

SZILÁRD HATÁRFELÜLET

8

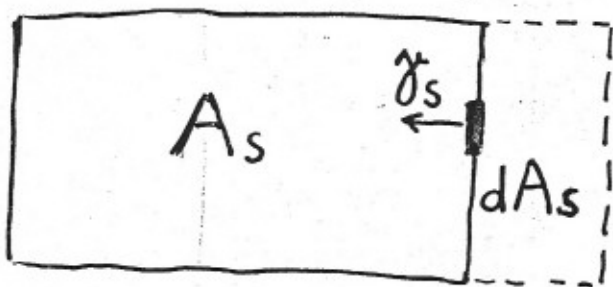
S/G határreteg



A felület egyensúlyi rendezettsége nem tud kialakulni.

Gazdoldalon 1-néhány szilárd oldalon 1-többször molekula!

Jellemzős 2 egymástól eltérő mennyiséggel!



γ_s (felületi feszültség)
 $g_s^{\bar{}}$ (egységnyi felületre vonatkoztatott szabad-entalpia többlet)

$$d(g_s^{\bar{}} \cdot A_s) = \gamma_s \cdot dA_s$$

$$\frac{d(g_s^{\bar{}} \cdot A_s)}{dA_s} = g_s^{\bar{}} + A_s \frac{dg_s^{\bar{}}}{dA_s} = \gamma_s$$

$$\boxed{\gamma_s = g_s^{\bar{}} \quad \text{ha} \quad \frac{dg_s^{\bar{}}}{dA_s} = 0}$$

Ez akkor áll fenn, ha a felület minősége a felület növelése során változatlan marad.

Lehetetlen!

$$\gamma_s \neq g_s^{\bar{}}$$

Adszorpció bef. tényezőkh:

- adszorbens és adszorbátum anyagi minőségé, beleértve a geometriai és elosztási jellemzőket is
- hőmérséklet
- nyomás

Az adszorpció állapotegyenletei

Kísérleti meghatározás: - adsz. - izoterma !
- -"- - izobár
- -"- - izosztóra

BRUNAUER, DEMING, TELLER

[5] izoterma típus

T_{kr} fölött az izoterma mindig Langmuir típusú.

I. típus

T_{kr} fölötti hőmérsékleten illetve kemisorpció esetén, vagy igen finom pórusos anyagok esetén

II. típus

Sima felületű adszorbensek vagy pórusos anyagok esetén

IV. típus

Pórusos szerkezetű adszorbensek esetén

III. és V. típus

Ritka, növekvő meredekséggel indul. (Gyenge adsz. erő hatna az első) határretegben.

Ads. izosztók:

A folyadékok tenziógörbéire emlíkeztetnek.


$$\frac{d \ln p}{dT} = - \frac{Q_{st}}{RT} \quad Q_{st} \text{ (izosztérikus adsz. h.)}$$

$\ln p - 1/T$ egyenesek iránytangenséből számítható

g_s kimutatása, becslése

- kis méretű kristályok olvadáshője, oldáshője, reakcióhője
- örleési energia
- kristályos anyagok hasítása (400-200 mJ/m² alkáli-halogeni deknél)
- kontaktszög mérés
- pormetallurgia, sinterezés

Gázadszorpció szilárd felületen



$$n_i^G = \int_0^{V^s} (c_i - c_i^g) dV$$

$$n_i^G = \int_0^{V^s} (c_i - c_i^g) dV$$

$$n_i^G = \int_0^{V^s} c_i dV = n_i^s$$

$$K = \frac{n_i^G}{m} \approx \frac{n_i^s}{m}$$

Fajlagos adszorpció

Mérése: - Mériük az adsz. okozta nyomáscsökkenést.
 - Mériük " " " " súlygyarapodást.

Adszorpció fajtái: - kemisorpció
 - fizisorpció (dinamikus egyensúly)

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{Q_m a}{RT}}$$

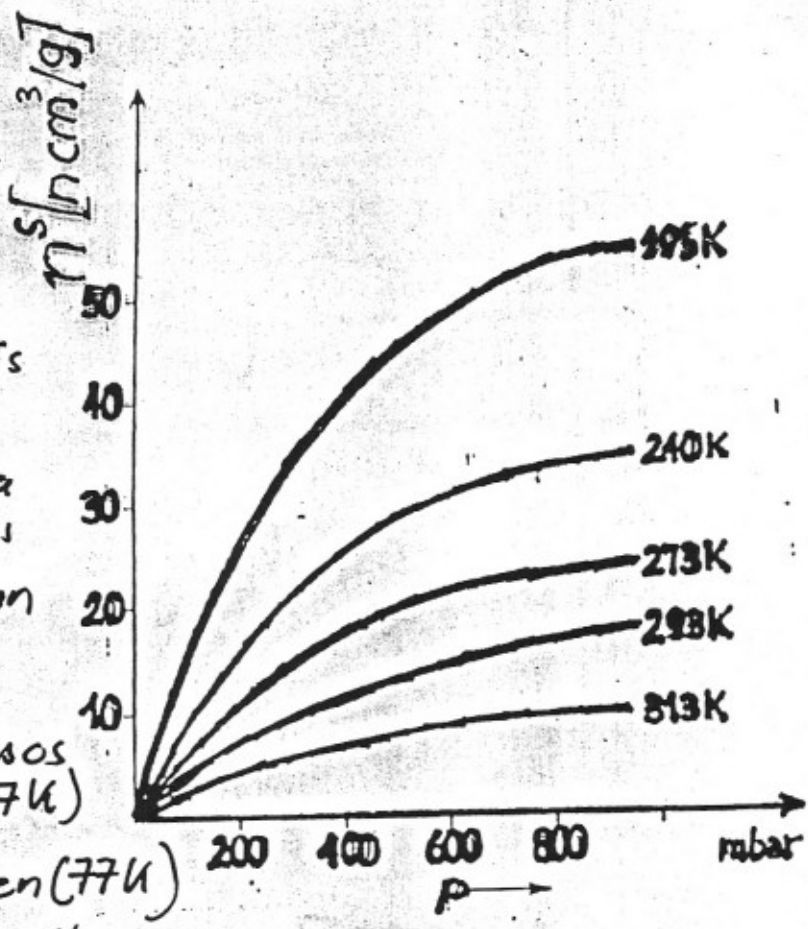
τ (tartózkodási idő a felületen)

τ_0 (kb. 10^{-13} s; ennyi időt tölt a felületen a rugalmasan visszapattandó molekula)

Fiziszorpció

fajtái:

