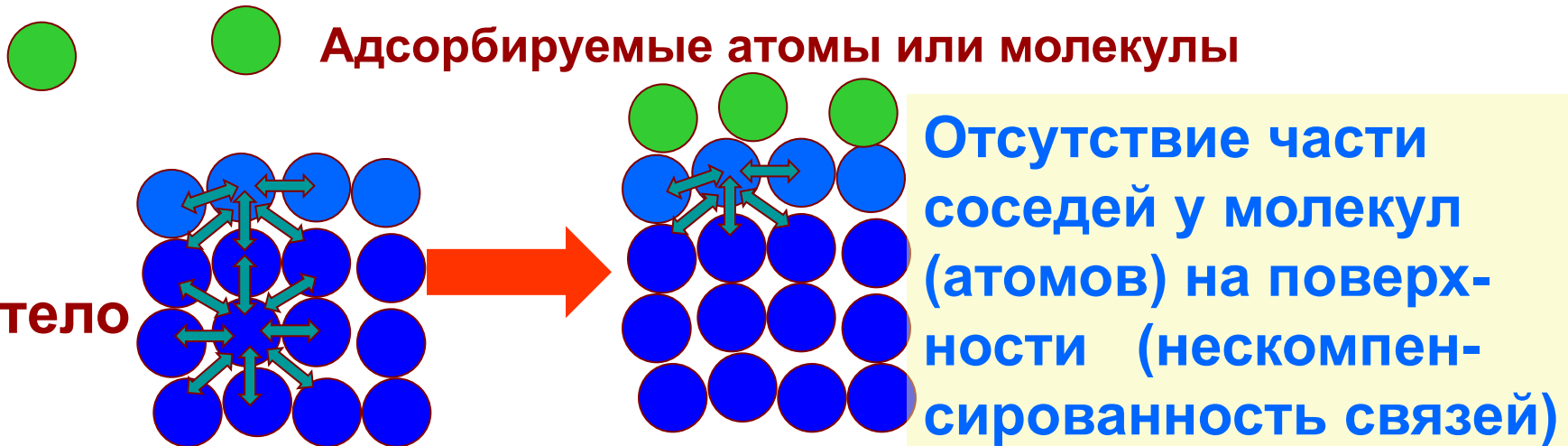


Лекция 1. Введение в общую теорию поверхностных явлений

- адсорбционная терминология,
- типы физико-химических межмолекулярных взаимодействий,
- главные различия между физической и химической адсорбцией,
- определения дисперсности,
- роль текстуры в катализе.

Общая причина адсорбции на поверхности конденсированной фазы



приводит их к повышенной энергии и появлению силового поля, захватывающего и удерживающего инородные молекулы на поверхности – т.е. к адсорбции.

Адсорбция снижает избыточную поверхностную энергию ΔG и поэтому происходит самопроизвольно ($\Delta G < 0$)

Энтальпия адсорбции $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$;

