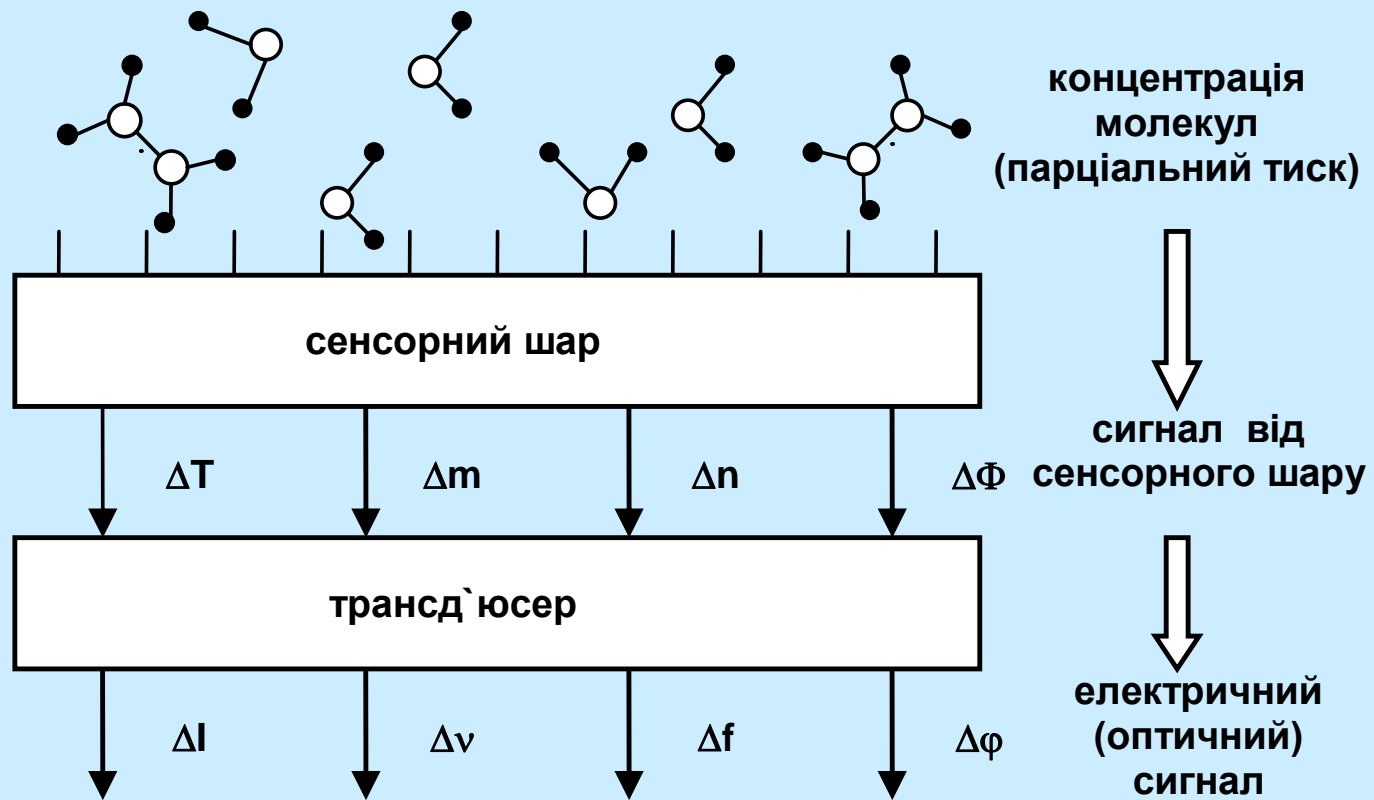




**АДСОРБЦІЙНО-ДЕСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ.
ВИКОРИСТАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ.
БАЗОВІ ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ
ТРАНСДЬЮСЕРІВ.**

Проф. В.А.Скришевський

Схема, яка пояснює принцип дії хімічного сенсора



АДСОРБЦІЙНО-ДЕСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

Робота сенсора базується на використанні явища **адсорбції** частинок на поверхні (лат. **ad** – на, **sorbeo** – поглинаю).