- monomolekuláris
- több rétegű
- kondenzáció a pórusokban és kapillárisokban

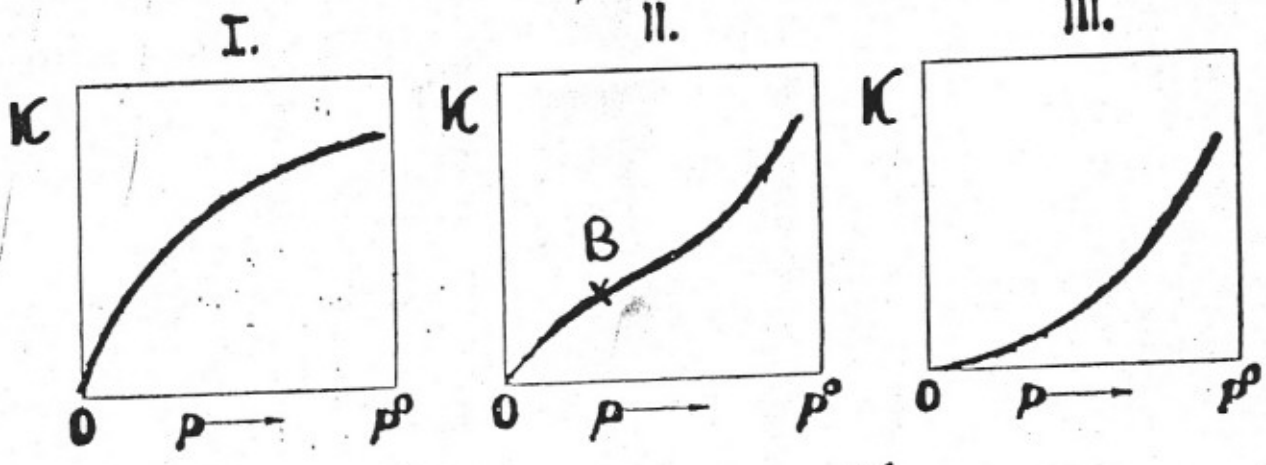


I. N₂ mikropórusos szénen (77K)

II. N₂ szilikagélen (77K)

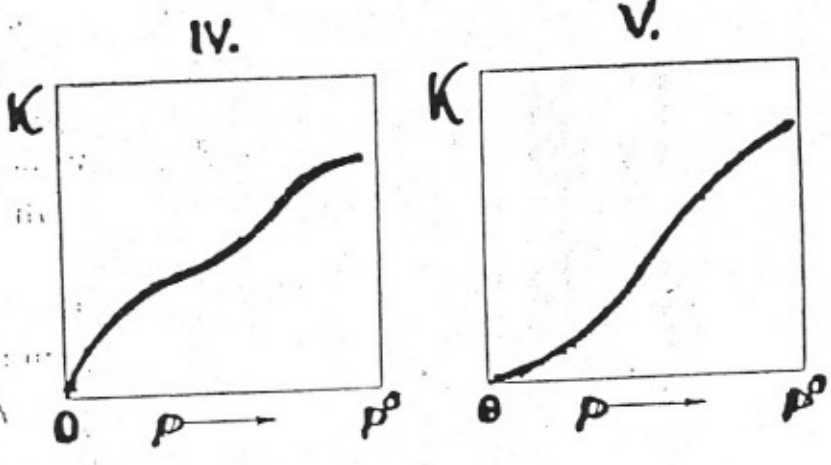
III. Bróm szilikagélen

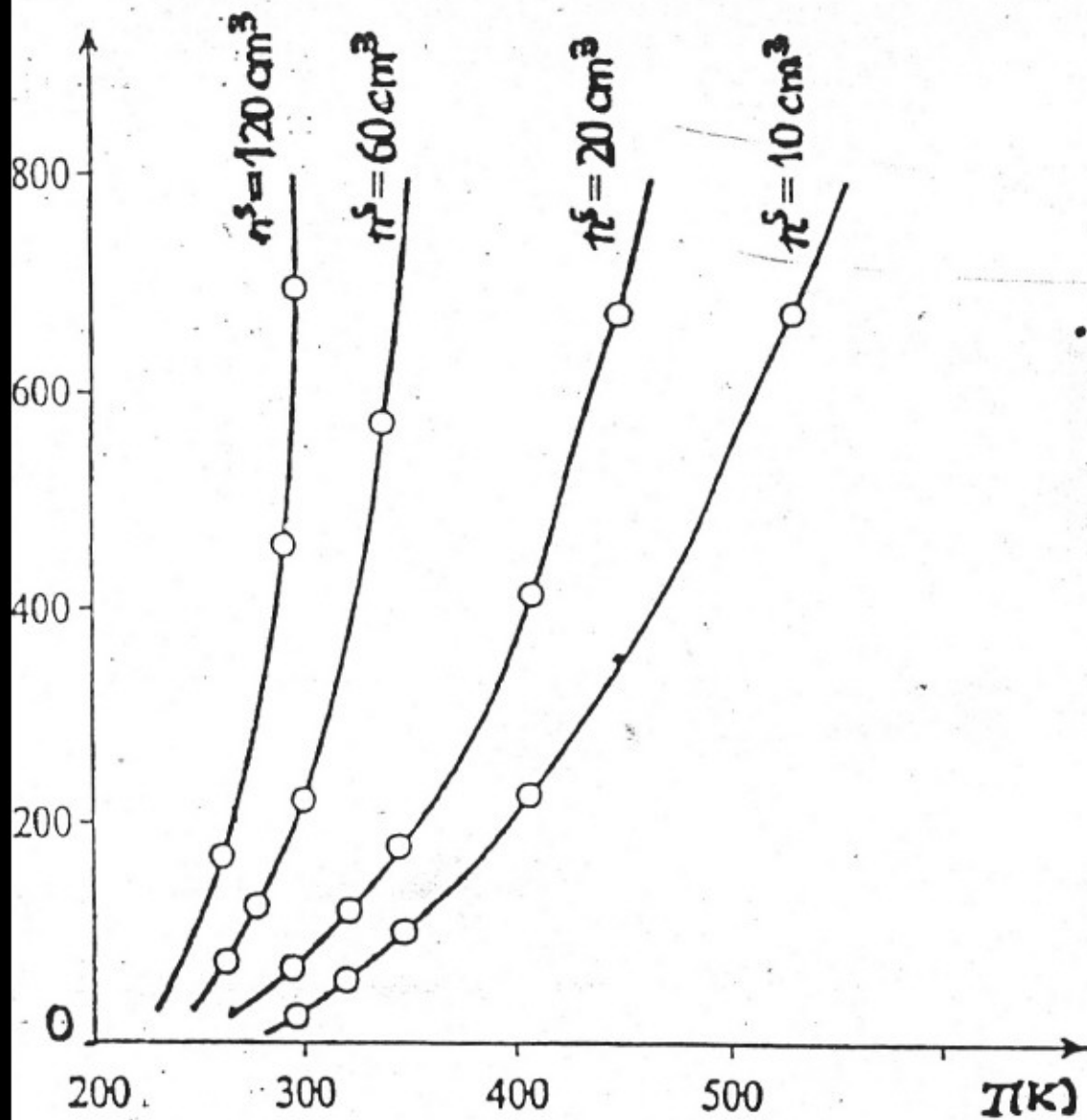
A szén-monoxid adszorpció izotermái aktív szénen