обычно $\Delta S < 0$ и $\Delta H < 0$, т.е. выделение тепла

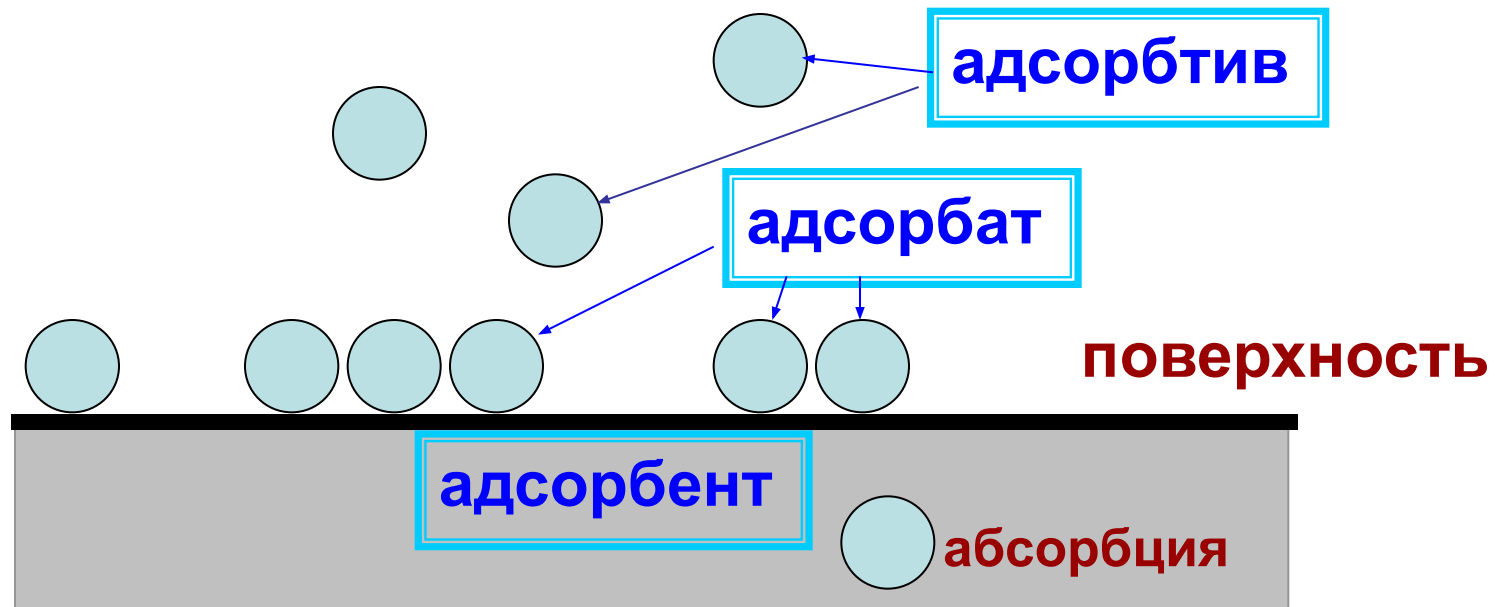
Адсорбционная терминология

Адсорбция – самопроизвольное концентрирование компонентов из объема сопредельных фаз на межфазовой поверхности раздела (от лат. *sorbere* - поглощение и приставки *ad* – над);

- **Абсорбция** – растворение в объеме конденсированной фазы (ТВ или Ж);
- **Адсорбент** - вещество, на котором происходит адсорбция (хозяин **H** – от *host*);
- **Адсорбат** – адсорбированное вещество (**G** – от *guest*);
- **Адсорбтив** – еще не адсорбированный **G**;
- **Десорбция** – удаление **G** с поверхности или из объема **H**

Адсорбционная терминология

- В такой терминологии
- *Адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат*

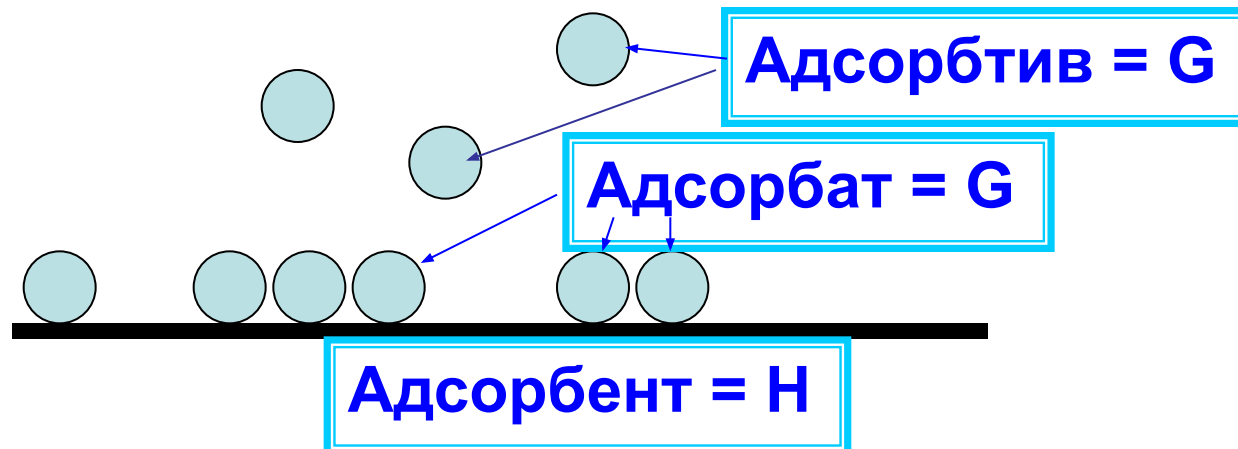


Адсорбционная терминология

В терминологии **гость/хозяин**:

адсорбент = **host (хозяин)**, **H**,

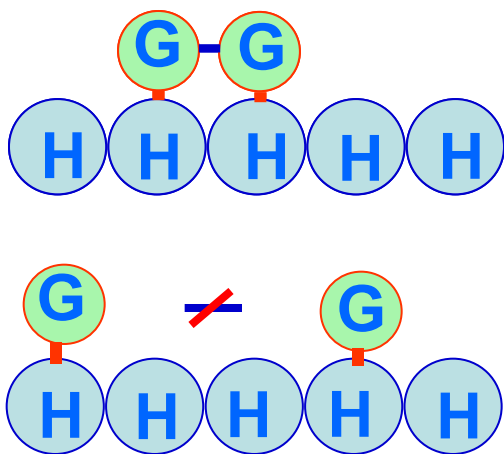
адсорбат или адсорбтив – **guest (гость)** **G**



Эти обозначения удобны для краткой записи взаимодействий **G/H** и **G/G**.

(Иногда адсорбент называют субстрат и т.д.)

Физадсорбция и хемосорбция



Хемосорбция:

Образование химической т.е. сильной связи **G/H**.
Ослабление и возможный разрыв связи **G/G** с диссоциацией G_n на отдельные атомы или молекулярные фрагменты (*диссоциативная адсорбция*).

Поэтому состав продуктов *десорбции* может отличаться от исходного.

