmazása ajánlott (forráspont: 87,27 K).

Ha C értéke elég nagy (C kb. 80-nál nagyobb), a (33) kifejezés $\frac{1}{n_m C}$ tagja, azaz a linearizált BET-ábrázolás tengelymetszete ≈ 0 , azaz az egyenes az origóból indul. Ekkor elegendő egy pontot megmérnünk, hogy egyenest kapjunk, így egyetlen mért pontból (általában a $p/p_0 = 0,3$ -nál) *becsülhetjük* a fajlagos felületet (**egypontos módszer**). Ezt az eljárást elsősorban technológiai ellenőrzéseknél alkalmazzák, amikor a felület gyors, technológiai pontosságú meghatározására van szükség.

Mikropórusos rendszerek esetén a BET-modellből számított egymolekulás kapacitás helyett gyakran pl. a Dubinin-modell W_0 mikropórus-térfogata vagy a t -módszer szolgál a felületszámítás alapjául.

A 3.2. táblázatban különböző adszorbátumok felületigénye, a 3.3. táblázatban néhány anyag tipikus fajlagos felülete található.

3.2. táblázat. Néhány gázmolekula felületigénye

Gáz	Hőmérséklet, °C	Relatív molekulatömeg	a_s , nm ² /molekula
N ₂	-195	28,01	0,162
Ar	-195	39,95	0,142
Kr	-195	83,80	0,20
Xe	-195	131,29	0,25
O ₂	-185	32,0	0,14
Etán	-195	30,07	0,21
Benzol	25	78,11	0,40
H ₂ O(g)	25	18,02	0,125
CO ₂	0	44,01	0,17

3.3. táblázat. Néhány anyag tipikus fajlagos felülete

Anyag	Fajlagos felület, m ² /g
aktív szén	600–1400
szilikagél	300–600
katalizátor	50–300
por, d = 0,1 mm	0,1–0,5

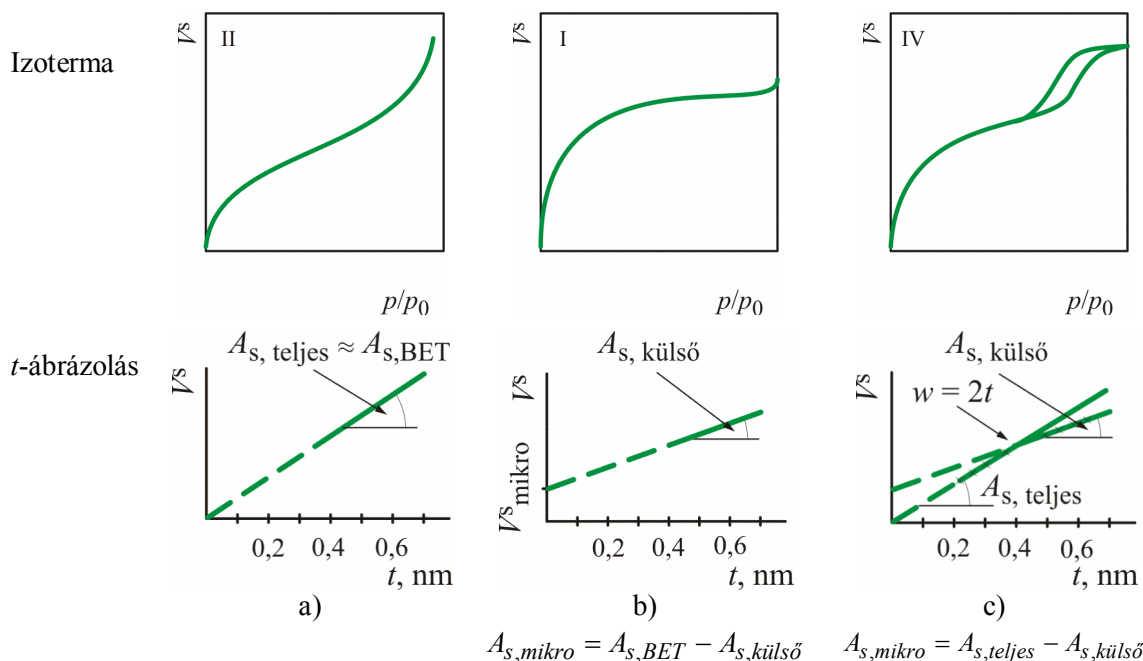
A t-módszer

Amint a 3.11. ábra szemlélteti, az adszorbeált film a valóságban nem egyenletes, hanem egy ún. **t statisztikai vastagsággal** jellemezhető. A rétegek száma, ill. vastagsága legegyszerűbben a monomolekulás borítottsághoz tartozó térfogat (V_m) függvényében a

$$t = 0,35 \frac{V^s}{V_m} \quad (42)$$

összefüggéssel számítható. V^s az adszorbeált térfogat, a 0,35 nm egy N_2 -réteg vastagsága. Ennek a kifejezésnek vagy a t számítására alkalmas félempirikus egyenleteknek (ld. pl. a (47) egyenlet) a segítségével a $V^s = f(p/p_0)_T$ izoterma $V^s = f(t)$ függvénnyé konvertálható. A 3.17. ábrán ilyen t -függvények láthatók. A 3.17. a) ábra egy mikropórust nem tartalmazó szorbenshez tartozik: az adszorbeált térfogat egyenesen arányos a rétegvastagsággal és az origóba extrapolálható. Az egyenes meredeksége ($\frac{dV^s}{dt}$) a pórusok teljes felületét adja meg, amely jó egyezést mutat a BET-felülettel. Kis

C értékű rendszereknél, ahol a BET-modell nem ad megbízható eredményt, ez a módszer használható a fajlagos felület meghatározására. Csak mikropórust tartalmazó rendszerek esetén (3.17. b) ábra) pozitív tengelymetszetet kapunk, mely a mikropórusok térfogatát adja meg. A meredekségből a minta úgynevezett külső (a tág pórusokhoz tartozó) felülete számítható, így a mikropórusok felülete a BET-felület és a külső felület különbségeként adódik. Az 3.17. c) ábra mikro- és mezopórusokat egyaránt tartalmazó rendszerek esetén tipikus. Az origóba extrapolált szakasz meredeksége a minta teljes felületét adja (mikro- és mezopórusokét egyaránt), a második szakaszé pedig a külső felületet. A mikropórusok felülete így a két meredekség különbségeként adódik. A két egyenes szakasz metszéspontjához tartozó t -érték a jellemző mikropórusok felszélességét ($w/2$) adja meg.



3.17. ábra. Tipikus t -ábrázolások

3.7.2. Átlagos pórusméret, pórusméret-eloszlás

A pórusok r_p átlagos sugarát becsülhetjük a teljes adszorbeált mennyiség és a fajlagos felület (pl. $A_{s,BET}$) alapján. Hengeres pórusok esetén

$$r_p = \frac{2V_{liq}^s}{A_{s,BET}}. \quad (43)$$

Feltételezzük, hogy a gáz számára hozzáférhető pórusokat az adszorbátum folyadék halmazállapotban teljesen kitölti. V_{liq}^s itt a $p/p_0 \rightarrow 1$ értékhez tartozó, cseppfolyós halmazállapotra átszámolt adszorbeált térfogat. Párhuzamos falú rész alakú pórusok esetén a pórusok w szélessége

$$w = \frac{2V_{liq}^s}{A_{s,BET}}. \quad (44)$$

A pórusok méret szerinti eloszlását (pore size distribution, PSD) a klasszikus eljárások szerint a Kelvin-egyenlet segítségével kaphatjuk:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma V_L \cdot \cos \vartheta}{r_K \cdot R \cdot T} \quad (45)$$

γ a felületi feszültség, V_L az adszorbátum móltérfogata folyadék halmazállapotban, ϑ a folyadék halmazállapotú adszorbens peremszöge² a pórusfalon és r_K a hengeresnek feltételezett pórusok ún. Kelvin-sugara. A pórusméret-számításoknál feltételezzük, hogy a nedvesítés teljes, azaz $\cos \vartheta = 1$. Az egyenlet szerint adott p/p_0 nyomásnál az r_K -nál kisebb sugarú pórusokat a folyadék halmazállapotú adszorbenssel vannak teli. A Kelvin-egyenlet segítségével az $n^s = f(p)_T$ függvényt $n^s = f(r_K)$ függvényé alakíthatjuk.

A Kelvin-egyenlet a mezopórusok tartományába eső pórusok méreteloszlásának meghatározására alkalmazható. Az exponenciális egyenlet ennél szélesebb pórusok esetén megbízhatatlan becslést ad.

A mezopórusos rendszereknél tapasztalható hiszterézishurok alakja (3.18. ábra) segíthet annak eldöntésében, hogy a pórusméret-eloszlás számításához melyik ágot használjuk. A H1 típusnál a deszorpció, a többi esetben az adszorpció ágot javasolja az irodalom.

A 3.3. animáció jól szemlélteti, hogy a pórus tényleges mérete nagyobb, mint a modell-egyenletekből számítható sugár, hiszen a deszorpció során egy t vastagságú réteg visszamarad a pórusfalán. Így a pórus tényleges sugara

$$r = r_K + t. \quad (46)$$

t értéke N_2 77 K-en történő adszorpciója esetén pl. a BET-modelltől független

$$t = 0,35 \sqrt[3]{\frac{5}{\ln \frac{p_0}{p}}}, \text{ nm} \quad (47)$$

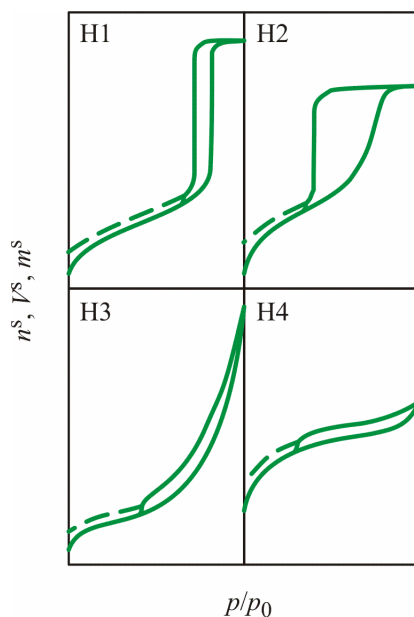
egyenlettel is számítható.

3.7.3. Az adszorpció hiszterézis

Mezopórusos szorbensek esetén az izoterma nem reverzibilis, az izotermán a $p/p_0 > 0,42$ tartományban jellegzetes alakú, jól reprodukálható hiszterézishurok alakul ki. Az irreverzibilitás oka, hogy az adszorpció és/vagy deszorpció ág mérése során az adszorbátum metastabilis állapotba kerül. A IUPAC osztályozása szerinti IV. és V. típusú izoterma rendelkezik ilyen hiszterézishurokkal (3.8. ábra).

² Lásd Hörvölgyi Zoltán: A nanotechnológia kolloidkémiai alapjai. Budapest, Typotex Kiadó, 2011., 88. p.

A hiszterézishurkok alakjuk szerint tipizálhatók (3.18. ábra). A H1 típus szűk méreteloszlású hengersizmetrikus nyitott pórusokat tartalmazó rendszerekre jellemző. A H2 típus különböző méretű és alakú pórusok hálózata esetén tapasztalható. A H3 alak lemezes részecskék által határolt rés alakú pórusok esetén alakul ki. A H4 típus hasonló, de sok mikropórust is tartalmazó rendszereknél adódik.

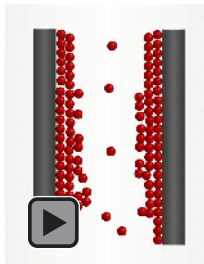


3.18. ábra. A IUPAC szerinti hiszterézishurok-osztályozás

A hiszterézist okozhatja

- 1) az adszorpció és a deszorpció eltérő mechanizmusa,
- 2) gátolt deszorpció (a pórusalak szabálytalansága, pórushálózat).

Az eltérő mechanizmust hengeres pórusok esetén a 3.3. animáció illusztrálja. Az adszorpció során a hengerpaláston alakulnak ki az adszorbeált rétegek, végül a pórus cseppfolyós adszorbátummal telik meg, mely meniszkuszt képez. A deszorpció a görbült meniszkuszfelületről indul meg.



3.3. animáció. Az adszorpció és a deszorpció mechanizmusa eltérő

$$\text{Az adszorpció szabadentalpia-változása: } dG = \Delta\mu dn = RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) dn \quad (48)$$

Az S/L határfelület kialakulásának szabadentalpia-változása a Young-egyenlet felhasználásával:

$$dG' = \underbrace{(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})}_{\gamma} dA_s = -(\gamma_{LG} \cos \delta) dA_s \quad (49)$$

γ az alsó indexeknek megfelelő határfelületeken fellépő felületi feszültség, δ a peremszög. Egyensúlyban

$$dG = dG' \quad (50)$$

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) dn = -\gamma_{LG} \cos \delta \cdot dA_s \quad (51)$$

$$dn = \frac{dV}{V_m} \quad (52)$$

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \frac{dV}{V_m} = -\gamma_{LG} \cos \delta \cdot dA_s \quad (53)$$

Ha teljes nedvesítést tételezünk fel, a peremszög 0 és így $\cos \delta = 1$, így

$$\frac{dV}{dA_s} = -\frac{V_m \gamma_{LG}}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (54)$$

Írjuk fel ezt a differenciálhányadost az l hosszúságú hengerpalást belső felületén lejátszódó adszorpcióra.

$$V = r^2 \pi l \quad (55)$$

és $A_s = 2r\pi l \quad (56)$

Az r sugár változása $-dr$, így $dV = -2\pi r l dr \quad (57)$

és $dA_s = -2\pi l dr \quad (58)$

$$\frac{dV}{dA_s} = r \quad (59)$$

(Vegyük észre, hogy ez a megoldás azonos a Kelvin-egyenlettel.)

A deszorpció r sugarú félgömbnek tekinthető meniszkuszról történik.

$$V = \frac{4r^3 \pi}{3 \cdot 2} \quad (60)$$

$$A_s = \frac{4r^2 \pi}{2} \quad (61)$$

$$dA_s = 4\pi r dr \quad (62)$$

$$dV = \frac{12\pi r^2 dr}{6} = 2\pi r^2 dr \quad (63)$$

Így $\frac{dV}{dA_s} = \frac{r}{2} \quad (64)$

Tehát ugyanahhoz a relatív nyomáshoz két eltérő érték tartozik, vagy ha úgy tetszik, a p/p_0 tengely „átskálázásánál” az adszorpció, ill. deszorpció ágban eltérő függvényrel kell dolgoznunk.

Adszorpcióra

$$\frac{p}{p_0} = e^{-\frac{V_m \gamma}{rRT}}, \quad (65)$$

deszorpcióra

$$\frac{p}{p_0} = e^{-\frac{2V_m \gamma}{rRT}}. \quad (66)$$

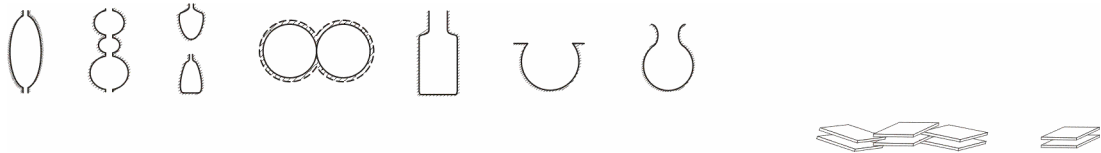
Így

$$\left(\frac{p_a}{p_0}\right)^2 = \frac{p_d}{p_0}. \quad (67)$$

A két megoldás közti jelentős különbség egyben rámutat a modellezéseknél feltételezett geometria fontosságára is.

Az itt vizsgált rendszernek a H1 típusú hiszterézishurok felel meg.

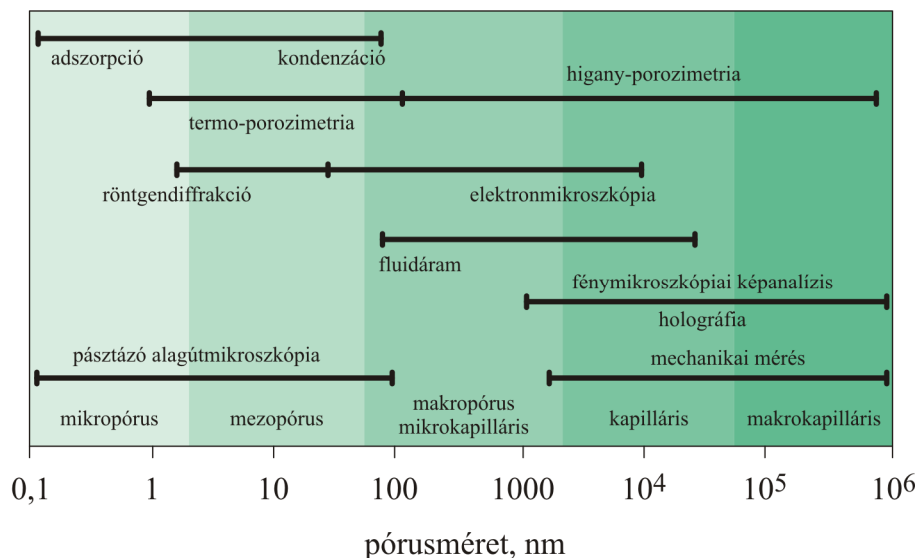
A 3.19. ábra néhány jellegzetes pórusalakot mutat be. Amint már a 2.6. ábrán is láhattuk, pórus a részecskék érintkezésével is kialakulhat.