V. Vízgőz szénen

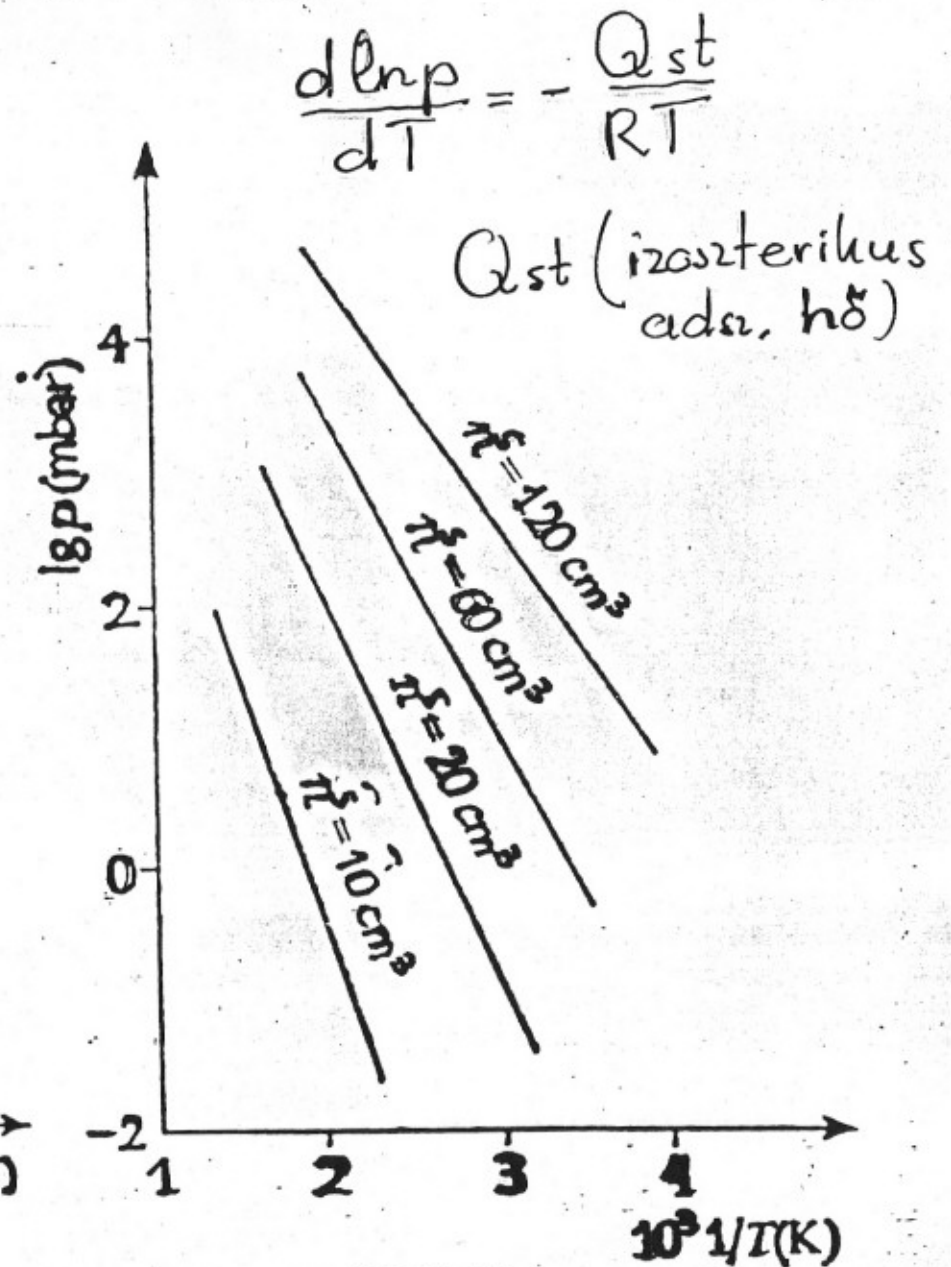
IV. Benzol vas(III) oxidgélen





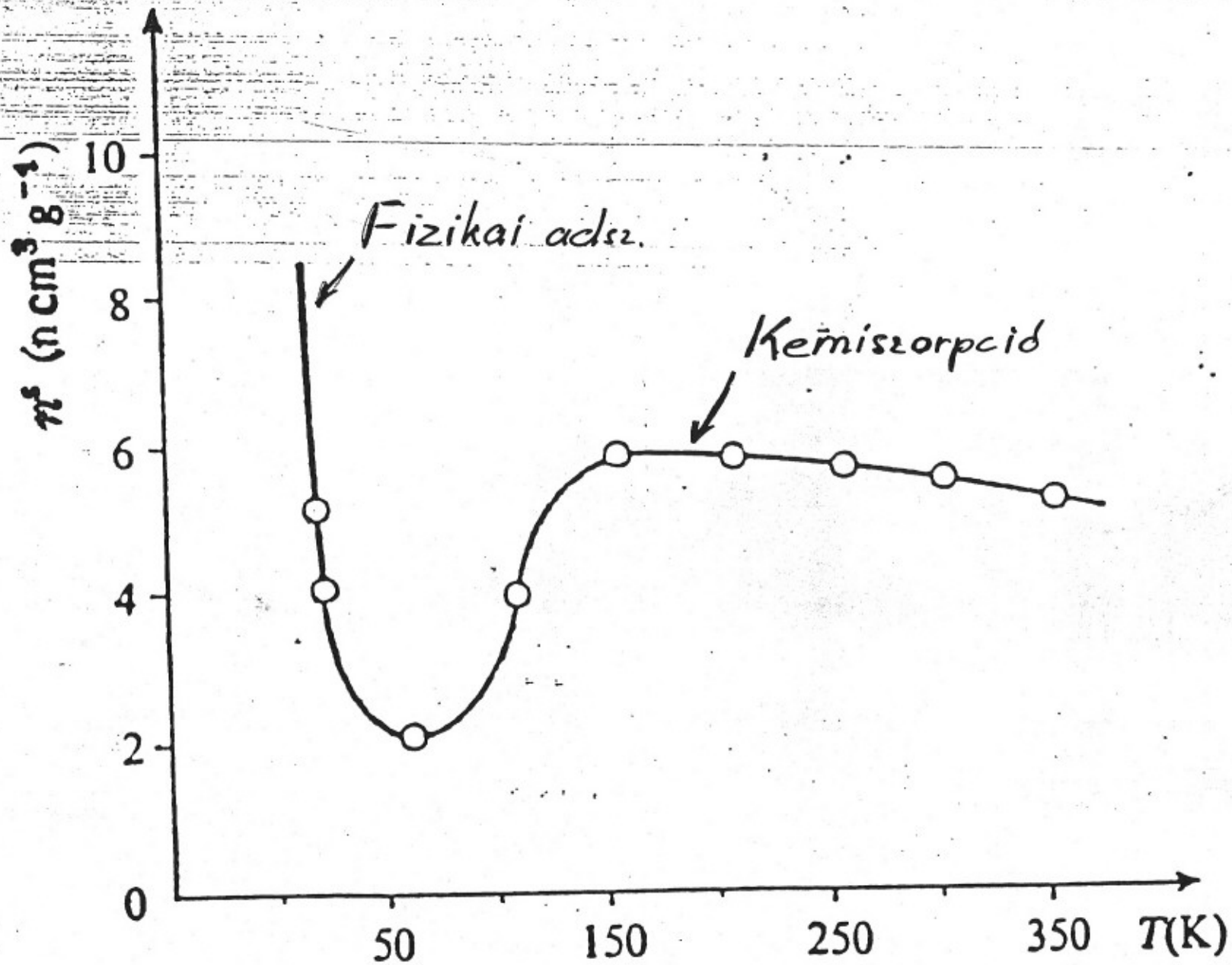
III. 6. ábra

A szén-dioxid adszorpciós izosztériái aktív szénen



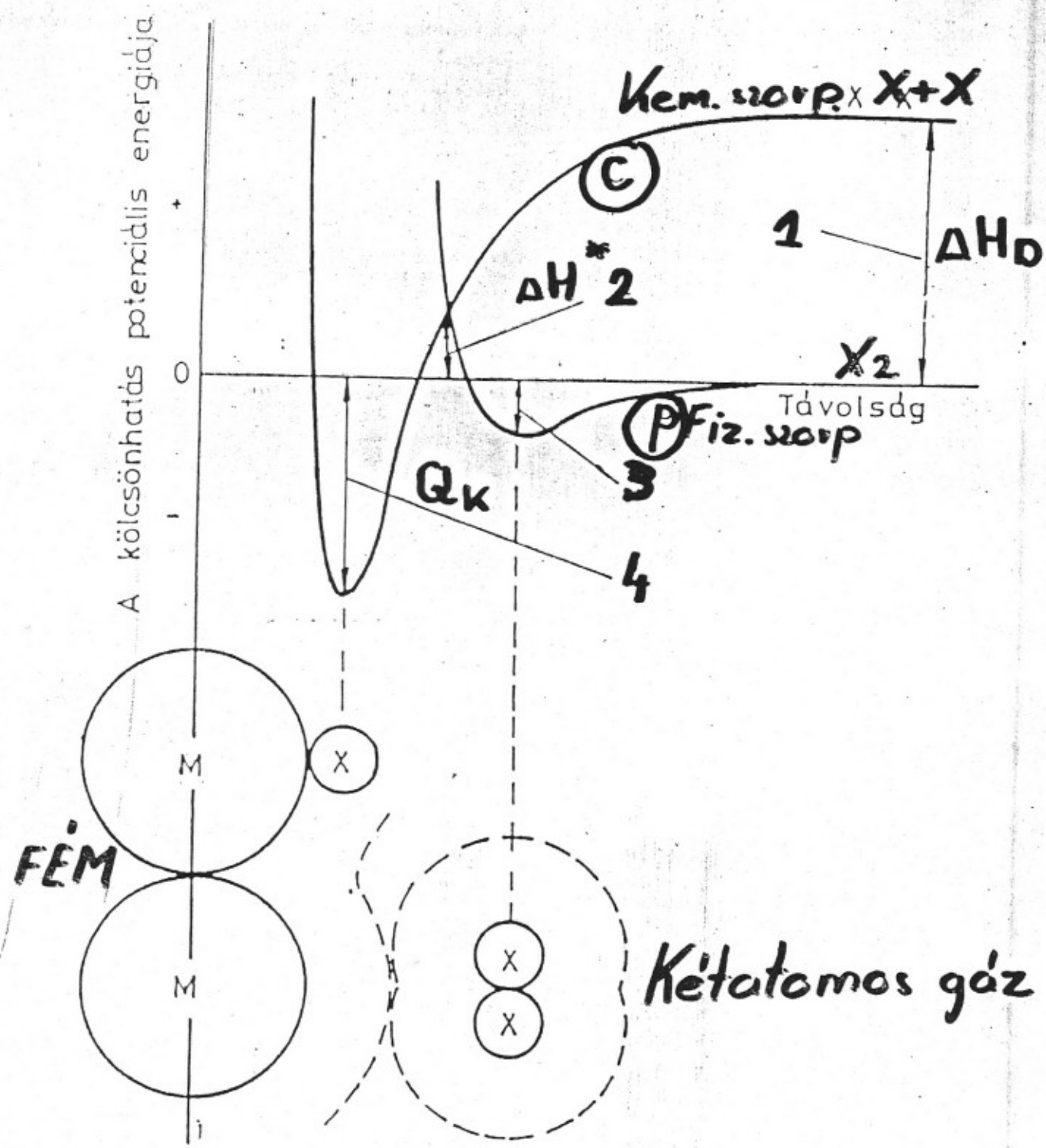
III. 7. ábra

A szén-dioxid adszorpciós izosztériái aktív szénen, $\lg p - 1/T$ ábrázolás



III. 8. ábra

A hidrogén adszorpciós izobárja nikkelfelületén 200 mbar nyomáson



1. Dissz. energia
2. Aktiválási energia (kemisorpció)
3. Adsorpciós hő (fizikai)
4. Kemisorpciós hő

Adszt. izotermaegyenletek

I. típus Freundlich

$$K = k p^{1/n} \quad n > 1$$

k és n az adszorberens adszorbtívum párra jellemző állandók, amelyek függenek T -től.

$$\ln K = \ln k + \frac{1}{n} \ln p$$

k és n meghatározható

Közepes szakaszra (közepes borítottság) használható.
Kerületi szakaszra (Henry-féle tartomány)

$$K = \text{konst.} \cdot p$$

Langmuir Kinetikus levezetés!