Физадсорбция:

связь **G/H** слаба, разрыв связи **G/G** невозможен,

Молекула **G** сохраняет индивидуальность (*молекулярная адсорбция*), определяется преимущественно силами межмолекулярного взаимодействия, которое в общем случае часто называют ван-дер-ваальсовским, состав продуктов десорбции идентичен исходному.

Ван-дер-ваальсовские (физические) взаимодействия

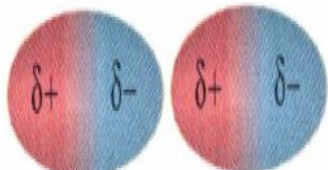
- При моделировании их сводят к взаимодействию индуцированных и постоянных диполей с выделением 3 основных типов:

Дисперсионное взаимодействие, которое происходит *вне зависимости* от наличия или отсутствия постоянных зарядов, дипольных моментов и т.д. Это наиболее универсальное взаимодействие, сохраняющееся при наличии всех других типов взаимодействия.

Ориентационное взаимодействие - между постоянными диполями или диполем и зарядом

Индукционное взаимодействие – между постоянным диполем или зарядом и индуцированным ими диполем.

Основные составляющие потенциала межмолекулярного Ван-дер-ваальсовского взаимодействия



Дисперсионные силы Лондона

$$\Phi(r) = - C_L / r^6$$



Ориентационные силы Keesom

между постоянными диполями

$$\Phi(r) = - (2/3kT) \mu_A^2 \mu_B^2 / r^6 \sim - C_K / r^6$$



Индукционные силы Debye

(диполь-индуцированный диполь)

$$\Phi(r) = - \mu_A^2 \alpha_B / r^6 \sim - C_D / r^6$$

$$\Phi_{\text{WdW}}(r) = - (C_K + C_D + C_L) / r^6 = - C_\Sigma / r^6$$

Относительный вклад составляющих парного потенциала WdW в %

$$\Phi_{WdW}(r) = - (C_K + C_D + C_L) / r^6$$

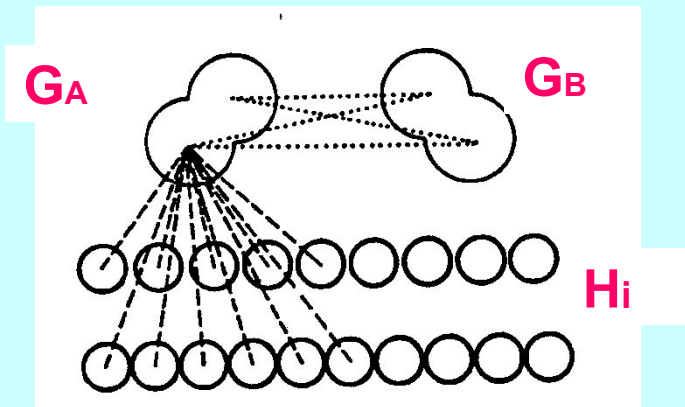
Молекула (дип. момент ед. Дебая)	Ориентац. (между диполями), %	Индукц. (Дип/инд дип) %	Дисперс. (взаимоиндуц. диполи) ,%
H₂ (0)	0	0	100
CO (0.12)	0.005	0.08	99.9
HCl (1.08)	8.9	4.9	86.2
CH₃Cl (1.87)	24.3	7.7	67.9
SO₂ (1.67)	23.6	19.4	57
H₂O (1.85)	69	7.2	23.8

Особенности дисперсионных сил

Универсальность (между любыми типами атомов, вне зависимости от заряда, наличия пост. диполей и т.д.)

Аддитивность:

- суммируются составляющие парного взаимодействия $\Phi_{\Sigma} = \Sigma\Phi_i$
- суммируются все парные взаимодействия