3.19. ábra. Jellegzetes pórusalakok

A mikropórusok méreteloszlásának meghatározására félempirikus egyenletek, pl. Horváth és Kawazoe (HK), Saito és Foley (SF), Cheng és Yang módszere, ill. a korábban már említett NLDFT és GCMC módszerek használhatók. Az eloszlás alsó határát a gázmolekula mérete limitálja.

A 3.20. ábra pórusméret-meghatározásra szolgáló különfajta módszerek tipikus mérettartományait hasonlítja össze. Láthatjuk, hogy a gázasztorpciós módszer makropórusok meghatározására nem alkalmas. Ezek legelterjedtebb meghatározási módja a higany-porozimetria.



3.20. ábra. Pórusméret-meghatározásra alkalmas módszerek

4. S/L HATÁRFELÜLETI JELENSÉGEK: ADSZORPCIÓ S/L HATÁRFELÜLETEN

4.1. A folyadékadszorpció gyakorlati jelentősége

A folyadékfázisból szilárd/folyadék (S/L) határfelületen történő feldúsulás igen sok ipari technológiának képezi az alapját. Az adszorpció megváltoztatja a felületi réteg összetételét és energiatartalmát, ezért szerepe jelentős a diszperziók stabilitásának befolyásolásában; fontos részfolyamata ipari és laboratóriumi műveleteknek. Ilyen pl. számos víztisztítási eljárás, oldószerek megtisztítása kis mennyiségű szennyezőktől, a színtelenítés (pl. az élelmiszeriparban³) és festés (textilipar), a flotálás (pl. ércdúsítás), az olajkitermelés, a mosás stb. Ez a jelenség az alapja a folyadékkromatográfiás eljárásoknak, hasznosítják a heterogén katalízisben, és kihasználható szűk méreteloszlású nanorészecskék előállításánál is. Esetenként alternatív lehetőségként szolgál(hat) szilárd anyagok (szorbensek, katalizátorok, társított rendszerek töltőanyagai) fajlagos felületének az alkalmazási körülményekhez a gázadszorpciónál jobban hasonlító meghatározására, felületi tulajdonságaik minősítésére.

Elektrokémiai folyamatokban adszorpció következtében változhat az elektródpotenciál és módosulnak az elektródfolyamatok. Ez nemkívánatos, zavaró is lehet.

Ökológiai szempontból is igen fontos az S/L kölcsönhatás. A csapadékvíznek vagy szennyvizeknek kitett talajokban, a természetes vizek lebegő szennyezőinek felületén stb. lejátszódó folyamatok feltárása és környezeti hatásuk megértése a folyadékfázisból lejátszódó szorpció törvényszerűségeinek ismerete nélkül lehetetlen.

4.2. Tiszta folyadékok

Láttuk, hogy a szilárd felületek többletenergiával rendelkeznek. Amikor egy szilárd felületet folyadékfázissal hozunk kölcsönhatásba – a gáz-/gőzadszorpciónál tárgyaltakhoz hasonlóan – a folyadékfázis molekulái igyekeznek ezt a többletenergiát csökkenteni vagy megszüntetni⁴.

Tiszta, egykomponensű folyadékok esetén is kialakul egy határfelületi réteg, melyben a folyadékmolekulák rendezettsége eltér tömbfázisuk esetleges rendezettségétől, mert a szilárd felülettel közvetlenül érintkező molekulák eltérő környezetbe kerülnek (1.1. ábra). A határfelületi réteg és a tömbfázis eltérő sűrűsége bizonyos esetekben akár makroszkopikusan, pl. piknométer segítségével is megfigyelhető.

A nedvesedés hőeffektussal is jár, mely megfelelő érzékenységgű ún. mikrokaloriméterekben nagy pontossággal meghatározható. Ez az ún. merülési vagy nedvesedési, idegen szóval immerziós hő. A síma, sík szilárd felületek esetén jól bevált kontakt nedvesedésen alapuló módszerek, pl. a peremszög mérése⁵ poroknál, szálas anyagoknál kísérleti nehézségekbe ütközhetnek. Ilyen esetekben az immerziós hő szolgálhat a szilárd felület energiaállapotának jellemzésére.

4.2.1. Az immerziós hő

A fizikai kémia szemszögéből egy szilárd test immerziós vagy merülési nedvesítése során a szilárd test gáz halmazállapotú környezetét folyadékra cseréljük. Így a szilárd fázis felületén a korábbi szilárd/gáz (S/G) határfelületi réteg helyett egy szilárd/folyadék (S/L) határfelület jön létre, melynek termodinamikai következménye a folyamat során fellépő exoterm hőeffektus⁶. Ennek felületegységre vagy tömegegységre vonatkoztatott értékét nevezzük immerziós hőnek (q_w):

$$q_w = h_{S/L} - h_S, \quad (68)$$

³ Lásd Szilágyi András: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlatok. Budapest, Typotex Kiadó, 2011., 80. p., 8.3.4. videó: Az aktív szénen elterjedten használják az élelmiszeriparban

⁴ Lásd Hörvölgyi Zoltán: A nanotechnológia kolloidkémiai alapjai. Budapest, Typotex Kiadó, 2011., 88. p.

⁵ Lásd Hörvölgyi Zoltán: A nanotechnológia kolloidkémiai alapjai. Budapest, Typotex Kiadó, 2011., 89. p.

⁶ Lásd Szilágyi András: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlatok. Budapest, Typotex Kiadó, 2011., 74. p., 8.2. videó: Az adszorpció exoterm folyamat

ahol $h_{S/L}$ a már kialakult nedves felület, h_S pedig az eredeti szilárd felület fajlagos entalpiája. A kalorimetriásan mérhető immerziós hő a bemeztés teljes entalpiaváltozása, mely a kölcsönható fázisok fizikai-kémiai tulajdonságaitól függ. Értékét a felület kémiai minősége és morfológiája egyaránt befolyásolhatja. Azonos felületi összetételű és szerkezetű anyagok nedvesedési hője a felület nagyságával arányos. Így pl. különböző módon felületkezelt anyagok, rögzített folyadékfázis és hőmérséklet esetén, a felületi kezelésre, a felületen lévő funkcionális csoportokra, azok sűrűségére jellemző hőeffektust mutatnak.

A kontakt és immerziós nedvesedési módszerrel kapott információ, ezen belül a peremszög és az immerziós hő közötti kapcsolat az alábbi összefüggéssel adható meg:

$$q_w = T \cdot \gamma_{LG} \frac{d \cos \vartheta}{dT} - (\gamma_{LG} - T \frac{d\gamma_{LG}}{dT}) \cos \vartheta, \quad (69)$$

ahol T a hőmérséklet (K), γ -k az indexelésnek (L folyadék, G gőz) megfelelő határfelületi feszültségek, ϑ a peremszög. Szűk hőmérséklet-tartományok között a peremszög hőmérsékletfüggése gyakorlatilag elhanyagolható. Pl. a víz felületi feszültsége 25 °C-on 71,97 mJ/m², $d\gamma_{LG}/dT = -0,16$ mJ/m²K.

4.3. Többkomponensű folyadékfázisok

Ha a szilárd felületet többkomponensű folyadékfázissal hozzuk kölcsönhatásba, az egyes komponensekkel kialakuló kölcsönhatások eltérnek egymástól. Ez az erősebb kölcsönhatást mutató komponens(ek) *felületi feldúsulását* eredményezi.

A gőzadszorpcióval ellentétben S/L határfelületek esetén a borítottság mindig teljes, tehát S/G analógiával szólva, az S/L kontaktus létrehozásának pillanatában valamennyi felületi kötőhely borított. A folyadékfázis molekulái *versengenek* a felületi kötőhelyekért. Az adszorpció egyensúly beállása a folyadék tömbfázisban lévő A és a határfelületen lévő B molekulák cseréjével alakul ki (*kicserélődéses mechanizmus*⁷). Ez a folyadékfázisban lévő A és a már felületen lévő B molekula között a következő egyenlettel szemléltethető:

$$\beta A_L + B^S \rightleftharpoons \beta A^S + B_L \quad (70)$$

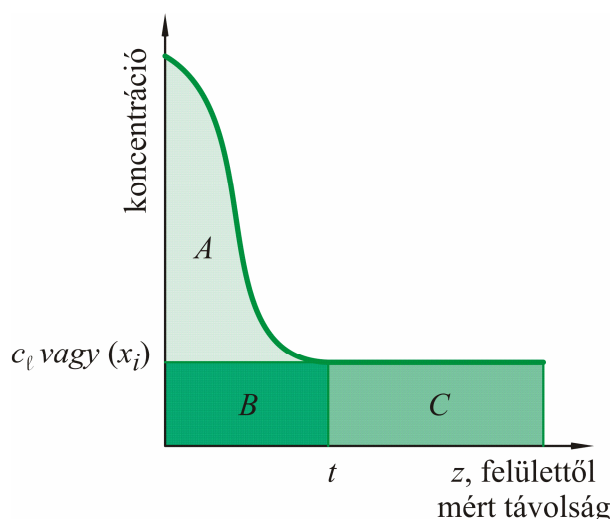
β az A és B molekulák $a_{s,i}$ helyigényétől függő viszonyszám:

$$\beta = \frac{a_{s,2}}{a_{s,1}} \quad (71)$$

A határfelületi réteg összetételét a folyadékfázison belüli kölcsönhatások és a folyadékfázis komponenseinek a határfelülettel kialakított kölcsönhatásai határozzák meg. Ennek megfelelően az ionos és nemionos rendszerek tárgyalásmódja alapvetően eltér egymástól. A következőkben nemionos folyadékfázisok és gyenge elektrolitok szorpció tulajdonságait vizsgáljuk. A leírásokat kétkomponensű (binary) folyadékokra szűkítjük.

Aktualizáljuk a 2.4. ábrát kétkomponensű folyadékokra (4.1. ábra):

⁷ Lásd Szilágyi András: Fizikai kémia laboratóriumi gyakorlatok. Budapest, Typotex Kiadó, 2011., 74. p., 8.4.1. animáció



4.1. ábra. Az S/L határfelületen kialakuló koncentrációprofil; t az adszorbeált réteg vastagsága. Az $(A+B)$ terület a jobban adszorbeálódó komponensnek a határfelületi rétegben adszorbeált mennyisége, az A terület a felületi többlet, C és c_l (vagy x_i) a preferáltan adszorbeálódó vagy i -edik komponens mennyisége, ill. koncentrációja a folyadék tömbfázisban c_l (vagy x_i)

4.3.1. Az adszorpció mennyiségi jellemzése, az adszorpciós izoterma

A folyadékfázisból történő adszorpciós folyamatok jellemzésére az adszorpciós izotermákat, ill. az azokból különböző modellekkel nyert paramétereket használjuk.

Az izotermákat statikus (batch), ill. dinamikus (áramlásos) eljárással mérhetjük. Természetesen itt is lehetőség van a szilárd fázis tömegnövekedésének mérésére, az adszorbeált réteg összetételének meghatározása közvetlen módszerrel viszont nem egyszerű feladat. Ezért elterjedtebbek az ún. indirekt meghatározások, amikor a szabad folyadékfázis tulajdonságainak nyomon követésével következtetünk az adszorbeált rétegben lévő anyagmennyiségre, ill. annak összetételére. Ezt korrekt módon akkor tehetjük meg, ha megbizonyosodunk arról, hogy a koncentrációváltozás egyértelműen és csakis az adszorpció következménye. Tehát a folyadékelegy vagy annak valamelyik komponense nem oldja a szilárd fázist vagy annak esetleges szennyezőit, és nem reagál a szilárd fázissal, ill. annak szennyezőivel, továbbá kísérleteink során nincsen párolgási veszteség. Koncentrációmérésre bármilyen, az adott folyadék-összetételnek megfelelő és lehetőleg gyors analitikai módszer használható, legelterjedtebb az UV elnyelés vagy a törésmutató (refractive index, RI) mérése. Különösen többkomponensű rendszerek esetén előnyös a folyadék- vagy gázkromatográfias koncentrációmérés.

Batch (szakaszos) módszer

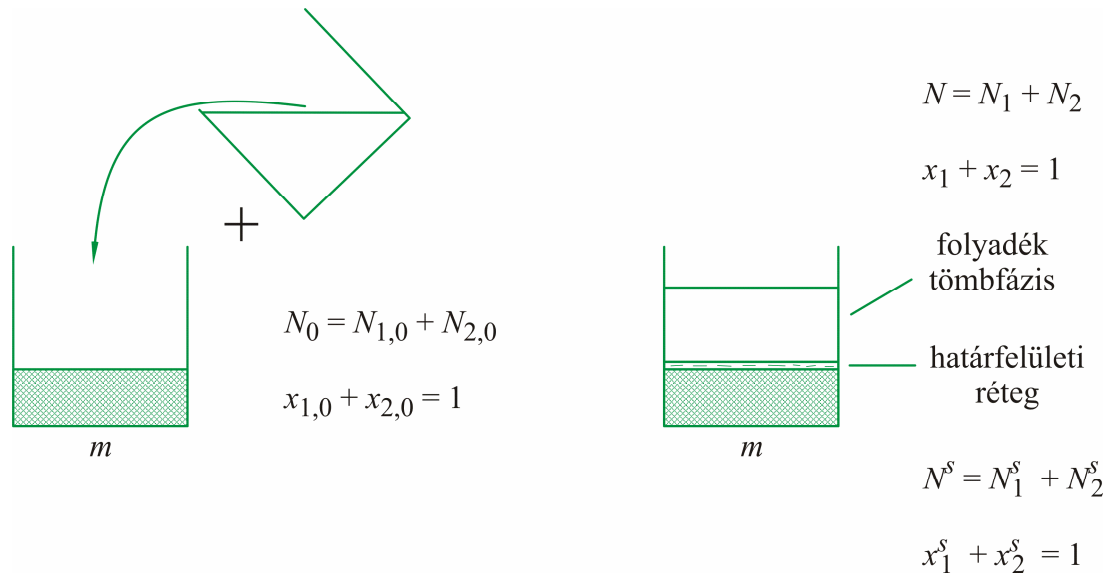
Az ismert tömegű szilárd mintát ismert összetételű folyadékfázissal érintkeztetve a szorpció következtében a koncentráció az egyensúly beálltaig folyamatosan változik. Az ehhez szükséges időtartamot, mely rázatással vagy kevertetéssel eredményesen csökkenthető, előzetes kinetikai mérésekből határozzák meg. A kiindulási és egyensúlyi összetételből és az anyagmennyiségekből (szilárd tömeg és folyadéktérfogat) számítható az adszorbeált mennyiség.

Dinamikus módszer

Az elúciós és frontális kromatográfia egyaránt alkalmas lehet az adszorpciós izotermák meghatározására. Az adszorbeált anyagmennyiség a kromatográfias csúcs vagy az áttörési görbe alapján határozható meg.

4.3.2. Adszorpció korlátlanul elegyedő kétkomponensű folyadékelegyekből

A jelenség megértésében és a mennyiségi leírásban a 4.2. ábra lehet segítségünkre.



4.2. ábra. Adszorpció korlátlanul elegyedő kétkomponensű folyadékból. Sematikus ábra. N_i a folyadékfázis komponenseinek mennyisége mólokban, x_i azok móltörtje. A 0 alsó index a kiindulási állapotot, az s felső index a kialakuló határfelület mennyiségeit különbözteti meg, m a szilárd fázis tömege

Vezessük be az $n_i = \frac{N_i}{m}$ jelölést (a betűk jelentése a 4.2. ábráról, ill. aláírásáról leolvasható), és írjuk fel az egyensúlyi folyamat anyagmérlegét az (1) komponensre.

$$n_0 x_{1,0} = n_1^s + (n_0 - n^s) x_1 \quad (72)$$

Rendezzük át úgy az egyenletet, hogy a baloldalra a mérhető mennyiségek kerüljenek:

$$n_0 (x_{1,0} - x_1) = n_1^s - n^s x_1 \quad (73)$$

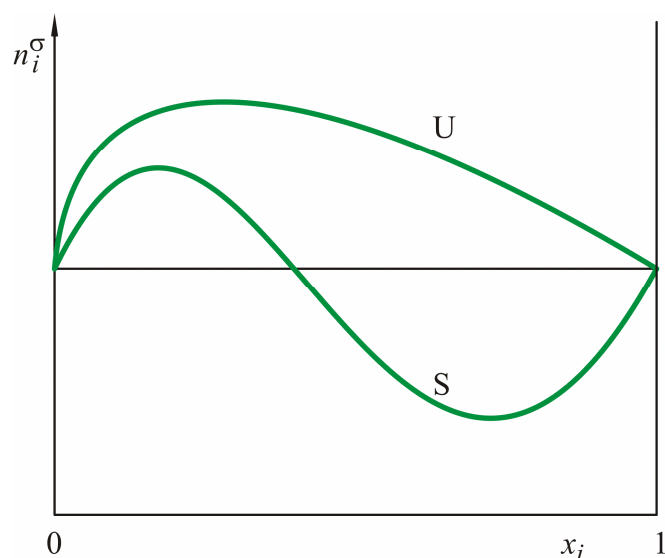
A 4.1. ábrával összevetve, n_1^s az $A+B$ területnek, $n^s x_1$ a B területnek felel meg, így különbségük éppen az (1) komponens A területnek megfelelő felületi többletével egyenlő. Vegyük észre, hogy így az n_1^s felületi többlet a tömbfázis mennyiségeiből is számítható:

$$n_1^s = n_0 (x_{1,0} - x_1) = n_1^s - n^s x_1 \quad (74)$$

A (76) egyenlet két egyenlőségjel közti része az elegyadszorpció többletízotermák, azaz az $n_1^s = f(x_1)$ kapcsolat (T állandó) kísérleti meghatározásának „mérési utasítása”: ismernünk kell a kiindulási anyagmennyiségeket és összetételt, és az egyensúly beállta után mérnünk kell az egyensúlyi összetételt.