Feltételezi, hogy

- adszorpció csak aktív centrumokon történik,
- az aktív centrumok azonos energidűjűek,
- az adszorbedett molekulák között nincs kölcsönhatás

$$K = \frac{n_i^a}{m} \approx \frac{n_i^s}{m}$$

fajlagos adsz.

$$Q(\text{borítottság}) = \frac{K}{K_m}$$

K_m (monomolekuláris rétegben teljes bor.)

$$U_{\text{adsz.}} = k_1 p (1 - Q)$$

$$U_{\text{desz.}} = k_2 Q$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Q}{p(1-Q)} = b$$

$$Q = \frac{b p}{1 + b p}$$

$$K = K_m \frac{P}{1 + P}$$

BET-egyenlet

Langmuir-féle izoterma problémái:

- az adsz. energia függ a borítottságtól
- polimolekuláris rétegek alakulhatnak ki

$$K = \frac{C K_m p_r}{(1-p_r) [1+(C-1)p_r]}$$

$$e^{\frac{[aH]}{RT}}$$

$$\left[\frac{p_r}{K(1-p_r)} = \frac{1}{K_m C} + \frac{C-1}{K_m C} p_r \right]$$

K_m meghatározható; ψ_m (adszorptívum moláris felület-egysége) ismeretében a_s (adszorptívum fajlagos felülete) számolható.

$$a_s = K_m \cdot \psi_m$$

Az adsz. modellek mindig egyszerűsítettek.

Veszélyek!!

Kiterjedt kiegészítő vizsgálatokra van szükség.

- pórusosság
- póruseloszlás
- felületi morfológiája
- adszorptívum tulajdonságai

Pórusok: $d > 50 \text{ nm}$ makropórus
 $2 < d < 50 \text{ nm}$ mezopórus
 $d < 2 \text{ nm}$ mikropórus

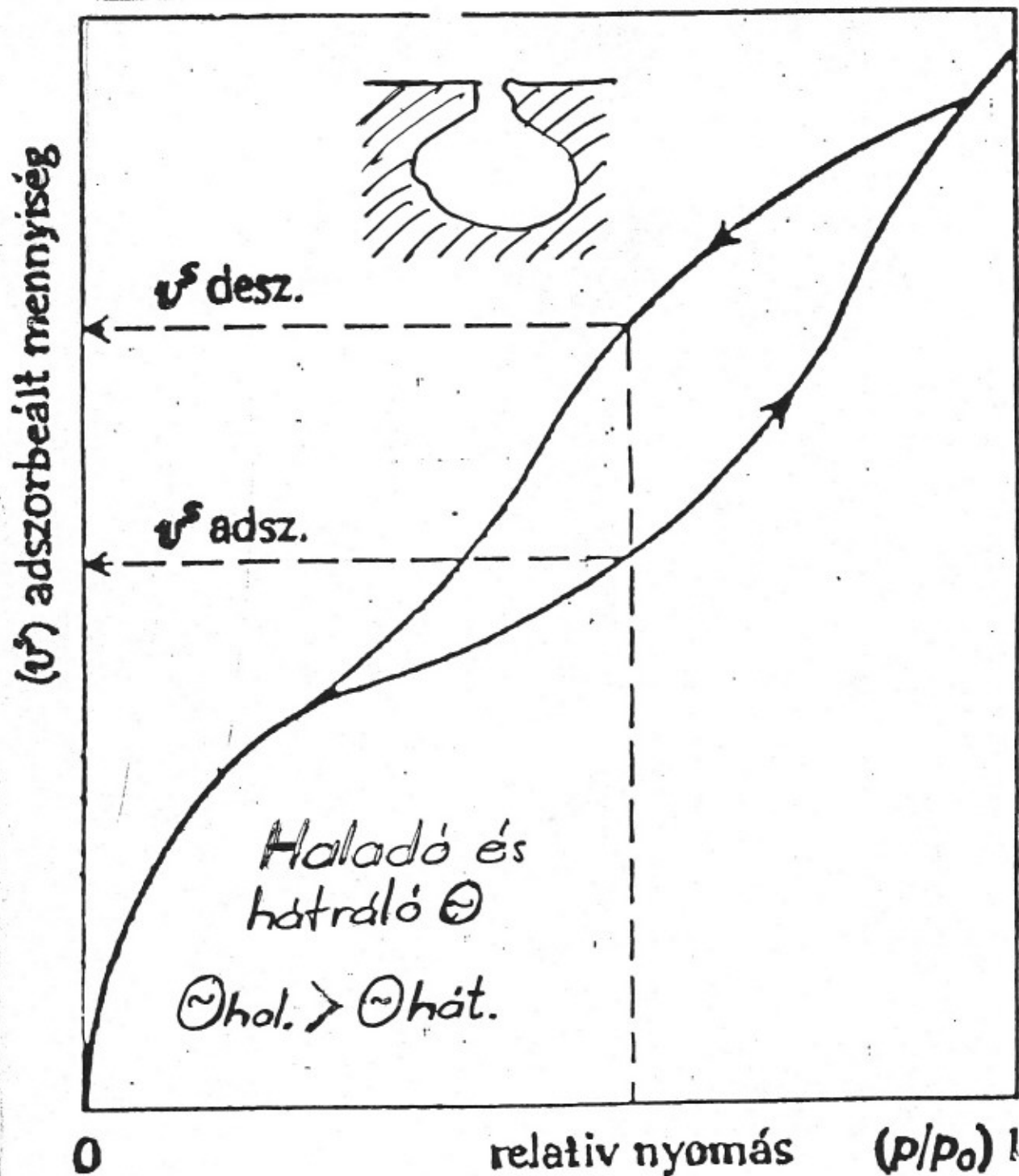
S/G felhasználása:

- gázkromatográfia
- anyagok kinyerése
- szennyezés eltávolítása

- Kontakt katalízis
- adsz. minősítése
- stb.