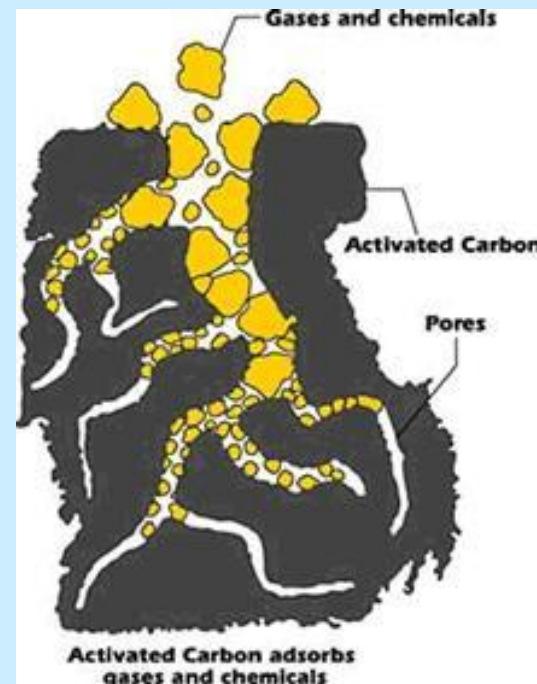
Адсорбат – це молекули газу чи розчиненої в рідині речовини, які концентруються на поверхні твердого тіла (**адсорбент**)

Міжатомна взаємодія:

Различают химические (или валентные) и физические (невалентные) М. в. К первым относят ковалентные (или гомополярные, обменные или донорно-акценторные), ионные (или гетерополярные) и металлические М. в. Ко вторым — ван-дер-ваальсовы М. в., включающие эл.-статич. взаимодействия мультиполей, поляризационные (индукционные и дисперсионные), релятивистские магн. и запаздывающие эл.-магн. М. в. По

Фізична адсорбція:

сили міжмолекулярної взаємодії (водневий зв'язок, сила Ван дер Ваальса, молекули захоплені в порах), *які не супроводжуються суттєвою зміною електронної структури молекул адсорбату.*



Хімічна адсорбція:

між атомами (молекулами) адсорбату та адсорбенту відбувається обмін електронами та *утворюється хімічний зв'язок.*

ФІЗИЧНА АДСОРБЦІЯ

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ — тип связи между атомами, промежуточный между валентным и невалентным *межатомным взаимодействием*. В. с. может образоваться при наличии атома Н между двумя эл.-отрицат. атомами — F, N или O, причём с одним из этих двух атомов атом водорода связан *ковалентной связью*.

Природа В. с. состоит в том, что электронная плотность на линии связи O—H (N—H и т. д.) смещается к более эл.-отрицат. атому O (N и т. д.). При этом протон водорода «оголяется», что способствует сближению эл.-отрицат. атомов соседних молекул. В результате расстояния O...O и N...O в В. с. O—H...O и N—H...O оказываются примерно равными сумме ван-дер-ваальсовых *атомных радиусов*, т. е. эл.-отрицат. атомы в кристаллах сближаются так, как будто бы атома водорода между ними нет.

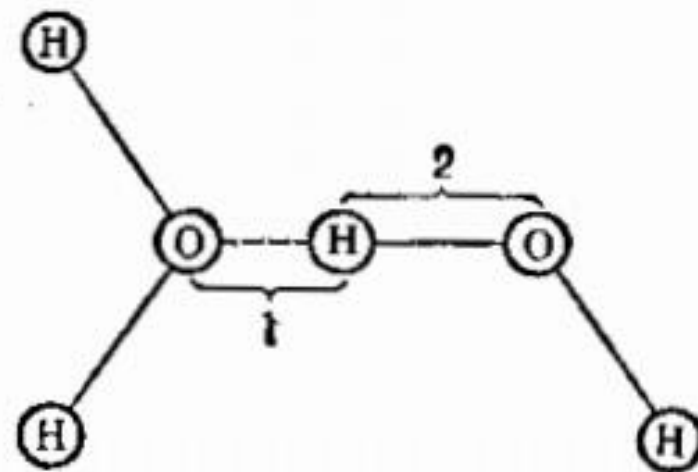
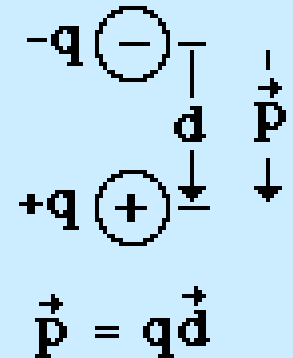


Рис. 1. Схема водородной связи в димере воды: 1 — *нон-ковалентная водородная межмолекулярная связь*; 2 — *ковалентная связь H — O*.