Az elegyadszorpció többletízotermák

A többletízotermák alapvetően U vagy S alakúak lehetnek (4.3. ábra). Az U alak azt jelenti, hogy a teljes összetétel-tartományban mindig ugyanaz a komponens dúsul fel a felületen, adszorbeálódik preferáltan. S alak esetén az izoterma előjelet vált.



4.3. ábra. Elegyadszorpció többletizoterma-alakok

A preferenciálisan adszorbeálódó komponens a tömbfázis összetételének függvénye. Ebben az esetben az $x_i = 0$ és 1 helyeken kívül az adszorpció többlet a metszéspontban is 0-vá válik, azaz

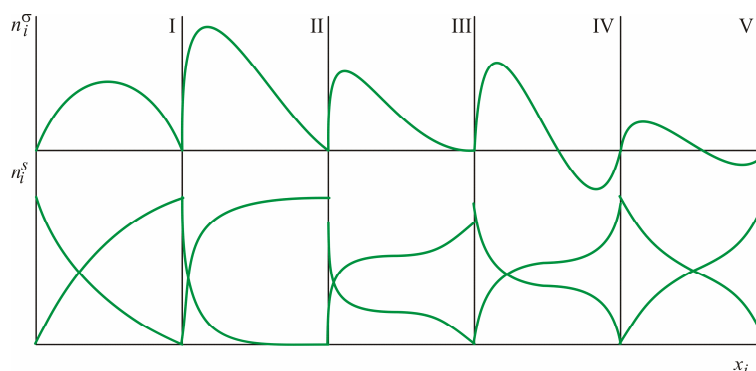
$$n_1^\sigma = n_0(x_{1,0} - x_1) = n_1^s - n^s x_1 = 0. \quad (75)$$

Mivel
$$n_1^s - n^s x_1 = n^s x_1^s - n^s x_1 = n^s (x_1^s - x_1), \quad (76)$$

ezért
$$x_1^s = x_1, \quad (77)$$

azaz a tömbfázis és a határfelületi réteg összetétele megegyezik. Ezt az összetételt a hasonlóan viselkedő folyadék/gőz egyensúlyok analógiájára adszorpció azeotróp összetételnek nevezzük.

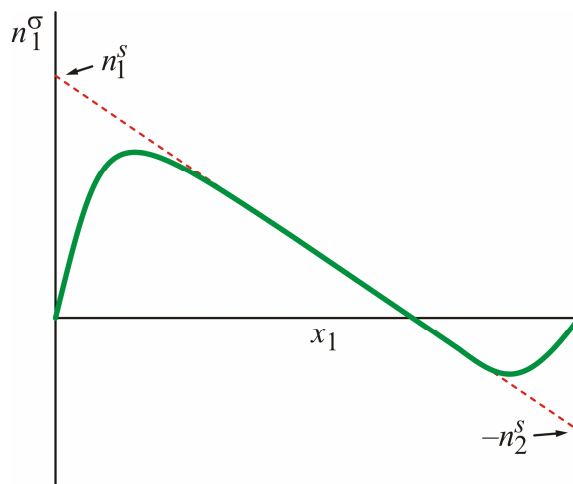
Az elegyadszorpció többletizotermák teljesebb osztályozása Schay Géza és Nagy Lajos György nevéhez fűződik (Schay–Nagy-féle osztályozás) (4.4. ábra). A gázadszorpció izotermákhoz hasonlóan, az adott izotermatípus 'mögött' tipikus, az adszorbens/elegy párra jellemző tulajdonságok állnak (4.6. ábra). A 4.4. ábra felső sora a többletizotermát, alsó sora az egyes komponensek ún. egyedi izotermáit mutatja (az adott komponens mennyisége a határfelületi rétegben).



4.4. ábra. Korlátlanul elegyedő folyadékelegyek adszorpció izotermáinak osztályozása Schay és Nagy szerint. Felső sor: többletizotermák, alsó sor: egyedi izotermák

Az elegyadszorpció izotermák értelmezése a gázadszorpció izotermákénál bonyolultabb feladat és igen gyakran a vizsgált folyadékelegy termodinamikai viselkedésén alapul. A modellek általában feltételezésekkel élnek az adszorbeált réteg vastagságát, összetételét, szerkezetét illetően.

A többletizotermák pl. alkalmasak lehetnek fajlagos felület meghatározására, ha megfelelő hosszúságú lineáris szakasszal rendelkeznek (II, III és IV. típus). Az analízis Schay és Nagy által javasolt menetét egy IV. típusú izotermán vizsgáljuk (4.5. ábra).



4.5. ábra. Lineáris szakasszal rendelkező izotermák Schay és Nagy által javasolt analízise

Az egyenes szakaszra
$$y = n_1^s - n^s x_1 = ax + b, \quad (78)$$

ahol a és b az egyenes meredeksége és tengelymetszete. A lineáris tartományban tehát $b = n_1^s$ és $a = -n^s$. Az egyenes $x_1 = 0$ -ra extrapolált értéke tehát megadja n_1^s , $x_1 = 1$ -re extrapolált értéke pedig n_2^s értékét. Miután az egyenes paraméterei állandók, ennek következménye, hogy a lineáris szakaszon a határfelületi réteg összetétele állandó és független a tömbfázis egyensúlyi összetételétől.

Mivel
$$x_1^s = \frac{n_1^s}{n^s} = \frac{n_1^\sigma}{n^s} + x_1, \quad (79)$$

az egyedi izotermákhoz tartozó értékek adott egyensúlyi tömbfázis-összetételnél a

$$n_i^s = n_i^\sigma + n^s x_i \quad (80)$$

összefüggéssel kiszámíthatók. Fiziszorpció esetén a potenciálfüggvény erős távolságfüggése miatt (ld. [2.7. ábra](#)) feltételezhetjük, hogy az adszorbeált réteg egymolekulás. Ha a felületet borító azonos minőségű molekulák helyigényét helytől függetlenül állandónak tekintjük, az egyes molekulafajták moláris helyigényének ($a_{s,i}$) ismeretében kiszámíthatjuk az adszorbens A_s fajlagos felületét:

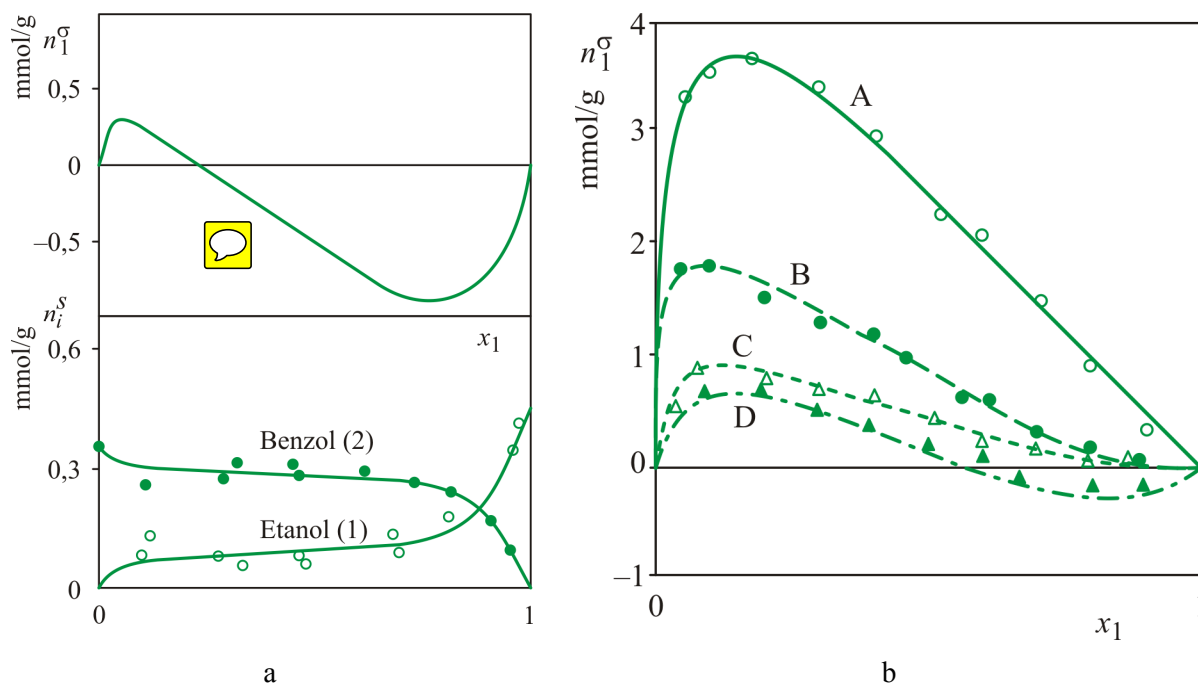
$$A_s = n_1^s a_{s,1} + n_2^s a_{s,2} \quad (81)$$

Néhány molekula moláris helyigényét foglalja össze a 4.1. táblázat.

4.1. táblázat. Néhány folyadékmolekula moláris felületigénye

Folyadékmolekula	Moláris helyigény, m ² /mmol
metanol	94
etanol	120
butanol	172
benzol	180
ciklohexán	208
heptán	256
toluol	206

Az izoterma típusa az adszorbensre és a folyadékpárra együttesen jellemző. A 4.6.a) ábra egy aktív szén etanol(1)–benzol(2) többlet- és egyedi izotermáit mutatja, a 4.6.b) ábrán alkohol(1) – benzol(2) elegyek paligorszkít nevű agyagásványon mért többletizotermái láthatók szobahőmérsékleten.



4.6. ábra. Adszorpciós izotermák alkohol(1)–benzol(2) elegyekből, a) etanol–benzol aktív szénen; b) A: metanol–benzol, B: etanol–benzol, C: n-propanol–benzol, D: i-propanol–benzol paligorszkiton

Az etanol–benzol izotermák alakja is jól tükrözi, hogy a kevésbé poláros szén a benzol adszorpcióját preferálja, míg a poláros agyagásványon szívesebben kötődik meg az alkohol. A paligorszkiton a felület poláros jellegének megfelelően a hidrofób lánc hosszának növekedésével visszaszorul az alkohol preferenciális adszorpciója [8].

4.3.3. Adszorpció híg nem-elektrolit és gyenge elektrolit oldatokból

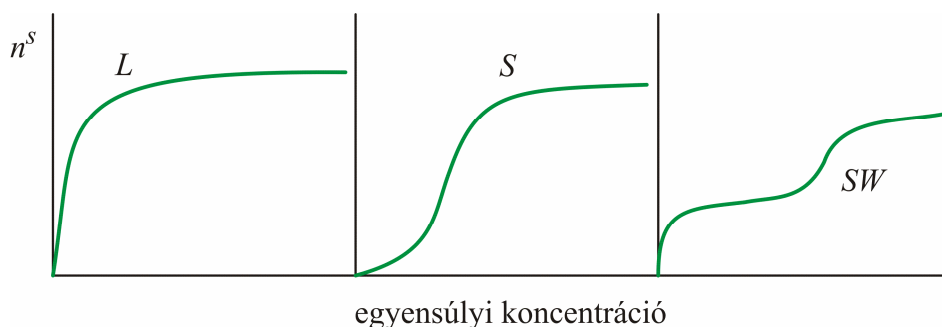
Híg oldatok esetén a gázadszorpcióhoz hasonló okok miatt, azaz mivel a tömbfázisban az oldott anyag koncentrációja elhanyagolható a határfelületi rétegben lévő koncentrációjához képest

$$n_i^\sigma \approx n_i^s. \quad (82)$$

Ha áttérünk az ezeknél az oldatoknál elterjedtebben használt moláris vagy g/dm^3 koncentrációra, az adszorbeált mennyiség a mérési adatokból a korábban már említett tisztasági/oldódási feltételek teljesülése esetén az

$$n^s = \frac{c_0 V_0 - c_e V_e}{m} = \frac{(c_0 - c_e) V}{m} \quad (83)$$

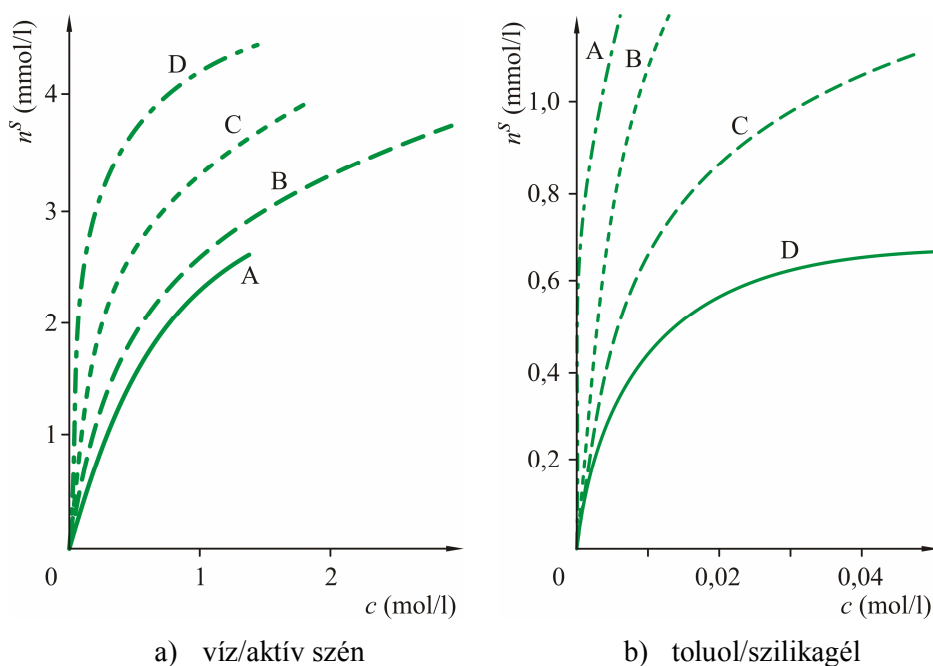
képlettel számolható, melyben c az oldott anyag koncentrációja, V az elegytérfogat, melyet az m tömegű adszorbenssel kölcsönhatásba hozunk. A 0, ill. e alsó indexek a kiindulási, ill. egyensúlyi állapotra utalnak (ez utóbbit a továbbiakban elhagyjuk). Ha a térfogat nem változik a szorpció során (a szilárd fázis nem duzzad), a (85) kifejezés a második egyenlőségjel utáni alakra egyszerűsödik. Az izotermák alakja igen hasonló a gázadszorpciónál bemutatottakhoz (4.7. ábra), L vagy S alakú, ill. lépcsős lehet (SW az angol step-wise kifejezésből).



4.7. ábra. Hígoldat adszorpciós izotermák típusai

Az izotermák kezdeti szakasza, mint azt korábban a gázadszorpciónál láttuk, a kölcsönhatás erősségével kapcsolatos. Így az L alakú izoterma (vö. 3.8. ábra I. típus) erősebb, az S alak (vö. 3.8. ábra III. típus) gyengébb kölcsönhatást tükröz az adszorbeált molekula és a felület között. Az SW alak a gázadszorpciónál bemutatott VI. típushoz hasonlóan (3.8. ábra VI. típus) ez az alak a többszörös adszorbeált réteg kialakulására utal. Elsősorban felületaktív anyagok adszorpciója során mérhetünk ilyen típusú izotermákat. Az első réteg kialakulása után arra egy újabb réteg szorbeálódik, mert a molekulák amfifil természete kedvez az önszerveződésnek.

A kölcsönhatás erősségét a felület jellege, az oldott molekula és az oldószer tulajdonságai együttesen befolyásolják. A 4.8. ábra növekvő szénláncosságú alifás szerves savak izotermáit mutatja poláros, ill. nempoláros oldószerből poláros, ill. nempoláros felületen.