ADSZ. HISZTEREZIS KAPILLÁRISKONDENZÁCIÓ

$$\ln \frac{p'}{p^*} = - \frac{2\gamma V_{mf}}{\tau RT} \quad \text{Kelvin}$$

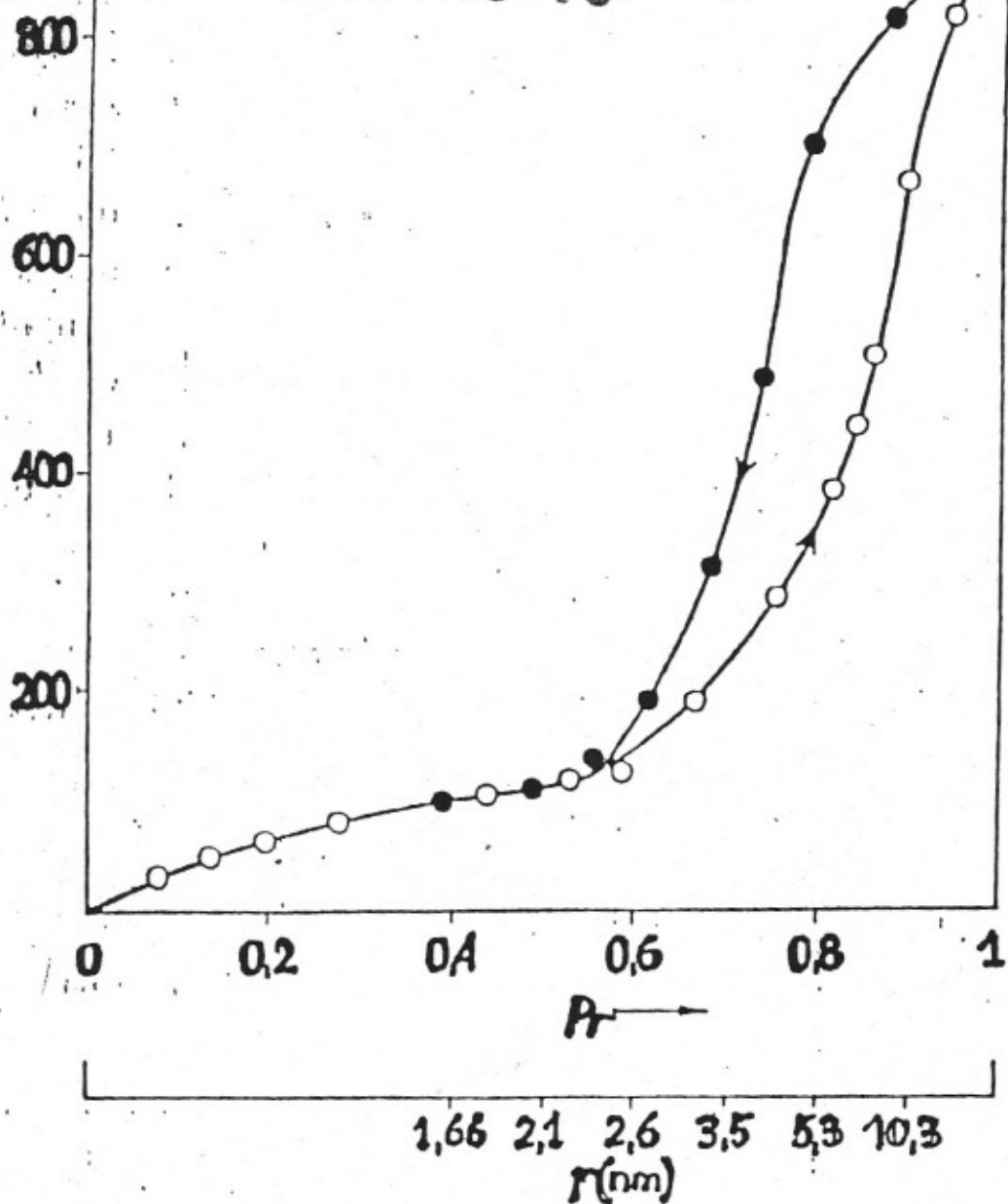


III. 11. ábra

Az adszorpciós hiszterézis a IV. típusú izotermánál pórusos adszorbensen

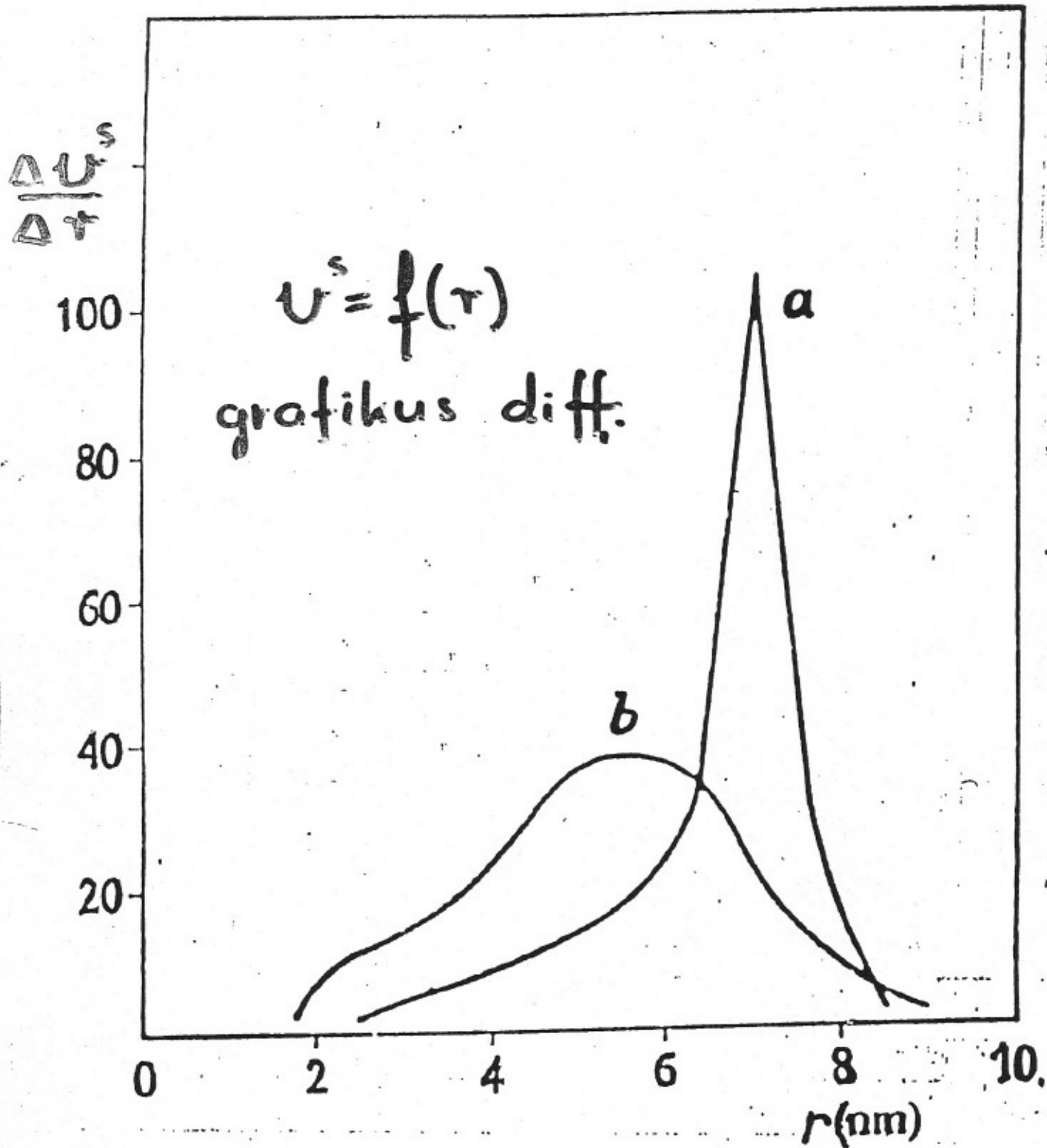
V^s [cm³/g]

PÓRUSMÉRET- ÉLOSZLÁS



Az adszorbeált mennyiség változása a pórusméret
növelésével.

Nitrogén adszorpciója 78 K hőmérsékleten alumínagélen



III. 13. ábra

Differenciális pórusméret-eloszlási függvények:
 a) alumínagél, b) szilikagél

SZILÁRD - FOLYADÉK (S/L)

határfelület

- a folyadékfeli határreteg sűrűsége gyak. azonos a tömbfázis sűrűségével
- a határreteg összetétele és rendezettsége jelentősen eltérhet a t.f.-étől
- a szilárd fázis elemeinek gátolt mozgása miatt egyensúly csak a folyadék-oldalon állhat be, a határreteg és **S/L** között nem

S/L nedvesedés

Reális rendszerek esetén G csökken - spontán nedvesedés.

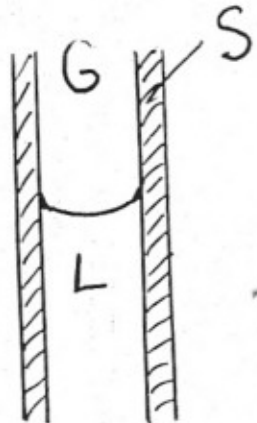
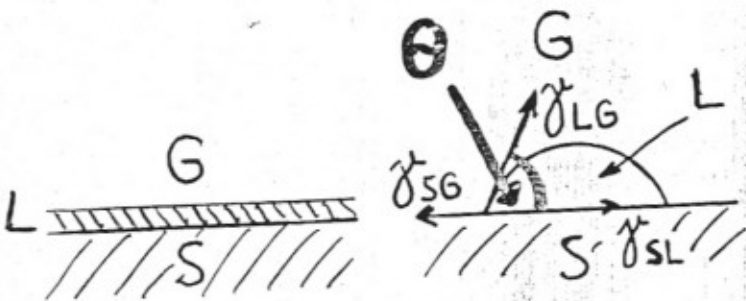
V_{nedv} függ:

- S és L kémiai összetétele
- S minősége, geometriája, morfológiája
- Határreteg összetétele, szerkezete, mozgékonyága
- **S** pórusossága
- T ($P_T, M, \text{stb.}$)
- Egyéb, külső kör. (Δp nedves és száraz részek között)

NEDVESEDÉS közben megváltozhat S állapota, szerkezete (szolvatáció, duzzadás, disszociáció, adsz., ioncsere, aludódás, stb.)

EGYENSÚLYI NEDVESEDÉS

S, L és G fázisok vannak jelen.



PEREMSZÖGEK

FOLYADÉK	SZILÁRD TEST	Θ
víz	platina	$\approx 0^\circ$
	üveg	$\leq 20^\circ$
	üveg, hevítés után	$< 2^\circ$
	kvarc	5°
	grafit	86°
	polietilén	$\approx 90^\circ$
	paraffin	110°
higany	üveg	142°
	acél	154°
<i>amalgám</i>	mangán	0°
szén-tetraklorid	kvarc	0°
	korom	0°

APOLÁROS felületen a poláros folyadékok Θ -ja nagyobb, mint az apolárosoké.

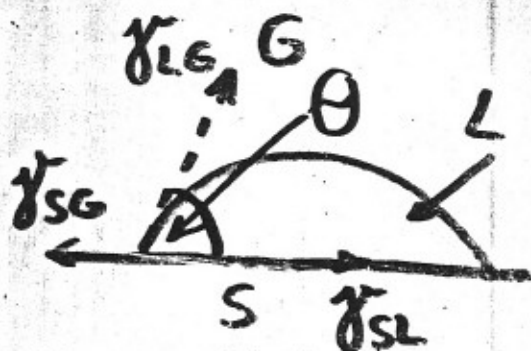
POLÁROS felületet az apoláros folyadékok is jól nedvesítenek.

Θ 20-50°C-on alig függ T-től.

De! Torzulás esetén más a helyzet!

EGYENSÚLYI NEDV. leírása

YOUNG-egyenlet



$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} = \frac{\gamma_{SO} - \Pi_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

$\gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ közvetlenül nem, vagy csak igen pontatlanul mérhető!

$$\Pi_{SG} = \gamma_{SO} - \gamma_{SG}$$

ahol

γ_{SO} (vákuum)

Π_{SG} (az adsz. réteg 2 dimenziós felületi nyomása, amely S-G-jének csökkenését okozza.)

A hatarréteg szabadentalpia-többlete csak akkor egyezik meg γ -val, ha mindkét fázis mobil.

SZÉTTÉRÜLÉS feltétele

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{LG} &\leq \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \\ \text{S} \Rightarrow \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} &\geq 0 \end{aligned} \right\}$$

HARKINS széttérülési együttható

$\gamma_{SG} > \gamma_{LG}$ A széttérülés szükséges, de nem elégséges feltétele!

BARTELL: Kis- és nagyenergiájú felületek

KIS $\gamma_{SG} \leq \gamma_{LG}$
(apoldros fel.)