$$\Phi(r^N) = \sum \sum \Phi(r_{ij})$$

Суммирование изменяет
дальнодействие

$$\Phi(r) \sim \frac{1}{r^n}$$

Общая схема физического (молекулярного) взаимодействия

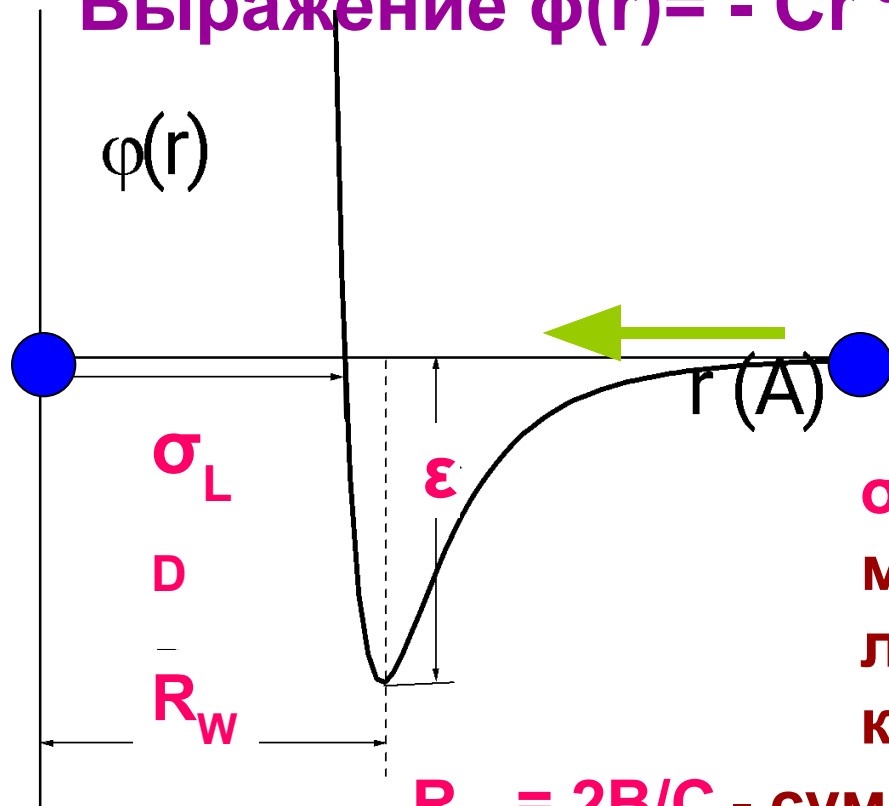


1 - силы притяжения между A/B,
2 - силы отталкивания A/B,
3 - суммарный потенциал сил взаимодействия A/B

Потенциал отталкивания обычно выражают как $\phi(r) = B r^{-n}$ или $\phi(r) = b \exp(-\alpha r)$, где r – расстояние между центрами взаимодействующих атомов (молекул)

Простейший случай межмолекулярного взаимодействия (потенциал Леннард-Джонса)

Выражение $\phi(r) = -Cr^{-6} + Br^{-12}$ (потенциал ЛД)



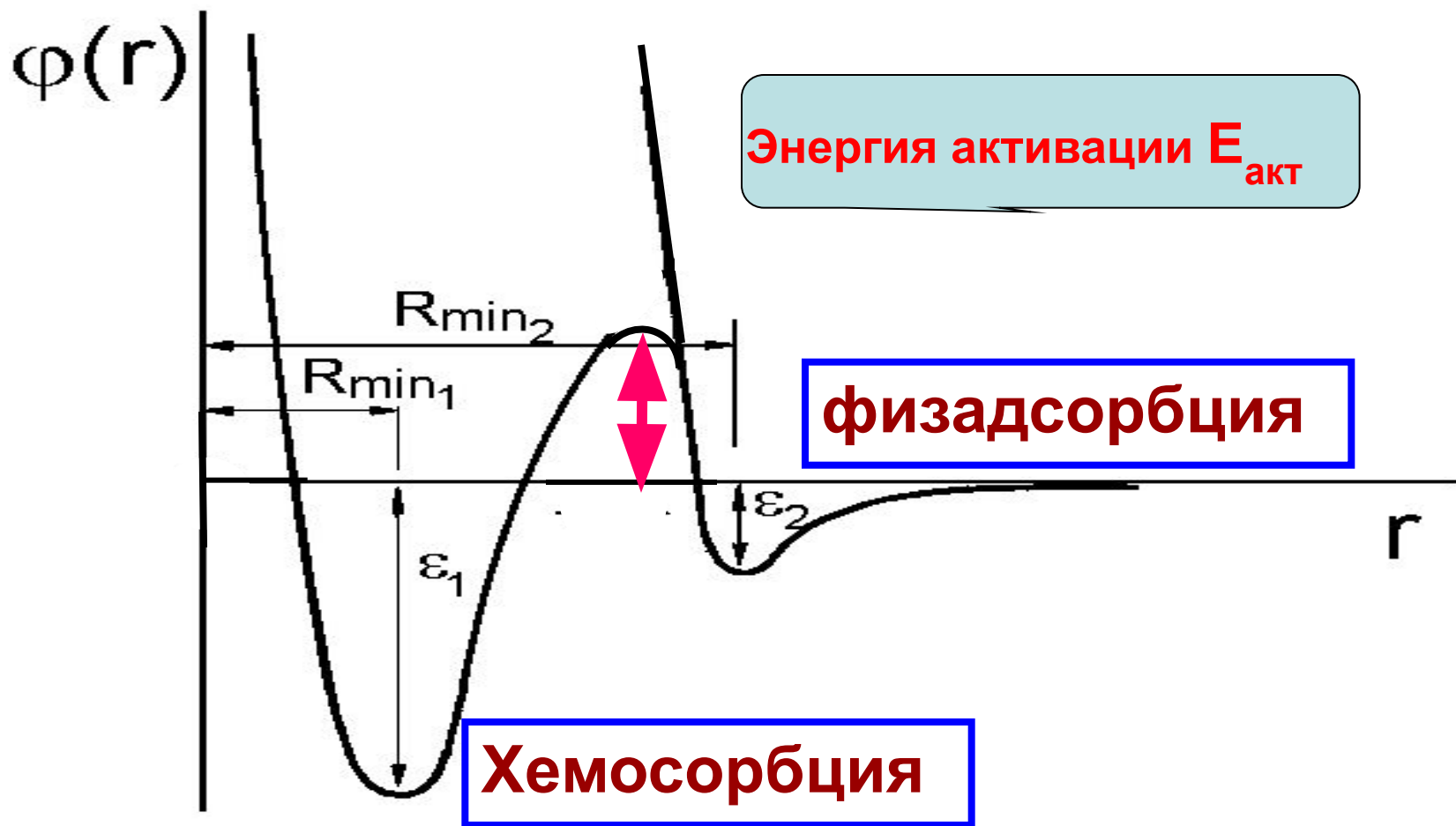
записывают в виде
 $\phi(r) = -4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right]$
 ϵ - глубина «потенциальной ямы», где $\phi(r) = \min$,