4.8. ábra. Hangyasav (A), ecetsav (B), propionsav (C) és vajsav (D) adszorpciója vízből aktív szénen (a) és toluolból szilikagélen (b)

Az izotermák értelmezése

Az izotermák értelmezésére részben a gázadszorpciónál már ismertetett modelleket használunk. Közülük legelterjedtebb a [Langmuir-modell](#) (3.5.2.1. fejezet). A (29) összefüggés egyensúlyi nyomásának helyébe az oldott anyag egyensúlyi koncentrációja kerül:

$$n^s = \frac{n_m \cdot K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (84)$$

Annak ellenére, hogy a modellfeltételek szigorúan véve nem teljesülnek, akár a nemlineáris, akár a lineáris illesztés jó eredményeket adhat. A modell elterjedtségének legfőbb oka, hogy a modell paraméterei a mögöttük lévő fizikai tartalom miatt jól értelmezhetők. Igen híg oldatok esetén – ez elsősorban környezeti minták vizsgálatánál gyakori – a hiperbola egyenessé egyszerűsödik, mert a nevező ≈ 1 . Az alaki hasonlóság ellenére az illesztett paraméterek értelmezésével óvatosabban kell bánnunk, mint a gázadszorpciónál. Az oldott molekulák sokkal bonyolultabbak, mint a nagyon gyakran gömbszerűnek tekinthető gázmolekulák. Fajlagos felületet csak nehezen becsülhetünk az egymolekulás kapacitásból, mert az adszorbeált molekulák helyigénye igen nagy mértékben függ a felületi kötőhelyek kémiai tulajdonságaitól, az adszorbatum-molekulák felületi orientációjától, az oldószertől stb. Ez utóbbi jelentősen befolyásolhatja az adszorbeált réteg szerkezetét is. Nem szabad elfelejtenünk, hogy az oldott anyag és az oldószer molekulái versenyeznek a kötőhelyekért.

Az azonos kötőhely-erősséget feltételező Langmuir-modell helyett Gauss-eloszlású kötőhelyek esetén eredményesen alkalmazható az ugyancsak kétparaméteres Freundlich-modell (Erwin Finlay Freundlich):

$$n^s = k \cdot c^{1/m'} \quad (85)$$

k és $m' > 1$ modellparaméterek, melyeket szokás a lineáris illesztés alapján meghatározni.

$$\ln n^s = \ln k + \frac{1}{m'} c \quad (86)$$

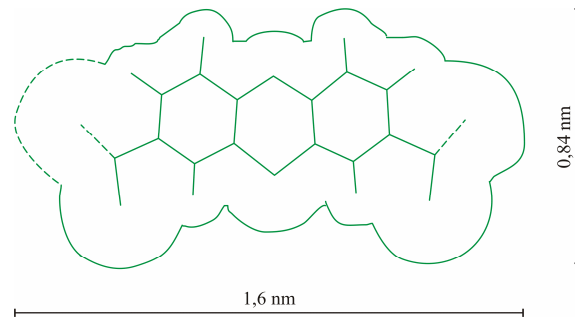
Ekkor k a tengelymetszből, m' a meredekségből számítható.

A 4.2. táblázat néhány, a hígoldat-adszorpció izotermák modellezésére elterjedten használt egyenletet foglal össze.

4.2. táblázat. Gyakran alkalmazott hígoldat-adszorpció modellek egyenletei

Modell	Egyenlet	Megjegyzés
Henry	$n^s = k_H \cdot c$	
Langmuir	$n^s = \frac{n_m \cdot K \cdot c}{1 + K \cdot c}$	azonos kötési energia
a Langmuir-egyenletből származtatott modellek	$n^s = \frac{a_1 c}{1 + b_1 c} + \frac{a_2 c}{1 + b_2 c}$	általános alak; vagy az adszorbens felületi energiájának eloszlása bináris, vagy az adszorbatumnak kétfajta kötőhelye van
	$n^s = n_m \frac{K_1 c}{1 + K_1 c} + n_m \frac{K_2 c}{1 + K_2 c}$	pl. királis /akirális elválasztás vagy fehérje-adszorpció
	$n_i^s = n_{m,i} \frac{K_i c_i}{1 + \sum K_i c_i}$	versengő (kompetitív) adszorpció; n_m és K az egykomponensű Langmuir-izoterma állandói
	$n^s = n_m \frac{(K_{LF} c)^\eta}{1 + (K_{LF} c)^\eta}$	Langmuir–Freundlich
Radke–Prausnitz	$n^s = n_m \frac{K' c}{1 + (1/\eta)(K' c)^\eta}$	A. Deryło-Marczewska, M. Jaroniec, in: E. Matijević (Ed.), Surface and Colloid Science, Plenum Press, New York, 14 (1987) 301

Nagyméretű planáris festékmolekulákat gyakran alkalmaznak a fajlagos felület becslésére. A módszer akkor célravezető, ha a külső felületet kívánjuk meghatározni. A nagyméretű molekulák számára ugyanis a gázadszorpcióval meghatározható pórusok nem mindegyike hozzáférhető, a nagyméretű makropórusok pedig gázadszorpcióval nem mérhetők. A gyakran alkalmazott molekulák közé tartozik pl. a metilénkék (4.9. ábra).






4.9. ábra. A metilénkék molekula méretei

5. FELÜLETI FOLYAMATOK DINAMIKÁJA

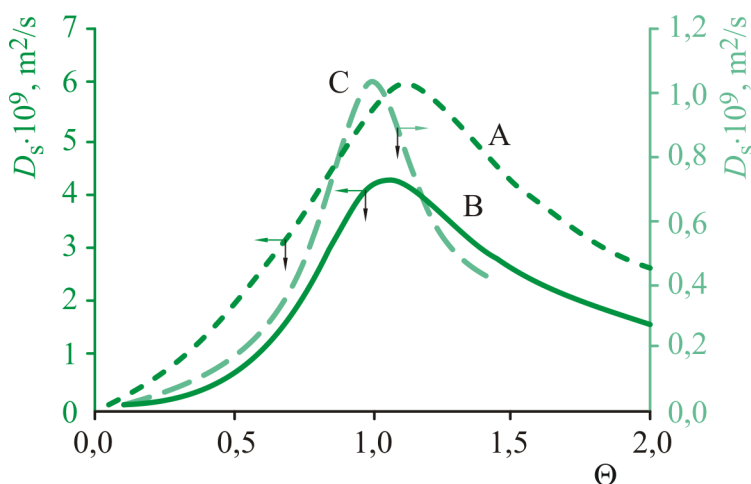
A sík felületen lejátszódó adszorpció időbeli lefolyását a Langmuir-modell levezetése során már érintettük. A Langmuir-modell mögött meghúzódó fizikai kép nemcsak az egyensúlyi „végeredmény”, hanem a kinetika szempontjából is leegyszerűsített. Nem veszi pl. figyelembe a felület energetikai heterogenitását, a már adszorbeált molekulák közti laterális kölcsönhatást, illetőleg a molekulák felületi mozgását. Ez utóbbi legkézenfekvőbb oka, hogy a betöltött, ill. betöltetlen helyek közti koncentrációkülönbség miatt fellépő potenciálkülönbség felületi diffúzióhoz vezethet. Az [1.4. ábrán](#) a kT szorzat a molekula kinetikus energiáját jelzi (293 K-en ez kb. 2,5 kJ/mol-nak felel meg). Amennyiben ez elegendő a potenciál-minimumokat elválasztó gát (E^{akt} aktiválási energia) leküzdésére, a molekulának van lehetősége a felületi mozgásra (nem lokalizált adszorpció). A gyakorlatban a nagy adszorpciós energia nem feltétlenül jelent az adott hőmérsékleten leküzdhetetlen aktiválási energiát a mozgó molekulák számára (ld. az [1.4. ábrán](#) a heterogén felület esetét). Az 5.1. táblázat grafit és KCl felület különböző pontjain meghatározott Q értékeket foglal össze. Az adatok alapján nemcsak azt állapíthatjuk meg, hogy a grafit felülete energetikailag homogénebb, mint a KCl-é, de azt is, hogy a viszonylag nagy adszorpciós hőjű állapotok közt kicsi az energiakülönbség.

5.1. táblázat. Argon adszorpciós hője grafit és KCl felület különböző helyein

	Q , J/mol
grafit	
	7320
	7160
	7160
KCl	
Cl—●—Cl	6660
● K	6070
● Cl	5320
Cl—●—K	5480

*A fekete pontok az Ar-atom helyzetét jelzik

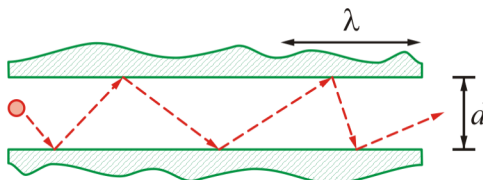
A D_s felületi diffúziós együttható komplex módon változik a borítottsággal (5.1. ábra) [14]. Mivel a nagy energiafelszabadulást jelentő helyek telnek be először, ez azt is jelenti, hogy reális rendszereknél a diffúzió aktiválási energiája és az adszorpciós hő nem teljesen függetlenek egymástól. A diffúzióhoz szükséges aktiválási energia általában a Q adszorpciós hő 10–80%-a. (Ez utóbbi a diffúziós együttható hőmérsékletfüggéséből határozható meg.) Nemlokalizált szorpció esetén kis borítottságoknál a molekulák kétdimenziós gázként mozognak a felületen, a borítottsággal nő a diffúzió, hiszen a diffúzió aktiválási energiája csökken. A görbének az egymolekulás borítottságnál maximuma van. Magasabb borítottságnál az adszorbeált molekulák közti laterális (oldalirányú) kölcsönhatások nem hanyagolhatók már el, ami alacsonyabb hőmérsékleten kondenzációt eredményezhet (pórusos rendszereknél ennek mértéke a pórusméretnek is függvénye), a diffúziós együttható a folyadékfázisú diffúzióhoz megfelelő értékre csökken.



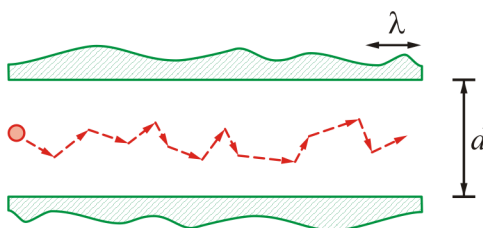
5.1. ábra. A diffúziós együttható az anyagi tulajdonságokon túl függ a borítottságtól és a hőmérséklettől is. A: argon szilikagélen, 89 K; B: argon szilikagélen, 77 K; C: N_2 amorf szén (Spheron) felületén, 77 K

A felületi diffúziót felfedezője után (Max Volmer német fiziko-kémikus) Volmer-diffúzióknak is nevezik. Pontos mechanizmusa az adszorbátum és az adszorbens tulajdonságaitól függően változik és – főleg bonyolultabb molekulák esetén – a mai napig nem pontosan ismert.

Pórusokon belül a még szabad molekulák mozgását a gázmolekulák szabad úthossza és a pórusátmérő viszonya határozza meg. Szűk pórusokban (ilyenek tipikusan a [mezopórusok](#), [2.2.4. fejezet](#)) a Knudsen-diffúzió révén, azaz falról falra ütközve haladnak a molekulák ([Martin Knudsen](#), dán fizikus) (5.2. ábra). Ha a szabad úthossz kisebb, mint a pórusméret, molekuláris vagy Fick-diffúzióról (Adolf Eugen Fick német orvos) beszélünk (5.3. ábra). Pórusos rendszerekre a háromfajta mozgás diffúziós együtthatóit hasonlítja össze az 8. táblázat.



5.2. ábra. A gázmolekulák a mezopórusokban Knudsen-diffúzióval mozognak



5.3. ábra. Tágabb pórusokban a molekuláris vagy Fick-féle diffúzió a tipikus

5.2. táblázat. Pórusokban mozgó gázmolekulák diffúziós együtthatóinak nagyságrendje (293 K, 105 Pa)

Diffúzió	D , m^2/s
Volmer	$\leq 10^{-7}$
Knudsen	10^{-6}
Fick	$10^{-5} - 10^{-4}$

A felületi diffúzió szerepe heterogén katalitikus folyamatokban meghatározó fontosságú.

5.1. A felületi reakciók sebessége

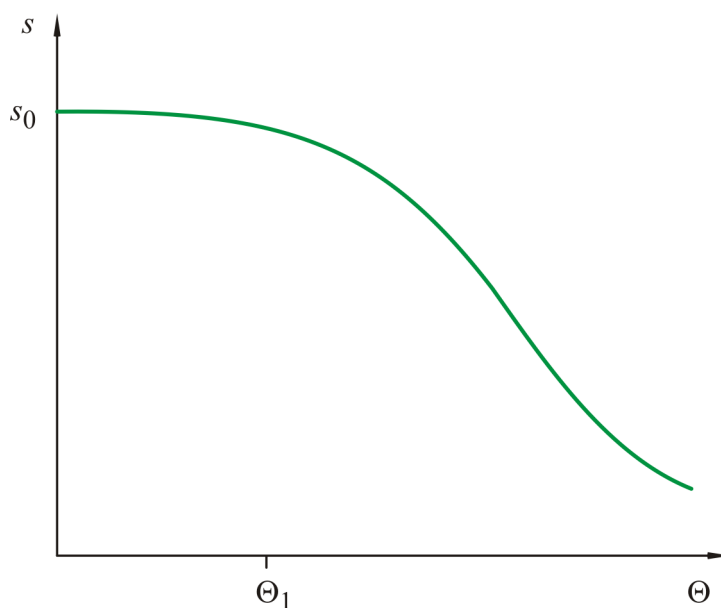
A felületbe ütköző molekulák s megkötődési valószínűségét (sticking probability) jellemezhetjük a megkötött molekulák és a felületbe ütköző részecskék hányadosával. A gyakorlatban az adszorpció v_a sebességének és az egységnyi felületbe ütköző z számú részecske hányadosát használjuk:

$$s = \frac{v_a}{N} \quad (87)$$

N a kinetikus gázelméletből számítható (3.4.1. Mintaelőkészítés, 23. egyenlet). Egy m^2 -enként 10^{18} – 10^{19} felületi atomot tartalmazó fémfelületen 10^{-4} Pa nyomásnál másodpercenként $4 \cdot 10^{18}$ ütközés játszódik le, azaz másodpercenként minden aktív helyén egy ütközés történik. Az adszorpció folyamat Langmuir-modell alapján felírt sebességi egyenlete (25. egyenlet) alapján azt váránk, hogy s a borítottság növelésével lineárisan csökken:

$$s = s_0(1 - \Theta) \quad (88)$$

s_0 , azaz a tiszta felülethez tartozó megkötődési valószínűség értékét a rendszer potenciálfüggvénye határozza meg, tehát a felülettől (kristálysíktól) és a gáz anyagi minőségétől is függ (9. táblázat). A kísérletileg mérhető függvény (5.4. ábra) azonban igen gyakran eltér ettől a várakozástól. Kis borítottságoknál (akár közel 50%-os borítottságig) a megkötődés valószínűsége gyakorlatilag független is lehet Θ -tól, mert a molekulák még könnyen találnak szabad helyet, nagyobb borítottságnál viszont a felületre érkezés után keresni kell az üres kötőhelyet.



5.4. ábra. A megkötődési valószínűség változása a felületi borítottsággal. $T = \text{áll.}$

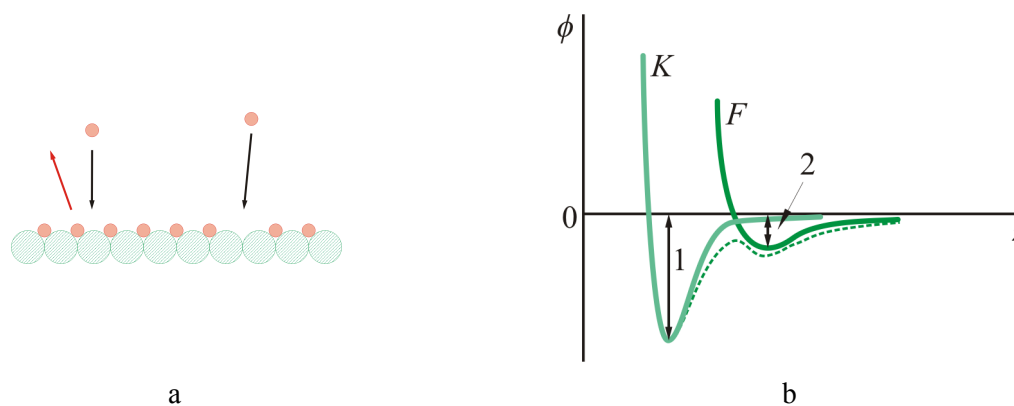
5.3. táblázat. Gázok s_0 megkötődési valószínűsége tiszta felületeken, szobahőmérsékleten

Felület	Gáz	s_0
átmeneti fém	CO	0,1–1
ezüst	O ₂	0,0001
rénium	N ₂	<0,01

5.2. Kemiszorpció

Amikor az adszorbens és az adszorbátum között kémiai kötés alakul ki, kemiszorpcióról beszélünk. Kemiszorpció játszódik le a heterogén katalitikus folyamatok vagy a hidrogéntárolás során.