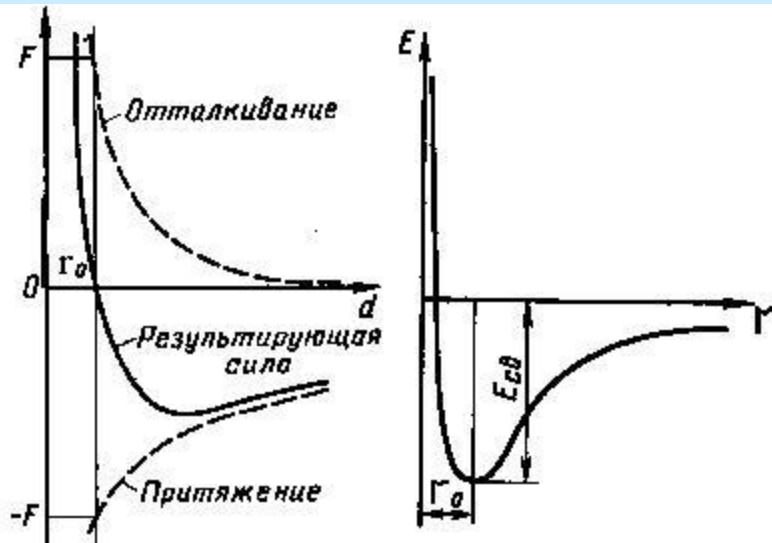
Наличием В. с. обусловлено своеобразие структуры и физ. свойств воды и водных растворов. Кристаллич. структура льда, существующая при обычных условиях, представляет собой ажурную сетку В. с., в к-рой имеется большое кол-во пустот. При плавлении льда эти пустоты частично заполняются молекулами воды, и потому плотность воды выше плотности льда.

Взаємодія Ван дер Ваальса

Физические (ван-дер-ваальсовы) М. в. целиком описывают взаимодействие атомов благородных газов, нек-рых органич. соединений и, кроме того, вносят вклад во взаимодействия др. типов. Электрич. взаимодействие мультиполей приводит к т. н. ориентационному взаимодействию, описываемому ф-лой

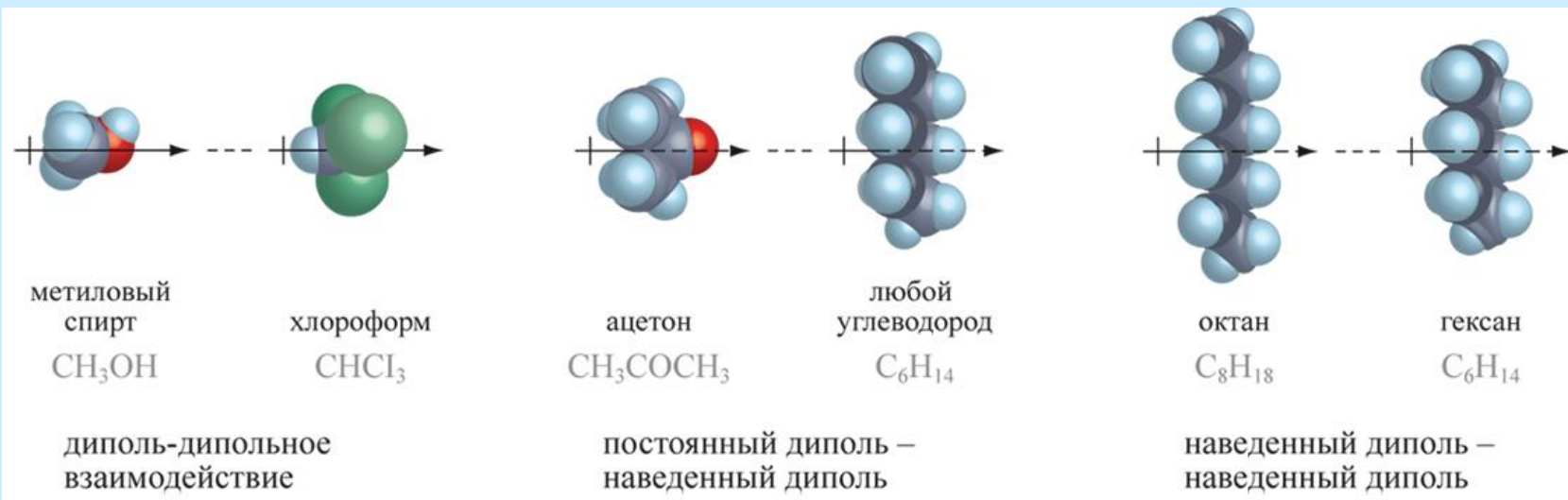


$$\vec{P} = q\vec{d}$$



$$V(r) \sim -A \frac{d_1^2 d_2^2}{r^6} + B \frac{d_1^2 d_2^2}{r^{12}}$$

где d_1, d_2 — дипольные моменты взаимодействующих частиц. М. в. не ограничивается взаимодействием лишь диполей.