$\sigma = \sigma_{LD} = (B/C)^{1/6}$ -
 межатомное(межмолекулярное) расстояние, при котором $\phi(r) = 0$,

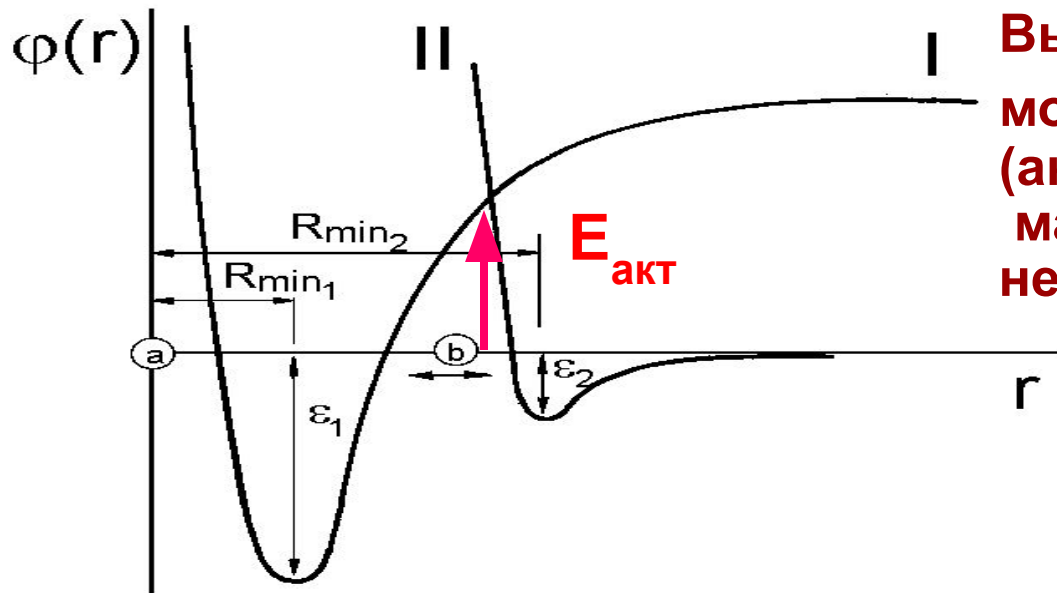
$R_w = 2B/C$ - сумма ван-дер-ваальсовских радиусов G и H.

$$R_w / \sigma_{LD} = 2^{1/6} \approx 1.22$$

Физическая и химическая адсорбция



Физическая и химическая адсорбция на примере O_2/Pt



Высота барьера $E_{\text{акт}}$ может быть большой – (активированная хемосорбция), малой или практически нулевой – неактивированная хемосорбция

O_2/Pt

Физадс.

Хемадс.

Теплота кДЖ/моль

7-10

280-300

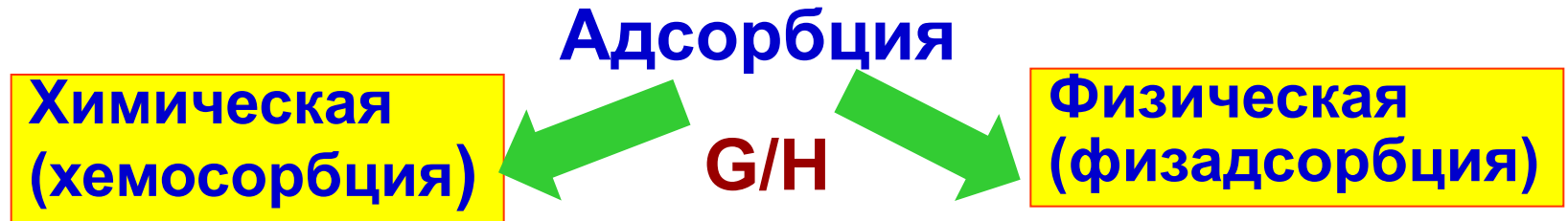
межатомн. расст., нм

~0.28

~0.20

Физадсорбция и хемосорбция

Разрыв химических связей на поверхности может изменять электронное состояние приповерхностных атомов, приводить к образованию напряженных связей между ними и другим специфичным для разных систем следствиям.