A 2.1. táblázatban már megállapítottuk a fizi- és kemiszorpció közti alapvető különbségeket, és már akkor kiemeltük, hogy pusztán a kölcsönhatási energia nagysága alapján nem lehet egyértelműen megkülönböztetni a két folyamatot, hiszen pl. szűk pórusok esetén a fiziszorpció kölcsönhatás erőssége is megközelítheti a kémiai kötéseket.



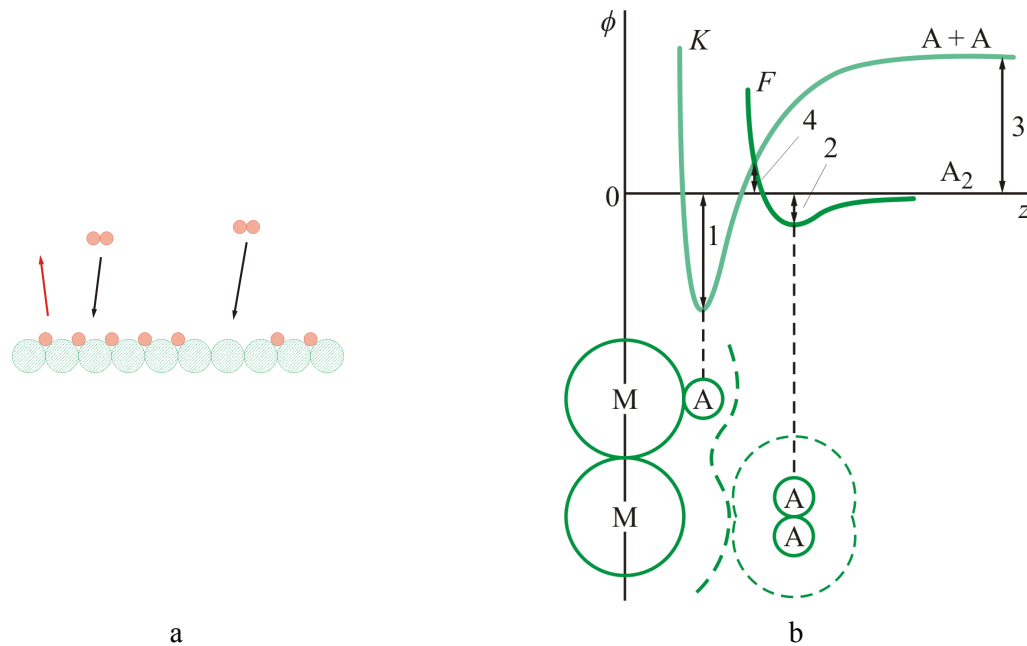
5.5. ábra. Molekuláris kemiszorpció (a) és a potenciálgörbék (b)

Az 5.5. ábrán a fizi- és kemiszorpció folyamat potenciálgörbéjét (F , ill. K) hasonlítjuk össze. Mivel az esetek döntő többségében a kemiszorpciót egy fiziszorpció lépés előzi meg (ún. prekursor-állapot), a tényleges potenciál a két görbe összegével azonos (szaggatott görbe az 5.5. ábrán). A tulajdonképpeni kemiszorpció a két görbe metszéspontjánál „kezdődik” és az „1” nyíllal jelzett potenciálmínimummal jellemezhető. Ez az exoterm energia a kemiszorpció entalpiaváltozása (ΔH_K). A potenciálgörbék alapján ebben az esetben a kemiszorpciónak nincsen aktiválási energiája ($E_a^{akt} = 0$), ill. a molekulák kinetikus energiája elegendő annak legyőzésére: *nemaktivált kemiszorpció*. Ilyen potenciálgörbe szerint történik a *molekuláris* oxigén, hidrogén vagy a klórgáz megkötődése tiszta szénfelületen vagy az etilén megkötődése ezüstön. A deszorpció a kemiszorpció irreverzibilis jellegének megfelelően a kemiszorpció során felszabaduló hővel azonos nagyságú („1” nyíl) aktiválási energia befektetését igényli ($E_d^{akt} = -\Delta H_K$).

Az esetek döntő többségében a kemiszorpció az adszorbátum-molekula disszociációjával jár: *disszociatív kemiszorpció*. A két potenciálgörbe egy lehetséges viszonyát mutatja az 5.6. ábra. A „3” nyíl az A_2 molekula ΔH_{dissz} disszociációs entalpiáját jelzi. (A $H_2 \rightarrow 2H$ folyamat esetén ez kb. 435 kJ/mol.)

A K és F görbe metszéspontjának helyzete szabja meg, hogy a folyamat igényel-e aktiválási energiát. Amennyiben az 5.6. ábrához hasonló a viszony, azaz a metszéspont a pozitív potenciálmezőbe esik, a folyamatnak a „4” nyíllal jelzett E_a^{akt} aktiválási energiája van: *aktivált disszociatív kemiszorpció*. A hidrogén aktivált disszociatív kemiszorpcióval történő kötődése réz felületen pl. 20–40 kJ/mol aktiválási energiát igényel. További példa a hidrogén vas, kobalt vagy ZnO felületen történő szorpciója. A deszorpció aktiválási energiája, $E_d^{akt} = -\Delta H_K + E_a^{akt}$.

Ha a metszéspont a negatív potenciál-tartományban helyezkedik el, *nemaktivált disszociatív kemiszorpció* játszódik le. Nemaktivált folyamatok esetén a kemiszorpció is lehet gyors, tehát sem az adszorpció hő nagysága, sem a szorpció sebessége önmagában nem szolgálhat a kemi-, ill. fiziszorpció megkülönböztetésére.



5.6. ábra. Disszociatív kemiszorpció (a) és a potenciálgörbék (b)

A felületen végbemenő reakciók szempontjából meghatározó, hogy mennyi időt tölt a molekula a felületen (tartózkodási idő, residence time). Akár fizi-, akár kemiszorpcióról beszélünk, a deszorpció mindig aktiválási energiát igényel, hiszen a szorpció következtében a molekulák (atomok) egy potenciálgödörbe kerülnek. A deszorpció sebességi tényezője

$$k_d = A e^{-\frac{E_d^{akt}}{RT}}, \quad (89)$$

ahol E_d^{akt} a deszorpció aktiválási energiája. Mivel a deszorpció elsőrendű kinetikájú (26. egyenlet), felezési ideje

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{\ln 2}{A} e^{\frac{E_d^{akt}}{RT}} = \tau_0 e^{\frac{E_d^{akt}}{RT}}. \quad (90)$$

A τ_0 tartózkodási idő a felületi koncentrációnak is függvénye.

5.3. Heterogén katalízis

A heterogén katalízis elnevezést olyan katalitikus folyamatok megkülönböztetésére használjuk, ahol a reagensek és a katalizátor eltérő fizikai fázisban található. Így beszélhetünk szilárd/fluid, ill. egymással nem elegyedő folyadék/folyadék fázisban lejátszódó katalitikus folyamatokról.

A gyakorlati szempontból legfontosabb reakciókban a katalizátor szilárd halmazállapotú, a reagensek pedig gáz vagy folyadék halmazállapotúak. Az 5.4. táblázatban a szilárd fázisú heterogén katalizátorok alkalmazására sorolunk fel néhány iparilag fontos példát.

5.4. táblázat. Néhány iparilag fontos heterogén katalitikus folyamat

Folyamat	Reagensek	Katalizátor	Termék
ammónia-szintézis (Haber–Bosch)	$N_2 + H_2$	Al_2O_3 -hordozós vasoxidok	NH_3
etilénoxid-szintézis	$C_2H_4 + O_2$	Al_2O_3 -hordozós ezüst	C_2H_4O
kőolaj kéntelenítése	$H_2 + R_2S$	Al_2O_3 -hordozós Mo-Co	$RH + H_2S$
Olefin-polimerizáció (Ziegler–Natta)	propilén	$MgCl_2$ -hordozós $TiCl_3$	polipropilén

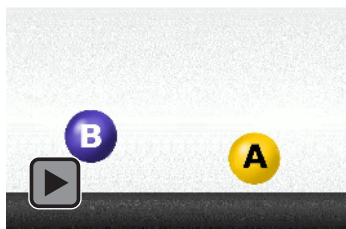
További példa lehet a krakkolás. A gépkocsikban az üzemanyag tökéletes elégését, ill. a környezetre káros szénmonoxid és nitrogénoxidok képződésének visszaszorítását ugyancsak heterogén katalizátorok biztosítják. Királis heterogén katalizátorok segítségével enantiomer-szelektív szintézisek valósíthatók meg.

5.3.1. Mechanizmus

A kétmolekulás szilárd felületen lejátszódó heterogén katalitikus folyamatok kétféle mechanizmussal értelmezhetők.

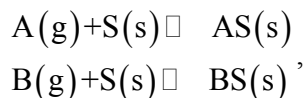
5.3.1.1. Langmuir–Hinshelwood-mechanizmus (5.1. animáció)

A mechanizmus kidolgozása Irving Cyril Norman Hinshelwood és Irving Langmuir brit fiziko-kémikusok nevéhez fűződik.

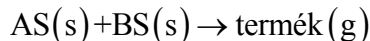


5.1. animáció. A Langmuir–Hinshelwood-mechanizmus

Az A és B reagensek egymástól függetlenül *adszorbeálódnak* az S szilárd katalizátor felületén:



majd *felületi diffúzió* révén kerülnek egymás közelébe. A *reakció* után a termék *deszorbeálódik* a felületről:



A reakció sebessége

$$v = k \Theta_A \Theta_B \quad (91)$$

és

$$\Theta_A + \Theta_B + \Theta_{szabad} = 1, \quad (92)$$

ahol Θ az indexnek megfelelő komponens általi borítottság, ill. a szabad helyek hányada, k a sebességi tényező. Mivel a versengő (kompetitív) adszorpcióra érvényes Langmuir-egyenlet alapján (7. táblázat)

$$\Theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (93)$$

és

$$\Theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}, \quad (94)$$

K az adszorpció folyamat egyensúlyi állandója, p a parciális nyomás, a reakció sebessége

$$v = \frac{k K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}. \quad (95)$$

Mivel mind k , mind a K értékek hőmérsékletfüggőek, a reakciósebesség hőmérsékletfüggése komplex kérdés.

Az egyes komponensek rendűsége sem állapítható meg egyszerűen. Vizsgáljunk meg néhány szélsőséges esetet.

Mindkét molekula szorpciója gyenge

Ekkor a $K_A p_A$ és $K_B p_B$ szorzat értéke egyaránt $\ll 1$, így

$$v \approx k K_A p_A K_B p_B, \quad (96)$$

tehát mindkét komponensre nézve elsőrendű a reakció.

Az egyik molekula szorpciója igen gyenge

Legyen ez a B komponens. Így $K_B p_B \ll 1$, így

$$v \approx \frac{k K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A)^2}, \quad (97)$$

tehát a B komponensre nézve elsőrendű a reakció. Ha A koncentrációja kicsi, A-ra nézve is elsőrendű a folyamat. Nagy A koncentrációnál

$$v \approx \frac{k K_B p_B}{K_A p_A}, \quad (98)$$

tehát A rendje -1, azaz minél nagyobb A koncentrációja, annál lassabb a reakció, A inhibitoriként viselkedik.

Az egyik molekula szorpciója igen erős

Legyen ez az A komponens. Így $K_A p_A \gg 1$ és $K_A p_A \gg K_B p_B$, ezért

$$v \approx \frac{k K_B p_B}{K_A p_A}. \quad (99)$$

A reakció rendje B-re nézve 1, A-ra nézve -1, azaz az A komponens koncentrációjától függetlenül inhibitoriként viselkedik.

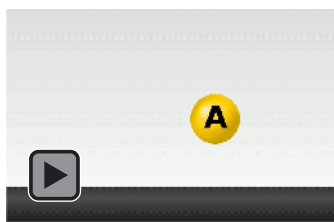
Néhány, a Langmuir–Hinshelwood-mechanizmussal végbemenő reakciót foglaltunk össze az 5.5. táblázatban.

5.5. táblázat. Langmuir–Hinshelwood-mechanizmussal végbemenő reakciók

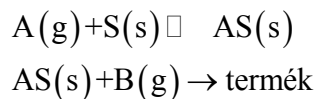
Reagensek	Katalizátor	Termék
$2 \text{ CO} + \text{O}_2$	platina	2 CO_2
$\text{CO} + 2 \text{ H}_2$	ZnO	CH_3OH
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	réz	C_2H_6
$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$	platina	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	palládium	CH_3CHO
$\text{CO} + \text{OH}$	platina	$\text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$

5.3.1.2. Eley–Rideal-mechanizmus (5.2. animáció)

A mechanizmus D. D. Eley és E. K. Rideal brit tudósok nevéhez fűződik. A folyamatban (K4. ábra) csak az egyik komponens kötődik meg a felületen, a másik komponens a már felületre kötődött molekulával reagál.



5.2. animáció. Az Eley–Rideal-mechanizmus



A sebességi egyenlet: $v = k p_B \Theta_A$ (100)

Megint csak $\Theta = f(p_A)$ függvényt a Langmuir-egyenletnek megfelelően behelyettesítve

$$v = \frac{k K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A} \quad (101)$$

Ha A parciális nyomása kicsi ($K_A p_A \ll 1$), A reakciórendje 1 lesz. Nagy p_A esetén

$$v \approx k p_B, \quad (102)$$

azaz a reakció A-ra nézve nulladrendű.

Néhány, az Eley–Rideal-mechanizmussal végbemenő reakciót foglal össze az 5.6. táblázat.

5.6. táblázat. Eley–Rideal-mechanizmussal végbemenő reakciók

Reagensek	Katalizátor	Termék
$\text{CO}_2 + \text{H}_2(\text{s})$		$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2(\text{s})$	vas vagy nikkell	C_2H_4
$2 \text{NH}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{s})$	platina	$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{s})$		H_2COCH_2

6. HAGYOMÁNYOS SZORBENSEK

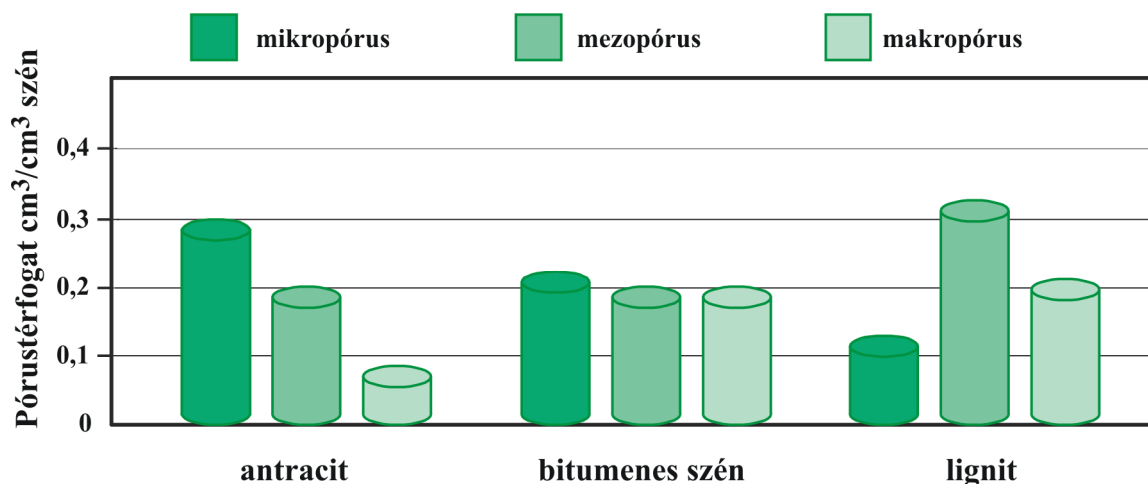
A következő fejezet néhány elterjedten használt adszorbens anyagi tulajdonságait foglalja össze.

6.1. Aktív szén

Az aktív szén (activated carbon) a talán legrégebben ismert és napjainkban is legnagyobb mennyiségben felhasznált adszorbens. A faszén, ill. az aktív szenek felhasználása a víztisztításban a legrégebbi kémiai technológiák egyike. Egyiptomban már idősámításunk előtt 1550-ben alkalmaztak faszénet orvosi célra. Számos ókori leírás tanúskodik arról, hogy élelmiszerek, így a gabonafélék, mustár, tej, olaj, bor stb. kellemetlen szagát, ízét, színét elszenesített fával javították.

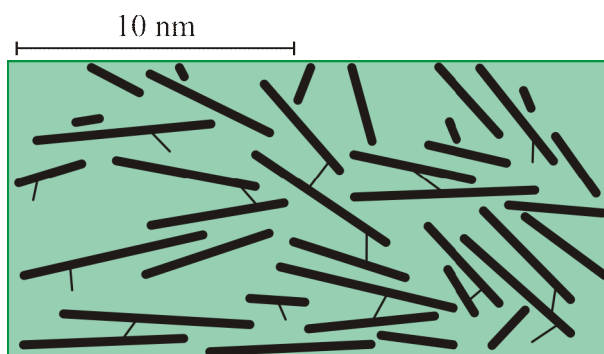
Az aktív szén változatos, kémiai alkotóelemeit tekintve is összetett felépítésű pórusos anyag. Fő alkotórésze a szén (~50–95%). Jelentősebb mennyiségben fordul még elő benne a H, O, és a hamualkotók (szervetlen sók és fémoxidok). Egységes meghatározott szerkezeti képlettel nem írható le, szerkezete leginkább a grafitéra emlékeztet.