$\gamma_{SG} > \gamma_{LG}$
NAGY

póldros felületek
(-OH, -SO₄ csop.)
szilikátok, kőzetek)

A nedvesedési energia jellemzése

$$\textcircled{W_a} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad \text{Adhéziós munka}$$

$$\textcircled{T} = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad \text{Nedvesítési fesz.}$$

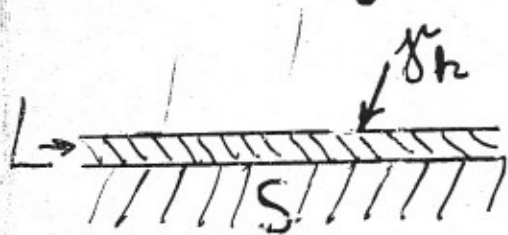
$$\left. \begin{aligned} W_a &= \gamma_{LG}(\cos\theta + 1) \\ S &= \gamma_{LG}(\cos\theta - 1) \\ T &= \gamma_{LG}(\cos\theta) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Young egyenlet} \\ \text{felh.} \\ \text{Mérhető adatok.} \end{array}$$

Nem szabad elfeledkezni γ_{SO} és γ_{SG} szerepéről!

☺ az egyensúly beálltaig foly. változik, általában a rosszabb nedvesedés irányában.

Pl. $\gamma_{LG} \leq \gamma_{SO} - \gamma_{SL}$ miatt filmhelyzet
majd $\gamma_{SO} \rightarrow \gamma_{SG}$ cseppek alakulnak ki (Autofóbbi)

Adszt. réteg energiája:



$$\gamma_h = \gamma_\infty + \int_h^\infty \Pi(h) dh$$

$$\gamma_\infty = \gamma_{LG}$$

Π függ az érintkező fázisaktól és h réteg-
vastagságtól. Π lehet (+) és (-), előjelet is
válthat.

GYERJAGIN

NEM-EGYENSÚLYI NEDVESEDÉS

Másodpercektől több hétig tarthat.

Többféle lehet:

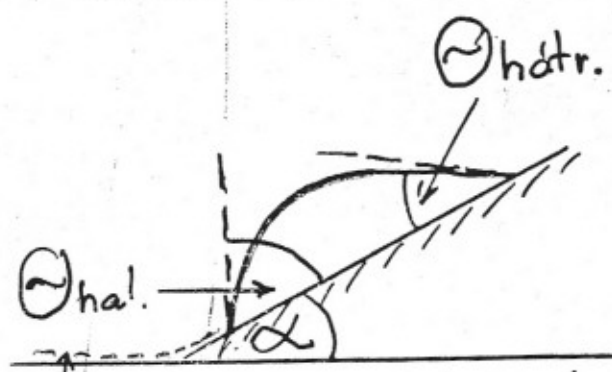
- adhéziós
- szétterüléses
- pórusos felszívódás
- áttereszteses
- átnedvesedés
- kondenzációs gőzfázisból

A folyamatok összetettek.

- adszorpció
- deszorpció
- diffúzió
- kénszeráramlás, stb.

Általános érvényű törvényszerűség nem vonható le!

A szétterülés sebessége függ Θ hiszterézisétől!



haladó
hátráló
dinamikus } Θ

$$\propto \kappa r$$

Néhány száz nm; befolyásolja gőzadszorpció és a felületi diffúzió, valamint a percoláció.

Nedvesedési hő

A határfelületi energiák viszonyától függ.

Immerziós hő: a teljes entalpiaváltozást méri

$$q = a_s (h_{sl} - h_s)$$

q = fajl. immerziós hő
 a_s = fajl. felület

h_{sl} és h_s = nedves ill. csupasz felület entalpiája

IMMERZIÓS HŐK

adszorbens	folyadék	immerziós hő $h_{SL} - h_S$ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
TiO₂	víz	520, 550
	n-butanol	425
	benzol	150
	i-oktán	105
BaSO₄	víz	460, 490
kvarc	víz	260
	benzol	100
szilikagél	víz	220
	metanol	230
	n-heptán	50
grafit	víz	50, 170
	benzol	115, 160
	metanol	120
korom	víz	30
	metanol	100

6.1. táblázat

SZILÁRD FELÜLETEK KRITIKUS FELÜLETI FESZÜLTSEGE (JARVIS ÉS ZISMAN [88] NYOMÁN)

Szilárd felület	γ_0 (20 °C), mN·m ⁻¹
Kondenzált monomolekulás réteg szorosan illeszkedő CF ₃ -csoportokkal	6
Poli(tetrafluor-etilén)	18
Poli(trifluor-etilén)	22
Poli(vinilidén-fluorid)	25
Poli(vinil-fluorid)	28
Poli(etilén)	31
Polisztirol	33
Poli(vinil-alkohol)	37
Poli(vinil-klorid)	40
Poli(hexametilén-adipamid) (Nylon 66)	46

S/L adszorpció

Széles ipari felhasználás!

Megváltozik a felületi réteg összetétele és energiatartalma.

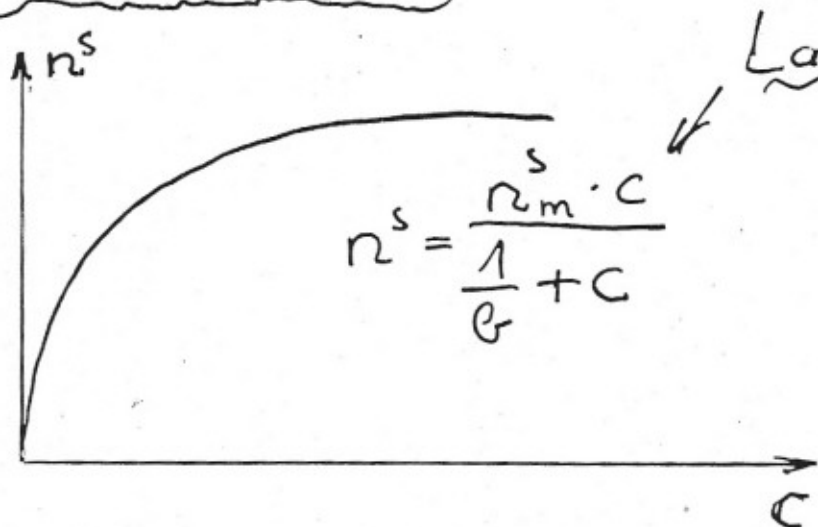
$$n_i^s = n_i^s - n_i^s X_1 = n_0^s (X_{1,0} - X_1) = V_0 (C_{1,0} - C_1)$$

$$K_1 = \frac{n_1}{m} \quad (\text{fajlagos többlet})$$

Ads. osztályozása az adszorbtívum szerint: atom, molekula, ion

- poláros adsz. elsősorban poláros, apoláros adsz. apoláros anyagokat adszorbeál
 - általában jobban adszorbeálódnak a
 - könnyen polarizálható aromás vagy hetero- aromás vegyületek,
 - a nagyobb rel. móltümegű anyagok
 - az egyenes láncú szénhidrogének
 - oldószerek hatása (az adsz. mindig versengő)
- NEDVESEDÉS és SZOLVATÁCIÓ**

ADSZ. izotermák

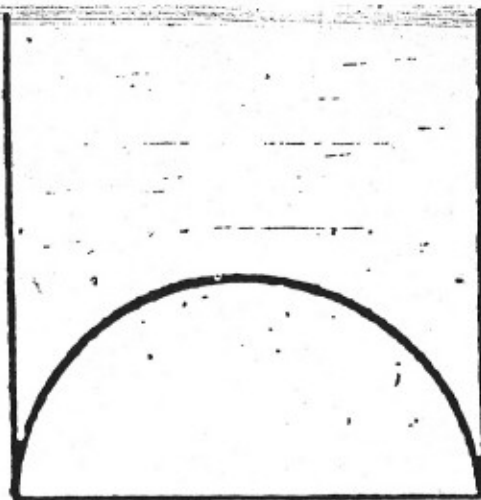


Langmuir

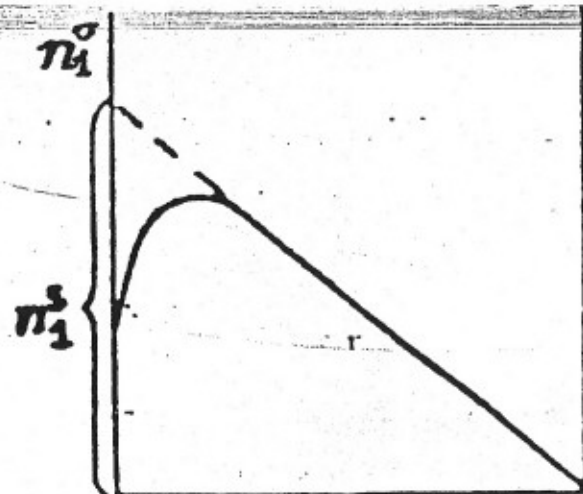
Freundlich

$$n^s = k \cdot C^n$$

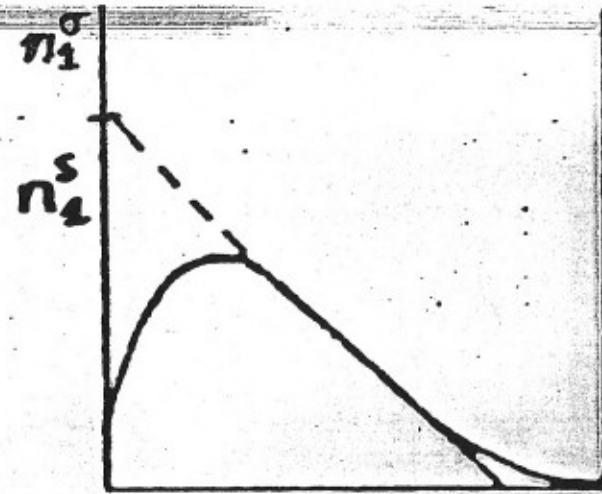
Híg oldat, az oldószerv adszorpciója elhanyagolható.