Ориентационное (диполь—диполь) взаимодействие между полярными молекулами, т. е. молекулами с постоянными дипольными моментами. Потенциал взаимодействия жестко ориентированных диполей является анизотропным, т. е. зависит от ориентации постоянного диполя. Он пропорционален квадратам дипольных моментов и обратно пропорционален температуре и шестой степени расстояния между диполями

$$U \sim \frac{p_1^2 p_2^2}{Tr^6}$$

Индукционное (постоянный диполь—наведенный диполь) взаимодействие между полярной и неполярной молекулами, при котором постоянный дипольный момент первой взаимодействует с моментом, индуцированным его полем во второй. В этом случае потенциал обратно пропорционален шестой степени расстояния и прямо пропорционален поляризуемости неполярной молекулы и квадрату постоянного дипольного момента:

Дисперсионное (наведенный диполь—наведенный диполь) взаимодействие, представляющее собой взаимодействие моментов, возникающих, в классической модели, в результате мгновенных флуктуаций заряда. Его потенциал также обратно пропорционален шестой степени расстояния и растет с ростом поляризуемости частиц

Тип межатомного взаимодействия	Энергия взаимодействия, ккал/моль	Равновесное меж- атомное расстояние, Å	
		АВ	НА
Ван-дер-ваальсово взаимодействие	0,01—0,1	3—4	—
Н-связь:			
слабая	0,1—1,0	3,0—3,5	2,0—2,5
средняя	5,0—15,0	2,7—3,0	1,7—2,0
сильная	20—60	2,2—2,5	1,1—1,2
Химическая связь	40—200	1,0—2,0	—

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ (ковалентна)

Химические М. в. К о в а л е н т н о е М. в. имеет направленный, локализованный и насыщенный характер. При образовании хим. ковалентной связи происходят обобществление и концентрирование пар электронов на молекулярной орбитали, к-рая имеет про-

странств. фиксацию относительно связывающихся атомов. В образованной общей орбитали обобществлённые электроны могли первоначально принадлежать обоим атомам (образование H_2 , N_2 , O_2 и др.) либо, при возникновении донорно-акцепторной связи, только одному из атомов — донору, свободная же орбиталь принадлежит второму атому — акцептору. В качестве доноров или акцепторов могут служить целые группы атомов. Молекулы с ковалентной связью обычно полярные, т. е. имеют пост. электр. дипольный момент.

$$V(r) = \frac{V_0}{m - \alpha r} \left[\frac{\alpha r_0^{m+1}}{r^m} + m e^{\alpha(r-r_0)} \right], \quad (1)$$

где подгоночные параметры $\alpha \sim 0,3 \text{ \AA}$, $m = 4$; координаты минимума потенциала V_0 и r_0 определяются конкретными взаимодействующими атомами. Первое слагаемое в (1) связано с притяжением, второе — с отталкиванием [В. Гайтлер (W. Heitler) и Ф. Лондон (F. London), 1927].

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ (іонна)

И о н н о е М. в. вызвано смещением валентных электронов одного атома (аниона) к другому (катиону), между к-рыми возникает эл.-статич. притяжение. Примеры ионных связей — М. в. в галогенидах щелочных металлов. Эти связи нелокализованные и ненасыщаемые. Потенциал ионного М. в. определяется ф-лой

$$V(r) = V_0 \frac{nm}{n-m} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{1}{m} \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right], \quad (2)$$

где $n = 6-9$, $m = 1$; остальные подгоночные параметры зависят от взаимодействующих атомов. Т. к. чисто ионного или ковалентного М. в. не существует, для оценки ионной составляющей в ионно-ковалентной связи вводят параметр электроотрицательность атомов элементов, к-рый определяется полусуммой потенциала ионизации и сродства к электрону. Разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов примерно равна доле ионной составляющей в М. в.