Az aktív szén kiindulási anyaga (prekurzora) általában magas széntartalmú anyag (például: olaj, kőszén, tőzeg, fa, műanyagok). Az igazán jó minőségű aktív szenet csonthéjas gyümölcsök magjából gyártják (kókuszdió). Végleges pórusszerkezetét fizikai vagy kémiai aktiválással alakítják ki. A nyersanyag megválasztása meghatározza a keletkező szén porozitását, azaz, hogy milyen célokra alkalmazható leginkább a keletkező aktív szén (6.1. ábra). Az ásványianyag- tartalom (hamutartalom), mely akár 20% is lehet, számos alkalmazásnál kritikus szempont.



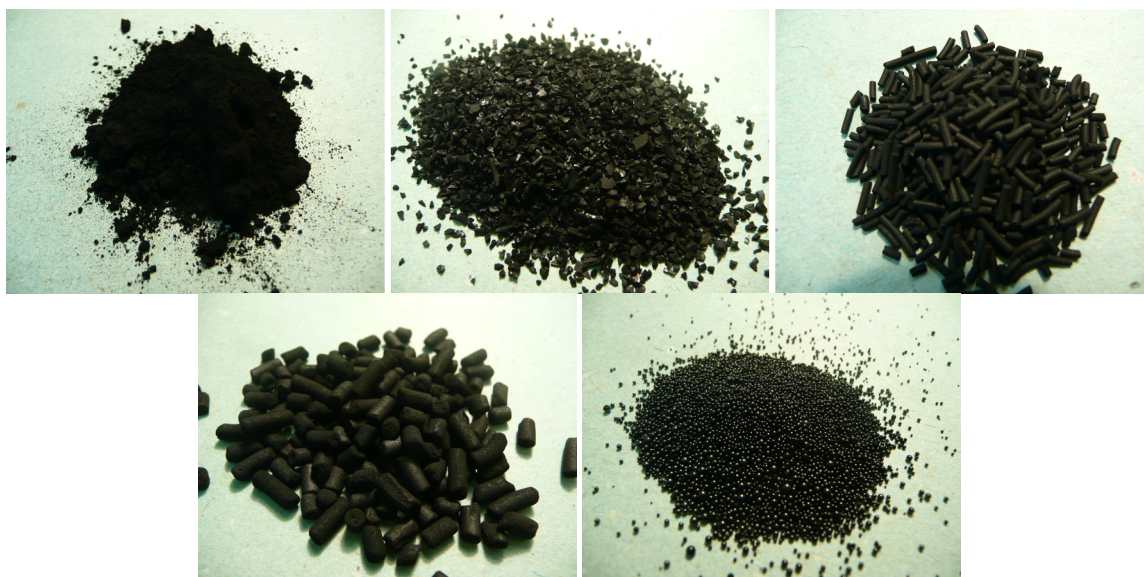
6.1. ábra. A nyersanyag tulajdonságai determinálják az aktív szén pórusszerkezetét

A pórusrendszer többé-kevésbé összefüggő szilárd vázból és különböző méretű nyílt és zárt üregekből (pórusokból) áll (6.2. ábra). Az aktív szenek fajlagos felülete 400–1600 m²/g között változik. Az aktív szén alkalmassága adott feladatra fajlagos felülete mellett a pórusszerkezettől is függ, mert az meghatározhatja a szénrel kölcsönhatásba lépő molekulák méretét. Az aktív szén hatékonyságának tehát a nagy fajlagos felület nem az egyedüli mértéke.



6.2. ábra. Az aktív szén pórusszerkezetét a prekursorból kialakuló grafénsíkhöz hasonló lemezek alakítják ki

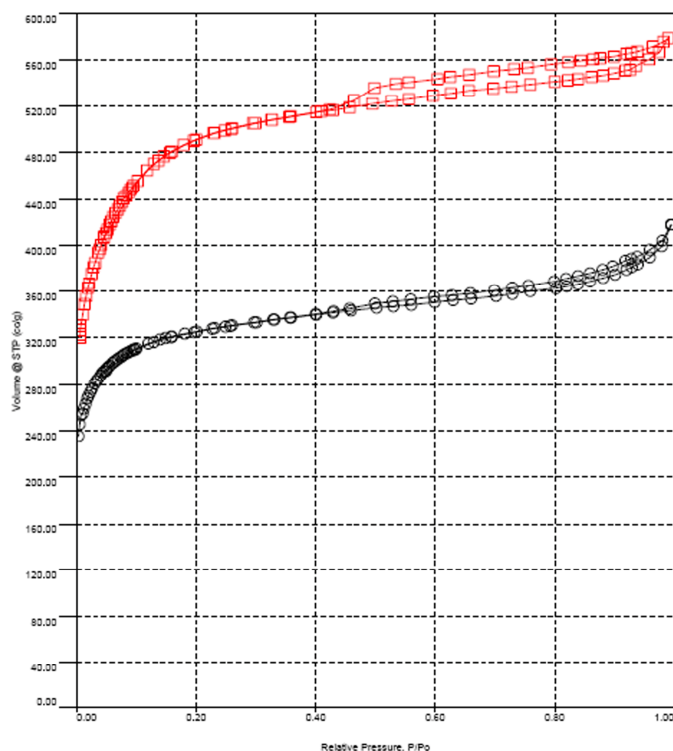
Az aktív szén aktivitásának „titka” felületi heterogenitásukban rejlik. Ennek köszönhetően szinte minden molekulafajta megtalálja a számára megfelelő kötő- vagy aktív helyet az aktív szén felületén: az aktív szén általános szorbens. A heterogenitásnak nemcsak fizikai (pórusszerkezet, geometriai hibahelyek), hanem kémiai okai is vannak, így a már említett hamutartalom, ill. a szénmátrixban elhelyezkedő szénatomok eltérő kémiai környezete. Bár az aktív szén eltérő kémiai tulajdonságaira már korábban felfigyeltek, a szén felületkémiajának jelentősége a 20. század nyolcvanas éveiben a szénhordozós katalizátorok fejlesztése kapcsán került előtérbe.



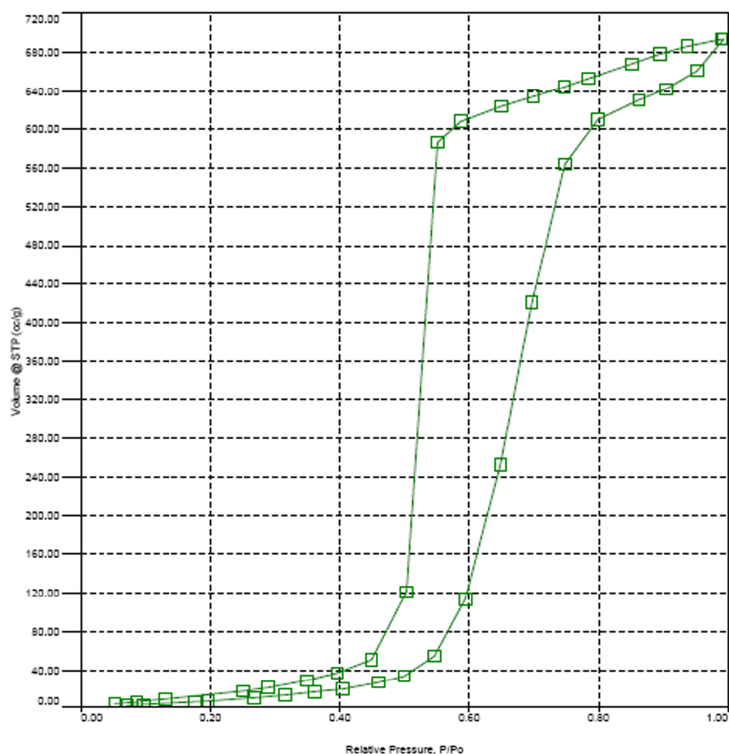
6.3. ábra. Kereskedelmi aktív szén megjelenési formái
 A: porszén, B: darabos szén, C: granulált szén, átmérő: 1mm,
 D: granulált szén, átmérő: 3mm, E: gyöngyszén

Páratlan pórusszerkezetének és sokoldalúságának köszönhetően az aktív szén napjainkban nemcsak szorpciós elven működő elválasztási folyamatokban (víztisztítás, gáztisztítás) használják széleskörűen, hanem többek között katalizátorként, annak hordozójaként vagy membránként is. Az aktív szeneket a felhasználási igényeknek megfelelően különböző formában, alakban gyártják (6.3. ábra). Vannak olyan szén, melyeknek különösen kiemelkedő az elektromos és hővezető képessége vagy a hőmérséklet- és korrózióállósága. A szén újabb megjelenési formáinak (fullerén, nanocső, grafén) (újra)felfedezése és a szénszerkezet pontosabb megismerése az alkalmazási lehetőségek soha nem látott távlatait tárja fel olyan látszólag távol eső területeken, mint pl. az anyagtudományok, szenzorika, a közegészségügy vagy az orvosi biológia, gyógyászat.

A 6.5. ábra gázadszorpciós, ill. víztisztítási célra gyártott aktív szén nitrogéngáz-adszorpciós izotermáját mutatja be.



6.4. ábra. Levegő- (piros négyzet), ill. vztisztítás (fekete kör) céljára előállított aktív szenek nitrogéngőz-adszorpciós izotermája (77 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú nitrogéngőz fajlagos térfogata)

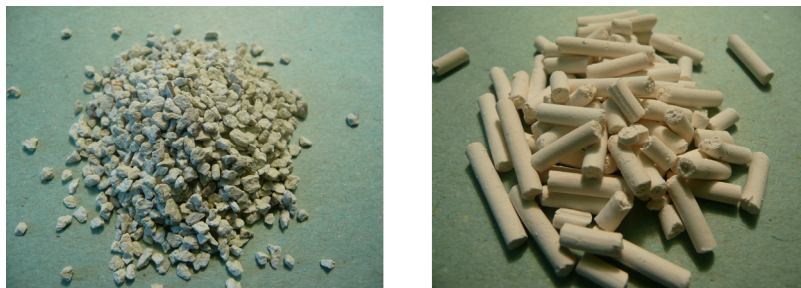


6.5. ábra. A levegőtisztításra szolgáló aktív szén (6.4. ábra) vízgőzadszorpciós izotermája (293 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú vízgőz fajlagos térfogata)

A 6.5. ábra aktív szeneken mérhető tipikus vízgőzadszorpciós izotermát szemléltet. Az izoterma alakja (3.8. ábra, III. típusú gázadszorpciós izoterma) jól illusztrálja a hidrofób szénfelület és a víz közti gyenge affinitást.

6.2. Zeolitok

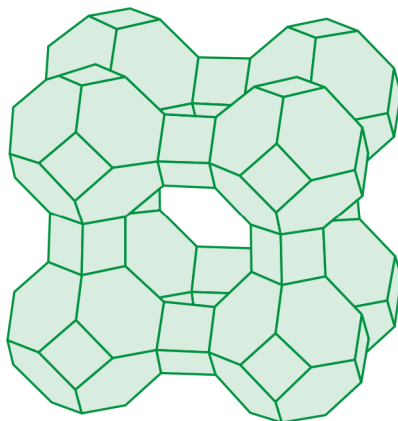
A zeolitok az alumínium-szilikátok családjába tartozó anyagok. Általános képletük $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].mH_2O$. Vázukat $[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$ egységek alkotják, M a vázon kívüli cserélhető fémion. Évi több százezer tonnát bányásznak világszerte, de 1954 óta nagy mennyiséget állítanak elő szintetikus úton is (6.6. ábra).



6.6. ábra. Természetes (A) és szintetikus (B) zeolit

Az első szintetikus zeolitot Linde A zeolit néven szárítóanyagként az USA-ban hozták kereskedelmi forgalomba. A természetes zeolitok olcsóbbak, így kiválóan megfelelnek adszorbensnek, ioncserélőnek vagy környezetvédelmi alkalmazásra. Nagy nyomelemtartalmuk miatt a mezőgazdaságban is alkalmazzák őket. Katalitikus célokra a nagyobb tisztaságú szintetikus zeolitokat használják. A szintetikus zeolitokat reaktív alumínium-oxidból és szilícium-dioxidból bázikus körülmények között, ún. hidrotermikus eljárással állítják elő. A kiindulási anyagok molaránya, az oldat koncentrációja, pH-ja, a hőmérséklet és a reakció időtartama érzékenyen befolyásolja a kialakuló zeolitszerkezetet.

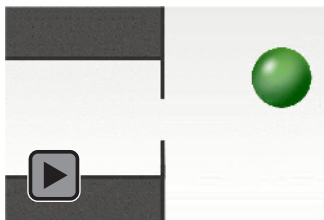
Szerkezeti változatosságuk forrása, hogy a négy oxigénből és Si és/vagy Al-ból álló tetraéderek egységei igen sokféle módon képesek háromdimenziós szerkezetek kialakítására.



6.7. ábra. A típusú zeolit

A zeolitok egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy a tetraéderek térbeli kapcsolódása úgy jön létre, hogy a zeolitok kristályrácsa csatornákat és nyitott „kalitkákat” tartalmaz, melyek mérete az adott zeolittípusra jellemző, jól definiált érték (6.7. ábra). 300–400 °C-on történő kimelegítés során a természetes vagy a szintézis során felvett víztartalmuk eltávozik és több száz m²/g felületű méretszelektív adszorbenshez jutunk. Ennek következtében egyik legfőbb alkalmazásuk az ún. „molekulaszita” vagy „molekulaszűrő” hatáson alapul. (6.1. animáció). Az M fémionok cseréje a

pórusok méretének igen érzékeny megváltozásával jár. A Na-formában lévő zeolit A esetén 0,4 nm, míg a nagyobb méretű kálium esetén 0,3 nm. Az alkáli ionokat Ca^{2+} -ra vagy Mg^{2+} -ra cserélve 0,5 nm-es lesz a pórusméret.

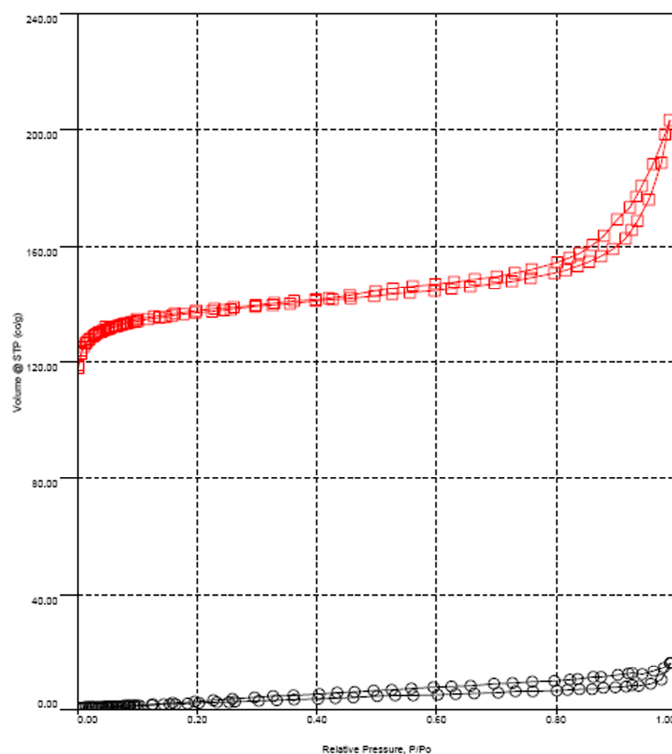


6.1. animáció. Molekulaszűrő hatás

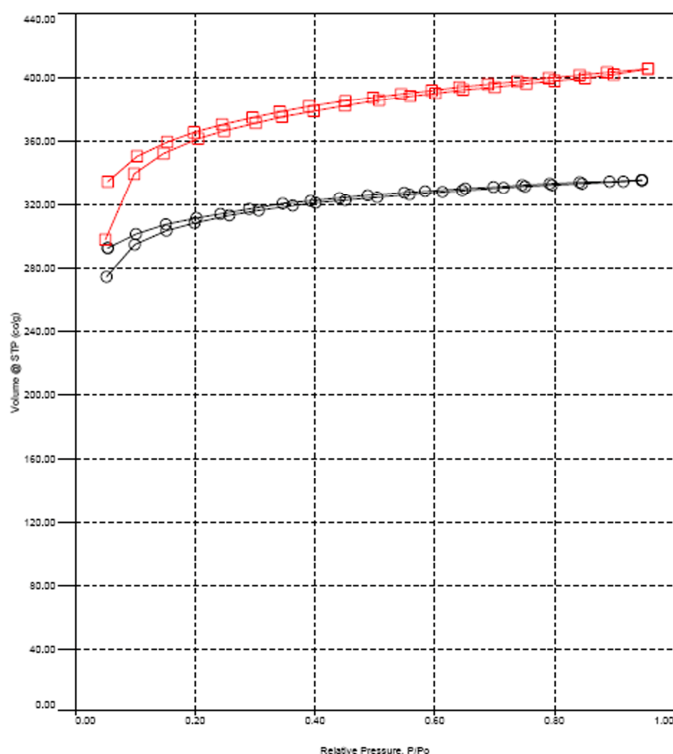
A 3A és 4A zeollal érhető el a legjobb eredmények, mivel ezek pórusméretüknél fogva előszeretettel kötik meg a vizet. Mindkettőt elterjedten használják cseppfolyós propán, halogénezett szénhidrogének, földgáz szárítására. A 3A alkalmasabb olefineket tartalmazó krakkgázok és más olajfinomítói gázáramok szárítására, mert utóbbi pórusaiba a kis szénatomszámú olefinek nem férnek bele, ellentétben a 4A zeollal, amelyet így inkább a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének, benzol, alkoholok szárítására használnak.