химическое
межатомное взаимодействие в системе
G/H с передачей или
обобществлением
электронов.

Физическое
межмолекулярное взаимодействие (типа конден-
сации) с возможной
поляризацией e-оболочек
без передачи или
обобществления
электронов **G → H**

• Теория
гетерогенного
катализа

Основные различия между типичной физической и химической адсорбцией

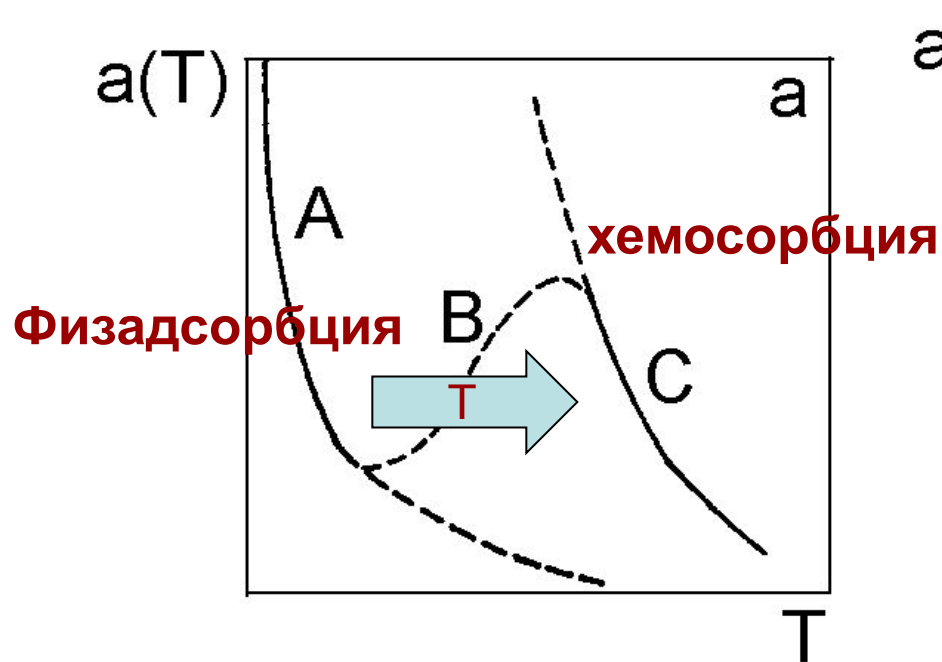
Типовые ситуации	Физ. адс.	Хим. адс.
специфичность	Слабая или нет	Высокая
Теплота кДж/моль	до 10-50	>80-400
Повышение T	Снижает	Может усиливать
Обратимость	Обратима	Необратима при низких T
Покрывание поверхности	Полислои + кап. конденсация	Обычно - монослой

Но существует много особых случаев....

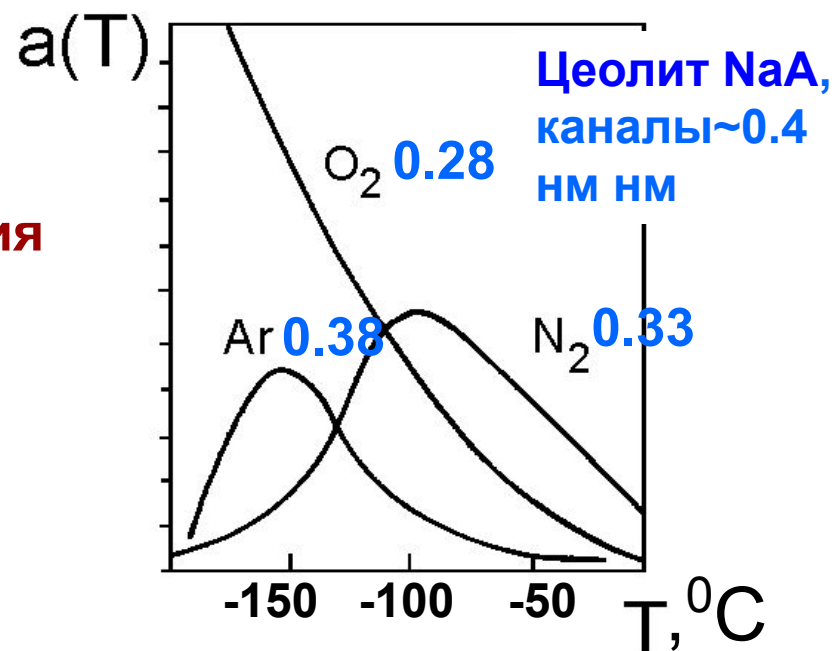
Температура

- Обычно хемосорбция при высоких, а физадсорбция - низких T .
- Но постоянные газы (N_2 , O_2 и др.) сорбируются в заметных количествах при 273 K , превышающих T кипения на $\sim 200\text{ K}$ (на $\sim 150^\circ$ выше критической), физадсорбция воды на цеолитах заметна даже при $400\text{-}500^\circ\text{C}$.
- Описаны случаи хемосорбции при криогенных температурах.