x_1
I

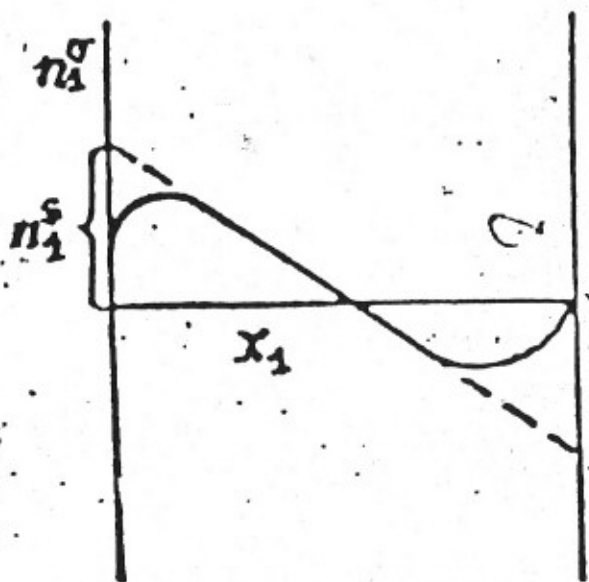


x_1
II

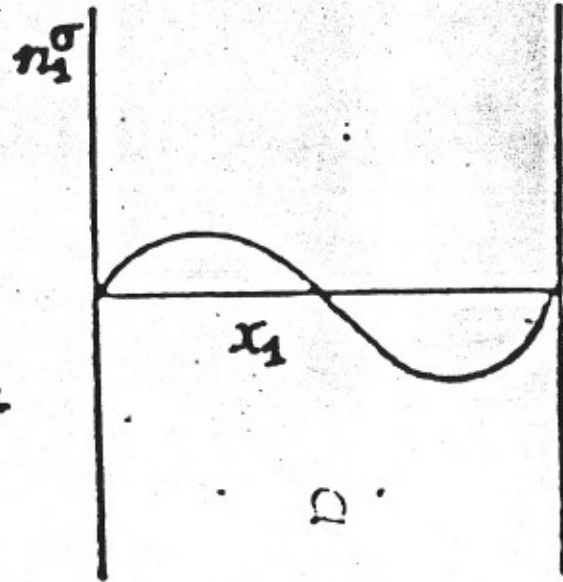


x_1
III

$$\begin{aligned} n_1^\sigma &= n_1^s - n_2^s x_1 = \\ &= n_1^s - (n_1^s + n_2^s) x_1 = \\ &= n_0(x_{1,0} - x_1) = \\ &= V_0(C_{1,0} - C_1) \\ \boxed{n_1^\sigma &= a - b x_1} \end{aligned}$$



IV



V

$$\begin{aligned} A_s &= n_1^s l m_1 + n_2^s l m_2 \\ a_s &= \frac{A_s}{m} \end{aligned}$$

$x_1 = 0$ -nél
 $n_1^\sigma = a = n_1^s$

$x_1 = 1$ -nél
 $n_1^\sigma = a - b = -n_2^s$

IV. 12. ábra

Az elegyadszorpciós többletízotermék Schay—Nagy-féle osztályozása

Moláris felületigények

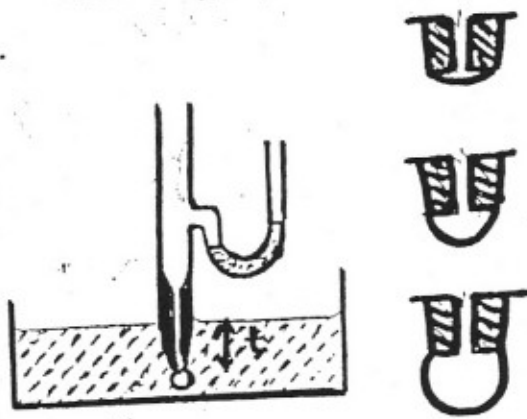
folyadék	φ_m $\text{m}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$
benzol	180
c-hexán	210
heptán	255
etanol	120
dietil-karbonát.	220

Ads. elvek

1. "fő" oldószerből az ads. csekély
2. Poláris-poláris kölcsönhatás az adszorp-
ciót növeli.
3. Ha T nő, az ads. és a selektivitás
csökken
4. Poros szorbensek esetleg selektívek.

Maximális buboréknyomás módszer:

A kapillárison keresztül egyenletes sebességgel inert gázt vezetünk a folyadékba.



$$\Delta p_{\gamma \max} = p_{\max} - p_t$$

$$\Delta p_{\gamma \max} = \frac{2\gamma}{r}$$

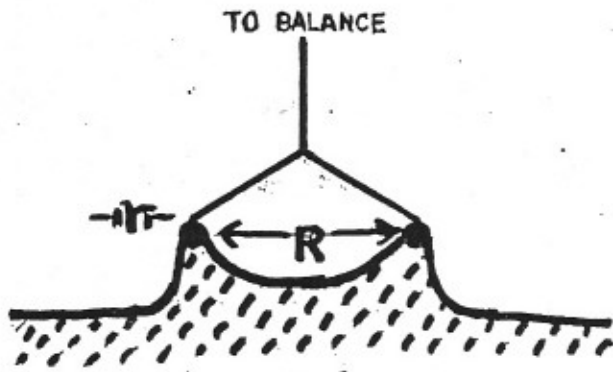
ahol $r = a$ kapilláris belső sugara (a folyadék nedvesíti a kapillárist)

$r/a \leq 0,05$ (vékony kapilláris, a -kapilláris const.)

Egyébként Schrödinger egyenlettel kell számolni. Pontosság: néhány tizedszázalék.

Gyűrűszakítás módszer:

Egy, a folyadékfelszín alatt lévő gyűrűt (F_{gy} gyűrűsúly) kiemelünk a folyadékból és mérjük a kiszakításhoz szükséges erőt (F_t).



$$F_t = F_{gy} + 4R\pi\gamma$$

$\approx 30\%$ - os hiba

$$\gamma = \frac{F_t - F_{gy}}{4R\pi} f\left(\frac{R^3}{V}, \frac{R}{r}\right)$$

HARKINS, JORDAN,
FREUD : empirikus és
számított korrekciós faktórok

Wilhelmi lemez módszer

Egy lemezt (F_l lemezsúly) emelünk ki a folyadékból és mérjük a kiszakításhoz szükséges erőt (F_t).

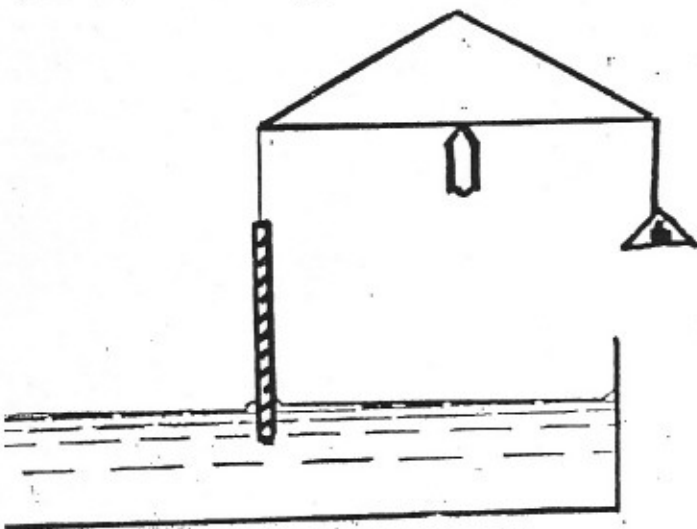
$$F_t = F_l + \gamma K$$

($\Theta = 0^\circ$ és K a lemez kerülete)

A bemerítéses módszer esetén a lemezt jól definiált mélységig merítjük a folyadékba és mérjük a kiegyensúlyozáshoz szükséges erőt (F_t).