A földgázból a 4A zeolit megköti a H_2S -t is. Nagyméretű szerves molekulák szorpciós megkötésére 13X zeolitot alkalmaznak. Itt a pórusok átmérője 0,8 nm.

A 6.8. és 6.9. ábrán zeolitok nitrogén- és vízgőzadszorpciós izotermáit mutatjuk be. A szűkebb pórusméretű zeolit a nitrogént nem, de a kisebb méretű vízmolekulákat adszorbeálja. A vízgőzadszorpciós izoterma alakja jelzi a víz és az oxidfelület közti erős vonzást.



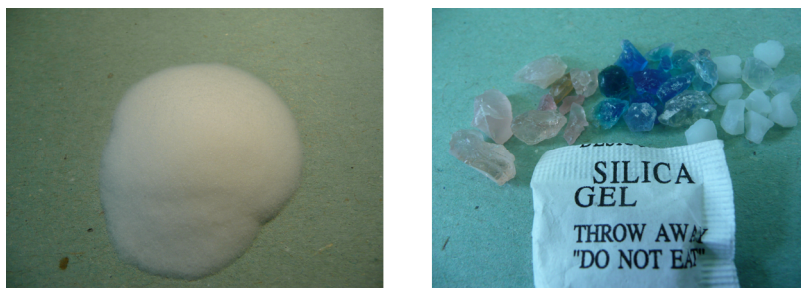
6.8. ábra. Zeolitok nitrogéngőz-adszorpciós izotermája (77 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú nitrogéngőz fajlagos térfogata). O: 4A, □: 13X



6.9. ábra. Zeolitok vízgőzadszorpciós izotermája (293 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú vízgőz fajlagos térfogata). O: 4A, □: X13

Zeolit tartalmú patronokat használnak a hűtőszekrények hűtőfolyadékának, járművek fékrendszerének, légkondicionáló berendezéseknek a zárt cirkulációs körében vagy transzformátorolajoknál az esetlegesen bekerülő víz megkötésére. A zeolit alkalmas a levegő alkotóinak szétválasztására, így nyomásváltó berendezésekben cseppfolyósítható nitrogén és oxigéndús levegő ill. előállítására is. A zeolitok ioncserélő képességét a modern mosóporokban használják ki a víz keménységét okozó Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok megkötésére.

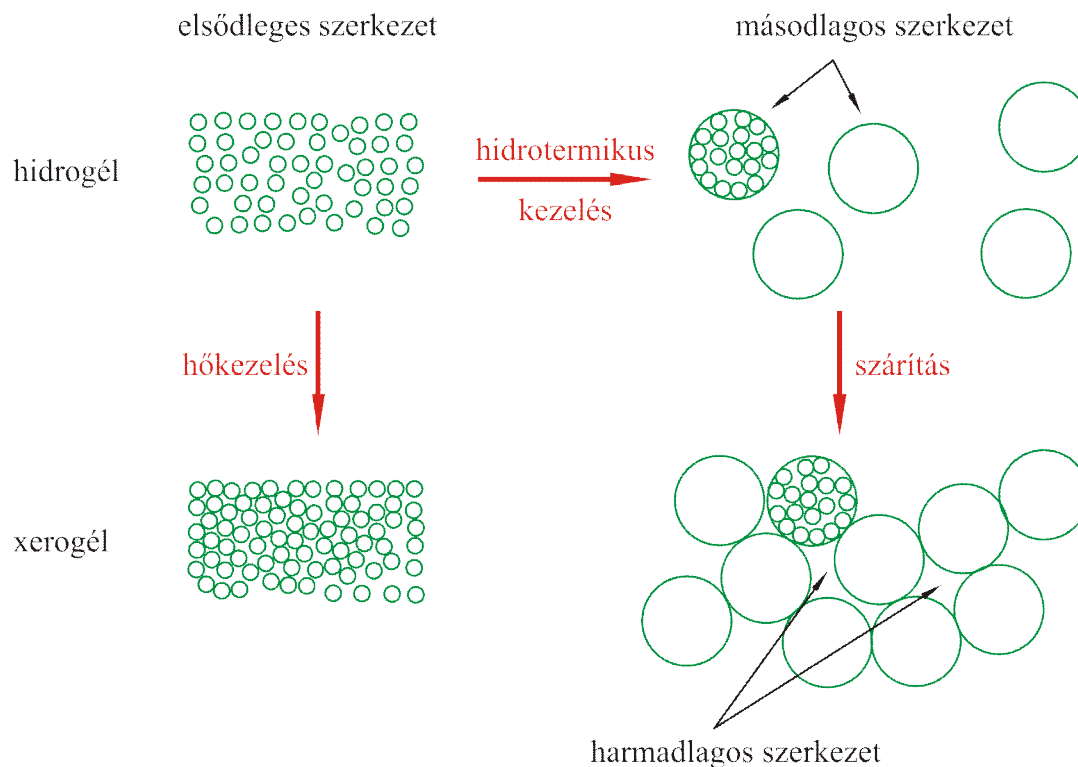
6.3. Szilikagél



6.10. ábra. Különböző megjelenésű szilikagélek
A: porszerű megjelenés, mérettartomány: 0,063–0,2 mm;
B: kobalttal impregnált szemcsés szilikagél (méret: 2,4–7 mm)

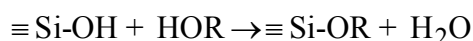
A szilikagél (silica gel) amorf pórusos SiO_2 (6.10. ábra). Fajlagos felülete akár $800 \text{ m}^2/\text{g}$ is lehet. A természetben előforduló ásvány átlagos pórusmérete 2,4 nm. Szintetikus úton is előállítható. Ez leggyakrabban vízközegű szol-gél eljárással történik. A kondenzációs polimerizáció sebessége a pH, a

koncentráció, ill. a hőmérséklet segítségével szabályozható. Ezek a paraméterek határozzák meg a keletkező szintelen szilika-hidrogél szerkezetét (elsődleges szerkezet, tipikus pórustérfogat $2 \text{ cm}^3/\text{g}$). A 6.11. ábra szemlélteti a hidrogél feldolgozását. A szárítás körülményei további lehetőséget nyújtanak a kívánt porozitású szilikagél előállítására. A hőkezelés során $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ -ra csökken a porozitás. A hidrotermikus kezelés során egy másodlagos szerkezet alakul ki, mely a szárítás során kb. $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ pórustérfogatú, kb. 10 nm-es pórusméretű xerogéllé alakul.



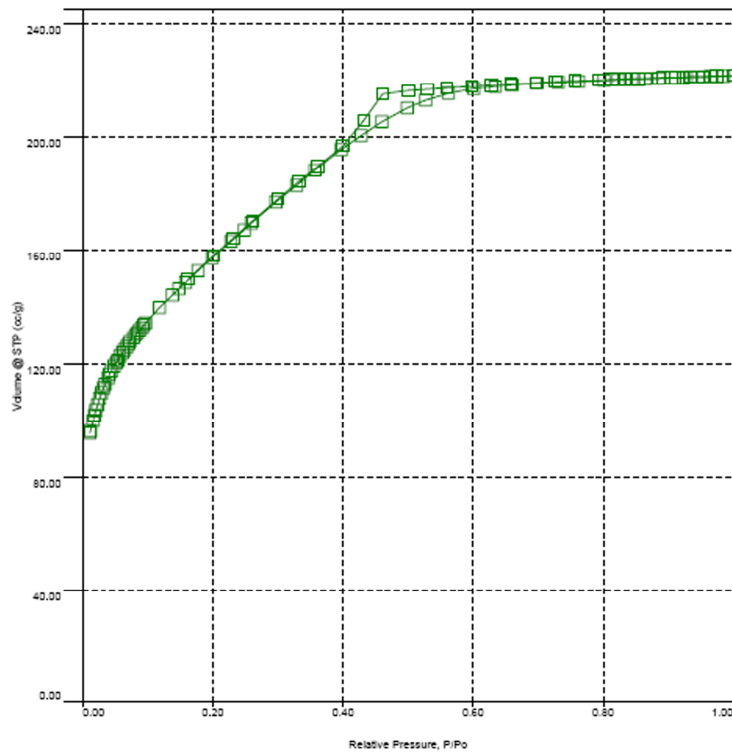
6.11. ábra. Az amorf szilikagél porozitása a szintézis, a szárítás és a hőkezelés paramétereivel szabályozható

Különböző kromatográfias elválasztások szilárd fázisa, melyhez felületének könnyű funkcionálizálhatósága is hozzájárul, pl.

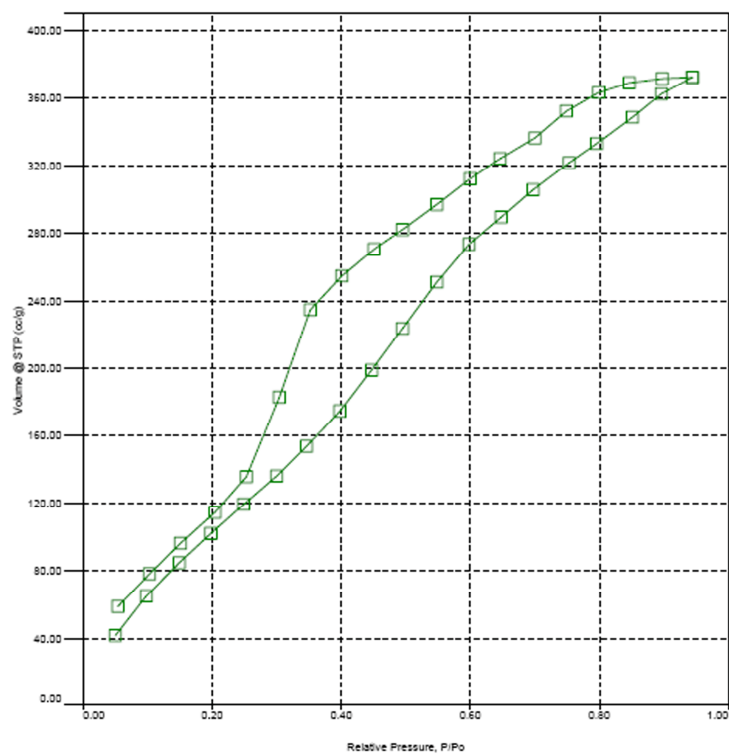


R lehet alkil-, aril- vagy alkilarilcsoport.

Katalizátorként használják krakkolásnál, számos folyamatban katalizátorhordozó. Vízhöz való nagy affinitása miatt legelterjedtebben szárítószerként alkalmazzák nemcsak a csomagolástechnikában (ld. 6.10. B ábra), de pl. raktárhelyiségek relatív páratartalmának stabilizálására is. Gyakran van szükség a vízelvonó képesség vizuális detektálására. Ehhez a szilikagélszemcséket CoCl_2 -dal vagy ammónium-tetrakloro-kobaltáttal $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$ kezelik. A kobaltion vízmentes állapotának intenzív kékje, ill. hidratált állapotának rózsaszínje jelzi a szárítószer állapotát. A regenerálás 290–300 K-en történő melegítéssel történik. Az 6.12. és 6.13. ábrán szilikagél nitrogén-, ill. vízgőz adszorpciós izotermái láthatók.



6.12. ábra. Szilikagél (6.10. B ábra, kobaltmentes minta) nitrogéngáz adszorpciós izotermája (77 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú nitrogéngáz fajlagos térfogata).



6.13. ábra. Szilikagél (6.10. B ábra, kobaltmentes minta) vízgőz adszorpciós izotermája (293 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú vízgőz fajlagos térfogata)

7. FELHASZNÁLT ÉS AJÁNLOTT IRODALMI FORRÁSOK

1. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes: *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer (2006)
2. SJ Gregg, KSW Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press (1982)
3. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing: *Adsorption ny Powders and Porous Solids*. Academic Press (1999)
4. P. W. Atkins: *Fizikai kémia III*. Nemzeti Tankönyvkiadó (2002)
5. Erdey-Grúz Tibor, Schay Géza: *Elméleti fizikai kémia II*. Tankönyvkiadó (1964)
6. G. Somorjay: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Wiley (1994)
7. Schay Géza, Nagy Lajos György: *Elegyadszorpció folyadék/szilárd és folyadék/gőz határfelületen*. A kémia legújabb eredményei 18. kötet, Akadémiai Kiadó (1974)
8. Dékány Imre: *Folyadékadszorpció és immerziós nedvesedés hidrofíli/hidrofób felületeken*. A kémia legújabb eredményei 76. kötet, Akadémiai Kiadó (1993)
9. J. J. Kipling: *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*. Academic Press (1965)
10. D. H. Everett: Reporting Data on Adsorption from Solution at the Solid/Solution Interface. *Pure & Appl. Chem.* 58(7), 967-984 (1986)
11. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger: Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure & Appl. Chem.* 66(8), 1739–1758 (1994)
12. Szabó Zoltán: *Kontakt katalízis*. Budapest (1966)
13. D. J. Shaw: *Bevezetés a kolloid- és felületkémiába* (1986)
14. Jeong-Gil Choi, D. D. Do, H. D. Do: Surface Diffusion of Adsorbed Molecules in Porous Media: Monolayer, Multilayer, and Capillary Condensation Regimes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 4005–4031.
15. E. J. Bottani, J. Tascon (szerk.): *Adsorption By Carbons*. Baker and Taylor (2008)
16. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso: *Activated Carbon*. Elsevier (2006)
17. T. Bandosz (szerk.) *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Academic Press (2006)
18. B. Nagy János, P. Bodart, Hannus István, Kiricsi Imre: *Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials*. DecaGen Ltd. Szeged, Hungary (1998)
19. [C. H. Baerlocher](#), [L. B. McCusker](#), [D. Olson](#): *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier (2007)
20. K. K. Unger: *Porous Silica*. Elsevier (1979)

8. ELLENŐRZŐ KÉRDÉSEK ÉS FELADATOK

Az itt felsorolt kérdések és feladatok szándékosan nem kérdezik vissza tételesen a teljes anyagot, mintaként szolgálnak.

8.1. Ellenőrző kérdések

1. Definiálja a felületi feszültséget, és adja meg egy lehetséges mértékegységét.
2. Definiálja a felületi többlet fogalmát.
3. Mi a különbség az adszorpciós többlet és az adszorbeált mennyiség között?
4. Hasonlítsa össze a fizi- és kemisorpció jelenségét 1) a folyamat sebessége és reverzibilitása szempontjából; 2) az entalpiaváltozás és a hőmérsékletfüggés szempontjából.
5. Mutassa meg, hogy az adszorpció exoterm folyamat.
6. Miben különbözik a gázadszorpció mechanizmusa mikro-, ill. mezo- vagy makropórusos szorbensek esetén?
7. Hogyan lehet meghatározni az izoszter adszorpciós hőt?
8. Mi okozhatja az adszorpciós hiszterézist a kb. 0,42-nál nagyobb relatívnyomás-tartományban?
9. Miért nem lehet gázadszorpciós módszerrel meghatározni a makropórusok méret szerinti eloszlását?
10. Rajzolja fel, milyen alakú gázadszorpciós izotermát vár, ha mikropórusos adszorbense van. Indokolja a választát.
11. Ismertesse a BET-modell levezetésekor alkalmazott feltételeket.
12. Hogyan tudja eldönteni, hogy a BET-modell alkalmas-e gázadszorpciós izotermája modellezésére? Milyen relatívnyomás-tartományban érdemes vizsgálni ezt a viselkedést?
13. Rajzoljon fel egy IV. típusú gázadszorpciós izotermát. Ügyeljen arra, hogy a tengelyeket feliratozza.
14. Izotermája alapján jellemezzen egy adszorbenst. Adja meg, 1) mekkora benne a gázadszorpcióval meghatározható pórusok összes térfogata; 2) Becsülje meg az egymolekulás kapacitást és annak alapján a fajlagos felületet; 3) Az izoterma alakjának osztályozása alapján melyik pórusosztály a legjellemzőbb?
15. Hogyan tudja meghatározni a mikropórusok arányát mikropórusokat is tartalmazó pórusos szorbens esetén?
16. Milyen típusú hígoldat-adszorpciós izotermát vár, és miért, ha a felület kölcsönhatása az oldott anyaggal gyengébb, mint az oldószerrel?
17. Az adszorpciós és aktiválási energia fogalmának felhasználásával magyarázza meg, hogyan függ a felületi mobilitás a hőmérséklettől.
18. Rajzolja fel, hogyan függ a gyakorlatban a felületi megkötődés valószínűsége a borítottságtól?
19. Ismertesse a heterogén katalízis Langmuir–Hinshelwood-féle mechanizmusát.