Физическая и химическая адсорбция



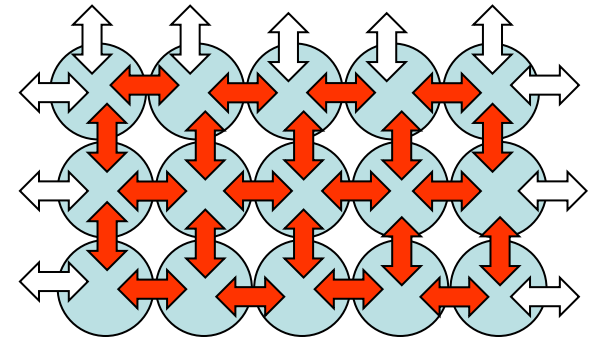
Активированная физадсорбция



Изобары адсорбции ($P=\text{Const}$)

Дисперсность и избыточная свободная поверхностная энергия

В первом приближении избыточная свободная энергия пропорциональна доле поверхностных атомов N_A от общего числа атомов в объеме частицы N_V



Безразмерное отношение $\psi_N = N_A/N_V$ часто называют дисперсностью

Дисперсность

Термин **дисперсность** – производный от лат. *dispersus* (рассеянный, рассыпанный), характеризует величину, обратную размеру частиц (чем **меньше размер** частиц, тем **дисперснее**).

Численно дисперсность часто выражают также в виде **размерных** параметров –

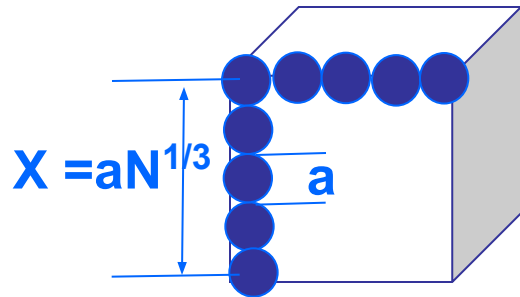
как **средний размер частиц D** ,

или соотношения поверхности **A** и объема **V** частиц **A/V**

Рассмотрим связь таких определений.

Простейший пример: дисперсность N_A/N_V частицы в виде куба из N атомов с размером ребра $X=aN^{1/3}$

Координационная ненасыщенность в вершинах, ребрах и гранях различна



В 8 вершинах куба $N_{A, \text{верш}} = 8$
 на 12 ребрах $12(N^{1/3}-2)$
 на 6 гранях $6(N^{1/3}-2)^2$

$$N_A/N_V = 8/N + 12(N^{1/3}-2)/N + 6(N^{1/3}-2)^2/N \approx 8/N + 12/N^{2/3} + 6/N^{1/3}$$

при больших N вклад вершин и ребер становится малым

$$\psi_N = N_A/N \approx 6/N^{1/3}, \text{ т.е. } \psi_N \approx 6(a/X)$$

В таких ситуациях:

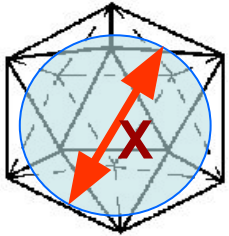
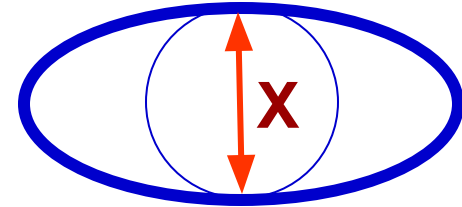
Поверхность куба с ребром $aN^{1/3}$ равна $A = 6(aN^{1/3})^2$, объем $V = (aN^{1/3})^3$

отношение $A/V = 6/aN^{1/3} = 6/X = \psi_N/a$, где X – характерный размер, равный ребру куба или диаметру вписанной сферы.

В результате при больших N связь ψ_N , характерного размера X и A/V
 $\psi_N \approx N_A/N_V = 6(a/X) = a(A/V) = 6/N^{1/3}$

Дисперсность выпуклых тел анизотропной формы

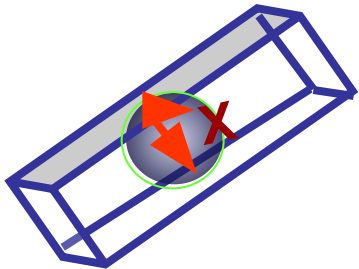
удобно выражать через $\psi_N \approx a(A/V)$ и
максимальный диаметр X вписанной
сферы $X = K_{\text{аниз}}(V/A)$



Сфера касается всех граней, $K_{\text{аниз}} = 6$

$$A/V = 6/X; \psi_N \sim 6(a/X)$$

Анизотропия формы снижает численный коэффициент.