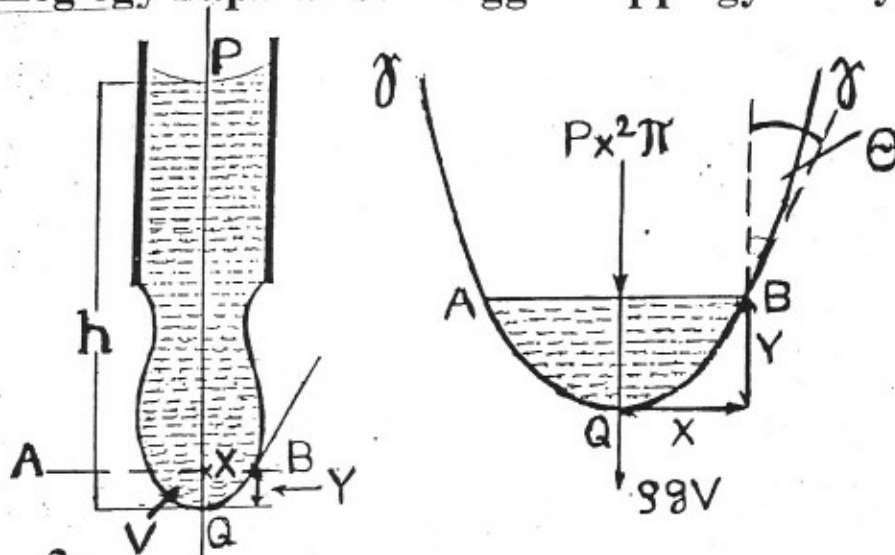
$$\gamma \cos \Theta = \frac{F_t - (F_l - F_f)}{K}$$

F_f = felhajtóerő



Függőcsepp-módszer

Mi szabja meg egy kapillárison függő csepp egyensúlyi alakját?



$$P = \rho g(h-y) - \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{AB síkra felülről ható nyomás})$$

$$2\pi x \gamma \cos\theta \quad (\gamma \text{ függőleges komponense által kifejtett erő})$$

$$\rho g V \quad (\text{AB sík alatt lévő folyadék súlya})$$

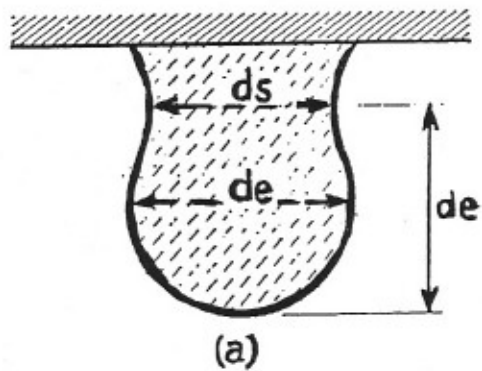
$$2\pi x \gamma \cos\theta = [\rho g(h-y) - 2\gamma/R] \pi x^2 + \rho g V$$

Ha az AB sík közel van a csepp aljához az AQB görbére parabola illeszthető.

$$V = \pi \int_0^y x^2 dy = \frac{\pi}{a} \int_0^y y dy = \frac{\pi y^2}{2a} \quad (y = ax^2)$$

$$2\gamma x (\cos\theta + x/R) = \rho g [y^2/2a + x^2(h-y)]$$

$$\gamma = \frac{\rho g h x}{2 \cos\theta + x/R} \frac{1-y/2h}{1-y/2h}$$



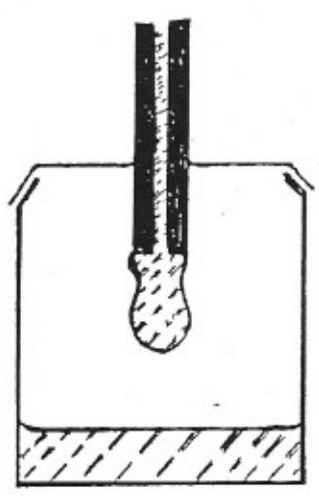
$$\gamma = \frac{\Delta P g d_e^2}{H}$$

⊖ meghatározása nehézkes és pontatlan. PORTER, BASHFORTH és ADAMS a cseppek alakját differenciál egyenletekkel írja le.

d_e és d_s értékeket meghatározva $S = \frac{d_s}{d_e}$, majd $S - 1/H$ táblázatokból γ számítható.

Csepptömeg (csepptérfogat) módszer

$$2r\pi\gamma = \frac{V\rho g}{n}$$



ahol: r = kapillárist
 nedvesítő folyadék
 esetén külső sugár
 kapillárist nem
 nedvesítő folyadék
 esetén belső sugár, V =
 pipetta térfogata, n =
 cseppszám

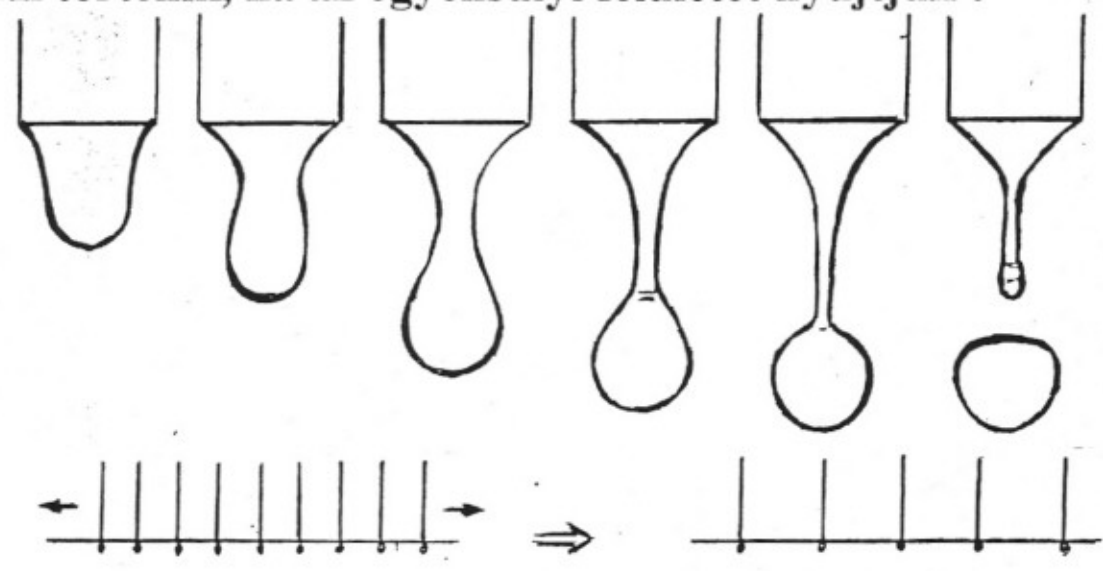
Nyakképződés miatt korrekció ($r/V^{1/3}$) HARUINS BROWN

Határfelületi feszültség, dinamikus felületi feszültség

Két komponensű rendszer esetén a felület többletkoncentrációja és a tömbfázis koncentrációja között a Gibbs egyenlet állapít meg összefüggést :

$$\Gamma_1 = - \frac{c_1}{RT} \frac{d\gamma}{dc_1}$$

Mi történik, ha az egyensúlyi felületet nyújtjuk ?



$$\phi = \frac{dA_s}{A_s dt} = \frac{d \ln A_s}{dt}$$

ϕ megadja, hogy egységnyi idő alatt egységnyi felületre vonatkoztatva mekkora új felület keletkezik .

A tágulás hatására Γ_1 csökken, γ nő. Az azonnal beinduló diffúzió a fenti hatás ellen hat.

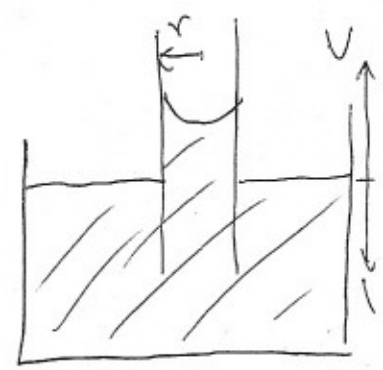
A két ellentétes folyamat sebességének egyenlősége esetén az állandósult állapot a dinamikus felületi feszültséggel, γ_D -vel jellemezhető.

A dinamikus felületi feszültség mérése

A megismert módszerek mindegyike használható γ_D meghatározására, csak az állandó felülettágulást (φ) kell biztosítani.

Kapilláris emelkedés :

$$\varphi = \frac{dA_s}{A_s dt} = \frac{2r\pi v}{2r^2\pi} = \frac{v}{r}$$



ahol: r = a kapilláris sugara
 v = a meniszkusz sebessége

Oscilláló sugár módszer :

Az oldatot elliptikus keresztmetszetű csőből folytatjuk ki. A folyadéksugár keresztmetszete oszcillál a kör keresztmetszet körül.

$$\gamma_D = \frac{4\rho v^2 \left(1 + \frac{37b^2}{24r^2} \right)}{6r\lambda^2 \left(1 + \frac{5r^2\pi^2}{3\lambda^2} \right)}$$
 Bohr

ahol: ρ = sűrűség
 v = térssebesség
 λ = oszcilláció hullámhossza
 r = min. és max. átmérő felének összege
 b = min. és max. átmérő felének különbsége