8.2. Számolási feladatok

1. Mekkora az a legnagyobb pórusméret, amely 100°C -on 60% relatív páratartalomnál már megtelik vízzel? A víz a pórusfalat jól nedvesíti. A víz felületi feszültsége 60 mJ/m^2 , sűrűsége $0,96 \text{ g/cm}^3$.
2. Mekkora az a legnagyobb pórusméret, amely 77 K -en 0,7 relatív nyomásnál már megtelik nitrogénnel? A nitrogén a minta pórusainak falát jól nedvesíti. Felületi feszültsége a kísérlet hőmérsékletén $8,85 \text{ mJ/m}^2$, a cseppfolyós nitrogén sűrűsége $0,81 \text{ g/cm}^3$.
3. A nitrogéngáz adszorpcióját szeretnénk meghatározni. A 20 cm^3 térfogatú mérőcellába $0,2000 \text{ g}$ szilikagélt mértünk. A 77 K -re termosztált mérőcellába ezután annyi nitrogént engedünk, hogy a kezdeti nyomás 10^{-5} bar legyen. Ezután a nyomás folyamatos csökkenését tapasztaljuk, végül az egyensúly 10^{-6} bar -nál áll be. Becsülje meg az 1 g szilikagél által megkötött ún. fajlagosan adszorbeált nitrogéngáz mennyiségét.
4. Mekkora a fajlagos felülete annak az aktív szénnek, ha 1 g -jának egymolekulás borításához 442 cm^3 normál állapotú nitrogéngáz szükséges? Egy nitrogénmolekula helyigénye $0,162 \text{ nm}^2$.
5. Egy szilárd katalizátoron toluol(1)–etanol(2) eleggyel IV. típusú többletizotermát határoz meg. A $0,3 \leq x_1 \leq 0,8$ tartományban fellépő egyenes szakasz egyenlete $y = -3,4x + 2,4$ [a konstansok mértékegysége mmol/g]. Milyen összetételű „közegben” játszódik le a katalizátor felületén a reakció, ha a katalizátor fölött lévő folyadék móltörtje (x_1) a reakció során $0,4$?
6. Egy szilárd katalizátoron toluol(1)–etanol(2) eleggyel II. típusú többletizotermát határoz meg. Ennek egyenes szakasza $x_1 = 0,3$ -nál kezdődik, és egyenlete $y = -3x + 3$ [a konstansok mértékegysége mmol/g]. Milyen összetételű „közegben” játszódik le a katalizátor felületén a reakció, ha a katalizátort tartalmazó elegy móltörtje $0,5$?
7. A szerves anyagok tökéletlen égésekor (ipar, közlekedés) keletkező policiklikus aromás szénhidrogének (PAH-ok) közül számos vegyület a legerősebb rákkeltő (karcinogén) anyagok közé tartozik. A PAH-ok a levegőbe, vízbe, illetve a talajba jutnak, s a szennyezett területeken természetett növények és a víz közvetítésével (pl. halak, ivóvíz) bekerülhetnek az élelmiszerekbe és egyéb feldolgozott termékekbe (adalékanyagok) is. A legegyszerűbb PAH-molekulák közé tartozik az antracén. Hány μmol antracén kötődik meg annak a talajmintának 1 g -ján, melyből $0,5 \text{ g}$ -ot 20 ml $1,30 \text{ mg/l}$ vizes antracénoldattal szobahőmérsékleten 24 órát rázatva $1,00 \text{ mg/l}$ egyensúlyi koncentrációt mértünk?
8. A benzo(a)pirén ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) a kipufogógázokkal, fosszilis tüzelőanyagok tökéletlen égése során kerül a levegőbe, de kimutatható a grillezett ételekben is. Hány g benzopirént képes megkötni az a szűrőberendezés, amely 500 g aktív szenet tartalmaz? A benzopirén egy molekulájának helyigénye $0,65 \text{ nm}^2$ és a szén fajlagos felülete $1200 \text{ m}^2/\text{g}$. A benzopirén számára a szén felületének 50%-a hozzáférhető. Feltételezzük, hogy a szorpció egyrétegű.

ÁBRÁK, ANIMÁCIÓK, TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE

Ábrák

<u>1.1. ábra. A határfelületi rétegben lévő molekulákra ható erők eredője nem zérus. Vastag nyíl: azonos molekulák közötti kölcsönhatások, vékony nyíl: a szomszédos fázis molekuláival létesíthető kölcsönhatások</u>	6
<u>1.2. ábra. A tulajdonságok változása a határfelületi rétegben</u>	7
<u>1.3. ábra. Példák geometriai és kémiai aktív helyekre</u>	8
<u>1.4. ábra. Különböző energiaeloszlású felületek. kT a fluid molekulák kinetikus energiáját jelöli</u>	8
<u>2.1. ábra. Szennyezőanyag egyenletes (üres körök) eloszlása egy szemcsében, ill. annak feldúsulása a szemcsehatáron</u>	9
<u>2.2. ábra. Különböző fizikai-kémiai folyamatokhoz tartozó energiaszintek B atommal szennyezett A anyagban</u>	9
<u>2.3. ábra. Az adszorpció alapfogalmai: adszorpció, deszorpció, adszorbens, adszorbátum, adszorptívum</u>	10
<u>2.4. ábra. Az S/G határfelületen kialakuló koncentráció profil; t az adszorbeált réteg vastagsága. Az A+B terület a határfelületi rétegben adszorbeált mennyiség, az A terület a felületi többlet, C a gáz mennyisége a fluid tömbfázisban</u>	10
<u>2.5. ábra. A felületi és tömbfázisbeli molekulák arányának d részecskeátmérő-függése (szilikagél, SiO_2, a móltérfogat, $V_m \approx 30 \text{ cm}^3/\text{mol}$)</u>	12
<u>2.6. ábra. Pórusok</u>	13
<u>2.7. ábra. A felülethez közelítő részecske potenciális energiájának távolságfüggése</u>	14
<u>3.1. ábra. Az adszorpció leírására szolgáló függvények</u>	17
<u>3.2. ábra. Az adszorpciós potenciál változása párhuzamos falú rész alakú pórusokban. Φ, ill. Φ^* az adszorpciós potenciál a rész alakú pórusban, ill. szabad felületen (w a pórus szélessége, d a molekulaátmérő)</u>	17
<u>3.3. ábra. A statikus volumetrikus mérés elve</u>	19
<u>3.4. ábra. Statikus gravimetrikus adszorpciós berendezés. A tömegnövekedés hatására a rugó megnyúlik, ami kis tömegváltozások nagy érzékenységgű nyomon követését teszi lehetővé</u>	20
<u>3.5. ábra. A nyomásprofil változása az egyes adszorpciós lépések során</u>	21
<u>3.6. ábra. Dinamikus adszorpciós berendezés</u>	21
<u>3.7. ábra. Dinamikus mérés válaszjele. 1: kalibrációs csúcs, 2: kontrakció (áthelyezés a cseppfolyós N_2-be), 3: adszorpciós csúcs, 4: áthelyezés vízbe, 5: deszorpciós csúcs</u>	22
<u>3.8. ábra. Az IUPAC szerinti gázadszorpciós izoterma osztályozás. A fajlagosan adszorbeált gáz-mennyiséget mól-, tömeg-, ill. gáztérfogatként is megadhatjuk. Ez utóbbi esetben a nyomást és a hőmérsékletet is rögzítenünk kell</u>	22
<u>3.9. ábra. Az egyensúlyi állandó hatása a Langmuir-izoterma alakjára</u>	24
<u>3.10. ábra. Linearizált Langmuir-értékelés</u>	25
<u>3.11. ábra. A többmolekulás adszorbeált réteg kialakulása és modellezése. θ_i az egyes rétegek borítottsága</u>	25

<u>3.12. ábra. A C paraméter hatása a (32) BET-egyenlet alakjára. $C > 2 \rightarrow$ II. típus $0 < C < 2 \rightarrow$ III. típus.....</u>	<u>26</u>
<u>3.13. ábra. A linearizált BET-ábrázolás</u>	<u>27</u>
<u>3.14. ábra. Linearizált DR-ábrázolás: $\ln W - \ln^2(p_0/p)$</u>	<u>28</u>
<u>3.15. ábra. Többretegű adszorpció Monte Carlo szimulációja</u>	<u>28</u>
<u>3.16. ábra. Az izosztér adszorpció hő változása az adszorbeált mennyiség növekedésével (vízgőz adszorpciója magnetiten, 20–30 °C intervallumban)</u>	<u>30</u>
<u>3.17. ábra. Tipikus t-ábrázolások.....</u>	<u>32</u>
<u>3.18. ábra. A IUPAC szerinti hiszterézishurok-osztályozás</u>	<u>34</u>
<u>3.19. ábra. Jellegzetes pórusalakok.....</u>	<u>36</u>
<u>3.20. ábra. Pórusméret-meghatározásra alkalmas módszerek</u>	<u>36</u>
<u>4.1. ábra. Az S/L határfelületen kialakuló koncentrációprofil; t az adszorbeált réteg vastagsága. Az (A+B) terület a jobban adszorbeálódó komponensnek a határfelületi rétegben adszorbeált mennyisége, az A terület a felületi többlet, C és c_i (vagy x_i) a preferáltan adszorbeálódó vagy i-edik komponens mennyisége, ill. koncentrációja a folyadék tömbfázisban c_i (vagy x_i)</u>	<u>39</u>
<u>4.2. ábra. Adszorpció korlátlanul elegyedő kétkomponensű folyadékból. Sematikus ábra. N_i a folyadékfázis komponenseinek mennyisége mólokban, x_i azok móltörtje. A 0 alsó index a kiindulási állapotot, az s felső index a kialakuló határfelület mennyiségeit különbözteti meg, m a szilárd fázis tömege.....</u>	<u>40</u>
<u>4.3. ábra. Elegyadszorpció többletizoterma-alakok.....</u>	<u>41</u>
<u>4.4. ábra. Korlátlanul elegyedő folyadékelegyek adszorpció izotermáinak osztályozása Schay és Nagy szerint. Felső sor: többletizotermák, alsó sor: egyedi izotermák</u>	<u>41</u>
<u>4.5. ábra. Lineáris szakasszal rendelkező izotermák Schay és Nagy által javasolt analízise</u>	<u>42</u>
<u>4.6. ábra. Adszorpció izotermák alkohol(1)–benzol(2) elegyekből, a) etanol–benzol aktív szénen; b) A: metanol–benzol, B: etanol–benzol, C: n-propanol–benzol, D: i-propanol–benzol paligorszkiton</u>	<u>43</u>
<u>4.7. ábra. Hígoldat adszorpció izotermák típusai</u>	<u>44</u>
<u>4.8. ábra. Hangvasav (A), ecetsav (B), propionsav (C) és vajsav (D) adszorpciója vízből aktív szénen (a) és toluolból szilikagélen (b)</u>	<u>44</u>
<u>4.9. ábra. A metilénkék molekula méretei</u>	<u>46</u>
<u>5.1. ábra. A diffúziós együttható az anyagi tulajdonságokon túl függ a borítottságtól és a hőmérséklettől is. A: argon szilikagélen, 89 K; B: argon szilikagélen, 77 K; C: N_2 amorf szén (Spheron) felületén, 77 K</u>	<u>48</u>
<u>5.2. ábra. A gázmolekulák a mezopórusokban Knudsen-diffúzióval mozognak.....</u>	<u>48</u>
<u>5.3. ábra. Tágabb pórusokban a molekuláris vagy Fick-féle diffúzió a tipikus.....</u>	<u>48</u>
<u>5.4. ábra. A megkötődési valószínűség változása a felületi borítottsággal. $T =$ áll.</u>	<u>49</u>
<u>5.5. ábra. Molekuláris kemisorpció (a) és a potenciálgörbéjük (b).....</u>	<u>50</u>
<u>5.6. ábra. Disszociatív kemisorpció (a) és a potenciálgörbék (b).....</u>	<u>51</u>
<u>6.1. ábra. A nyersanyag tulajdonságai determinálják az aktív szén pórusszerkezetét.....</u>	<u>55</u>
<u>6.2. ábra. Az aktív szén pórusszerkezetét a prekursorból kialakuló grafénsíkhöz hasonló lemezek alakítják ki.....</u>	<u>56</u>
<u>6.3. ábra. Kereskedelmi aktív szének megjelenési formái A: porszén, B: darabos szén, C: granulált szén, átmérő: 1mm, D: granulált szén, átmérő: 3mm, E: gyöngvszén</u>	<u>56</u>

<u>6.4. ábra. Levegő- (piros négyzet), ill. víztisztítás (fekete kör) céljára előállított aktív szenek nitrogéngőz-adszorpciós izotermája (77 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú nitrogéngőz fajlagos térfogata).....</u>	<u>57</u>
<u>6.5. ábra. A levegőtisztításra szolgáló aktív szén (6.4. ábra) vízgőzadszorpciós izotermája (293 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú vízgőz fajlagos térfogata)</u>	<u>57</u>
<u>6.6. ábra. Természetes (A) és szintetikus (B) zeolit.....</u>	<u>58</u>
<u>6.7. ábra. A típusú zeolit</u>	<u>58</u>
<u>6.8. ábra. Zeolitok nitrogéngőz-adszorpciós izotermája (77 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú nitrogéngőz fajlagos térfogata). O: 4A, □: X13.....</u>	<u>59</u>
<u>6.9. ábra. Zeolitok vízgőzadszorpciós izotermája (293 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú vízgőz fajlagos térfogata). O: 4A, □: X13</u>	<u>60</u>
<u>6.10. ábra. Különböző megjelenésű szilikagél A: porszerű megjelenés, mérettartomány: 0,063–0,2 mm; B: kobalttal impregnált szemcsés szilikagél (méret: 2,4–7 mm).....</u>	<u>60</u>
<u>6.11. ábra. Az amorf szilikagél porozitása a szintézis, a szárítás és a hőkezelés paramétereivel szabályozható</u>	<u>61</u>
<u>6.12. ábra. Szilikagél (6.10. B ábra, kobaltmentes minta) nitrogéngőz adszorpciós izotermája (77 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú nitrogéngőz fajlagos térfogata).....</u>	<u>62</u>
<u>6.13. ábra. Szilikagél (6.10. B ábra, kobaltmentes minta) vízgőz adszorpciós izotermája (293 K) a mérőkészülék szoftverjének ábrázolásában (vízszintes tengely: relatív nyomás, függőleges tengely: adszorbeált normál állapotú vízgőz fajlagos térfogata)</u>	<u>62</u>

Animációk

<u>3.1. animáció. A N₂ adszorpciójának mechanizmusa és a különböző méretűporosok telítettsége az adszorpció előrehaladtával.....</u>	<u>18</u>
<u>3.2. animáció. A felületen megkötött szennyezőket fűtéssel és vákuumozással távolítjuk el</u>	<u>18</u>
<u>3.3. animáció. Az adszorpció és a deszorpció mechanizmusa eltérő.....</u>	<u>34</u>
<u>5.1. animáció. A Langmuir–Hinshelwood-mechanizmus.....</u>	<u>52</u>
<u>5.2. animáció. Az Eley–Rideal-mechanizmus.....</u>	<u>54</u>
<u>6.1. animáció. Molekulaszűrő hatás</u>	<u>59</u>

Táblázatok

<u>1.1. táblázat. A felületi feszültség és a tömbfázison belüli kölcsönhatások kapcsolata</u>	<u>6</u>
<u>2.1. táblázat. A fizi- és kemisorpció tipikus sajátosságai</u>	<u>15</u>
<u>3.1. táblázat. Izotermamodell-egyenletek.....</u>	<u>29</u>
<u>3.2. táblázat. Néhány gázmolekula felületigénye.....</u>	<u>31</u>
<u>3.3. táblázat. Néhány anyag tipikus fajlagos felülete.....</u>	<u>31</u>
<u>4.1. táblázat. Néhány folyadékmolekula moláris felületigénye</u>	<u>42</u>
<u>4.2. táblázat. Gyakran alkalmazott hígoldat-adszorpciós modellek egyenletei.....</u>	<u>45</u>

<u>5.1. táblázat. Argon adszorpció hője grafit és KCl felület különböző helyein.....</u>	<u>47</u>
<u>5.2. táblázat. Pórusokban mozgó gázmolekulák diffúziós együtthatóinak nagyságrendje (293 K, 105 Pa)....</u>	<u>48</u>
<u>5.3. táblázat. Gázok s_0 megkötődési valószínűsége tiszta felületeken, szobahőmérsékleten</u>	<u>49</u>
<u>5.4. táblázat. Néhány iparilag fontos heterogén katalitikus folyamat</u>	<u>51</u>
<u>5.5. táblázat. Langmuir–Hinshelwood-mechanizmussal végbemenő reakciók</u>	<u>53</u>
<u>5.6. táblázat. Eley–Rideal-mechanizmussal végbemenő reakciók.....</u>	<u>54</u>