В пределе-

при сильной анизотропии в одном направлении

$$A/V = 4/X; \psi_N \sim 4(a/X)$$

(цилиндры, многогранные стержни)

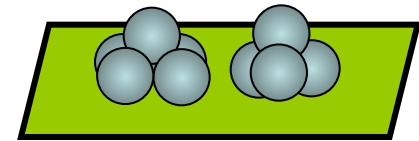


При анизотропии в двух направлениях

$$A/V = 2/X; \psi_N \sim 2(a/X)$$

(гладкие пластины)

Дисперсность



Ультрадисперсные частицы < 1 нм, $\psi_N > 0.3$ (кластеры) по свойствам находятся на границе между молекулярными системами и обычными объемными фазами и требуют индивидуального подхода.

Высокодисперсные ($1 \div 100$ нм, $0.3 > \psi_N > 0.01$) – сохраняют особые поверхностно-избыточные свойства, но одновременно обладают свойствами объемных фаз.

Дисперсность

Грубодисперсные частицы (> 100 нм): избыточные свойства сохраняются лишь непосредственно у поверхности, но могут еще проявляться особые механические свойства (сыпучесть, агломерируемость, специфика механики течения и др.)

- В нашем курсе основное внимание – на **высокодисперсные системы** с характерным размером частиц $X \geq 2$ нм и $\psi_N < 0.2 \div 0.3$, для которых дисперсность N_A/N_V пропорциональна A/V .
Такие системы сохраняют фазовые свойства в объеме и обладают дополнительными свойствами из-за избыточной поверхностной энергии.
Именно к таким системам наиболее применимы подходы, используемые в теории физадсорбции и многих других поверхностных явлений.

- В нашем курсе основное внимание – на **высокодисперсные системы** с характерным размером частиц $X \geq 2$ нм и $\psi_N < 0.2 \div 0.3$, для которых дисперсность N_A/N_V пропорциональна A/V .
Такие системы сохраняют фазовые свойства в объеме и обладают дополнительными свойствами из-за избыточной поверхностной энергии.
Именно к таким системам наиболее применимы подходы, используемые в теории физадсорбции и многих других поверхностных явлений.

Высокодисперсные системы

$$X \geq 2 \text{ нм}, \psi_N < 0.2 \div 0.3$$

Для таких систем переход от $A/V = 6/X$ к $A/V\rho = 6/X\rho$, где ρ - плотность соответствующей фазы, а $V\rho$ - масса единицы объема, позволяет определить удельную поверхность единицы массы

$$A_m = A/V\rho = 6/X\rho$$

т.е. $A/V = A_m\rho = 6/X$

Обычно A м²/г, ρ г/см³, размер X нм, при этом

$$A_m = 6 \cdot 10^3 / X\rho$$

силикагель	$\rho = 2.2 \text{ г/см}^3, X = 2 \text{ нм}$	$A_m = 1360 \text{ м}^2/\text{г}$
Al_2O_3	$\rho = 3.3 \text{ г/см}^3, X = 2 \text{ нм}$	$A_m = 909 \text{ м}^2/\text{г}$
Pt	$\rho = 21.45 \text{ г/см}^3, X = 2 \text{ нм}$	$A_m = 139.8 \text{ м}^2/\text{г}$

Роль текстуры катализатора

Эффективность использования *промышленного катализатора* определяется активностью единицы объема слоя катализатора в реакторе:

$$W_v = a_k A X \eta \Delta$$

a_k - активность единицы активной поверхности или единичного центра;

A - суммарная удельная поверхность;

X - доля активной поверхности (или акт. компон.);

η - степень использования предельной активности в условиях реактора с учетом диффузии;

Δ - насыпная плотность: $\Delta = \rho(1 - \varepsilon_{сл})$, г/см³;

$\varepsilon_{сл}$ - суммарная пористость зерна и слоя катализатора с истинной плотностью ρ .

Роль текстуры катализатора

Для модельного катализатора с тем же хим. и фазовым составом, но *предельно оптимизированными* текстурными характеристиками

$$W_{v, \text{опт}} = a_{k, \text{опт}} A_{\text{опт}} X_{\text{опт}} \eta_{\text{опт}} \Delta_{\text{опт}}$$

Активность промышленного катализатора $W_v / W_{v, \text{опт}} = J$

$$J = (A/A_{\text{опт}})(X/X_{\text{опт}})(\eta/\eta_{\text{опт}})(\Delta/\Delta_{\text{опт}}) = J_A J_X J_\eta J_\Delta$$

В катализаторах идентичного хим. и фаз. состава $a_k = \text{const}$,

$\rho \sim \text{Const}$, но при $J_i < 1$ значения $J < 1$:

При $J_i = 0.9$ величина $J = (0.9)^4 = 0.65$

при $J_i = 0.7$ имеем $J = (0.7)^4 = 0.24$,

при $J_i = 0.5$ величина $J = (0.5)^4 \sim 0.062$ и т.д.

Поэтому неоптимальная текстура может загубить любой потенциально высокоэффективный катализатор.

- Без химической активности *нет катализа*, но без оптимизации текстуры нет хорошего промышленного *катализатора*.
- Химический состав катализатора задается законами *общей молекулярной химии*, а в формировании текстуры важную роль играют *специфические законы супрамолекулярной и коллоидной физической химии*, поэтому приготовление катализаторов нельзя рассматривать как чисто химическую задачу.