Обезвреживание газообразных и парообразных токсичных веществ

Схема методов обезвреживания газов от газообразных и парообразных токсичных веществ



Выбор аппарата очистки в зависимости от размера частиц

Размер частиц, мкм	Аппараты
40–1000	Пылеосадительные камеры
20–1000	Циклоны диаметром 1-2 м
5–1000	Циклоны диаметром 1 м
20–100	Скрубберы
0,9–100	Тканевые фильтры
0,05–100	Волокнистые фильтры
0,01–10	Электрофильтры



MyShared

Кількісна характеристика адсорбції

Γ

надлишок **адсорбату**, який припадає на одиницю площі поверхневого шару, якщо порівняти з кількістю адсорбату в одиниці об'єму **адсорбенту**

Γ_{∞}

максимально можлива величина моношарової адсорбції

$$\theta = \Gamma / \Gamma_{\infty}$$

ступінь покриття поверхні

При фізичній адсорбції кількість теплоти менше **15 кДж/моль**;
при хемосорбції теплота, що виділяється, може змінюватись у діапазоні **15–200 кДж/моль**.

Проте у випадку дисоціативної адсорбції може спостерігатися поглинання теплоти

Швидкість процесів адсорбції

$$\frac{dN}{dt} = Ae^{-\alpha N}$$

де ***N*** – кількість адсорбованої речовини, ***A*** та ***α*** – постійні, які залежать від температури.

Якщо *N*- росте, то швидкість адсорбції падає !

Зворотний до адсорбції процес, при якому адсорбовані частинки залишають поверхню адсорбенту, називається **десорбцією** (завдяки коливального руху адсорбованих молекул уздовж напрямку дії сили тяжіння між адсорбатом та адсорбентом).

Період таких коливань ~ **10^{-13} с (ІЧ діапазон)**

Середня тривалість часу, який частинка перебуває в адсорбованому стані за рівноважних умов

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}}$$

де Q – теплота адсорбції, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура

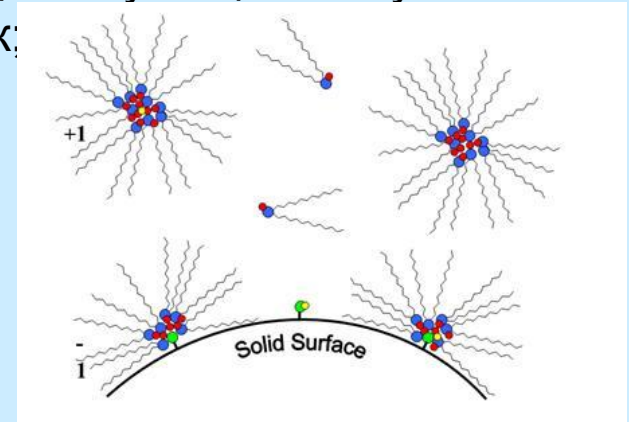
адсорбція має місце в тому випадку, коли τ досягає величини кількох періодів коливань адсорбованої молекули – час, за який між молекулою та поверхнею встановлюється рівновага τ росте, якщо Q росте та T падає

Типовий час: фізичної адсорбції – 10^{-12} – 10^{-6} с,
хемосорбції – більше 10^2 с.

Хімічні сенсори- повільні!!!

Моделі, які описують процеси адсорбції:

- модель центральної чи локалізованої адсорбції, згідно з якою на поверхні адсорбенту існують центри адсорбції, тобто певні ділянки поверхні на яких утворюється сильний адсорбційний зв'язок або розподілені по поверхні двовимірні комірки зі слабким адсорбційним полем сил міжмолекулярної взаємодії. В останньому випадку вважається, що існує щільна упаковка молекул адсорбату на поверхні в межах цих комірок;



- модель двовимірної фази, в якій адсорбований моношар є неідеальним двовимірним газом;
- потенціальна модель, яка базується на існуванні потенціального поля поверхні твердого тіла, в якому адсорбований газ стиснуто поблизу його поверхні та розріджено в зовнішніх шарах.

Основним термодинамічним рівнянням, яке описує адсорбцію, є **рівняння Гіббса**

Свободная энергия Гиббса (или просто **энергия Гиббса**, или **потенциал Гиббса**, или **термодинамический потенциал** в узком смысле) — это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции

Самопроизвольное протекание хим. реакции определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением **энтальпии** (энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенном постоянном давлении системы (ΔH)), и энтропийным $T \Delta S$, обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста её **энтропии**. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса (G , кДж)

В химических процессах одновременно действуют два противоположных фактора — ΔH и $T \Delta S$. Суммарный эффект этих противоположных факторов в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, определяет изменение **энергии Гиббса**

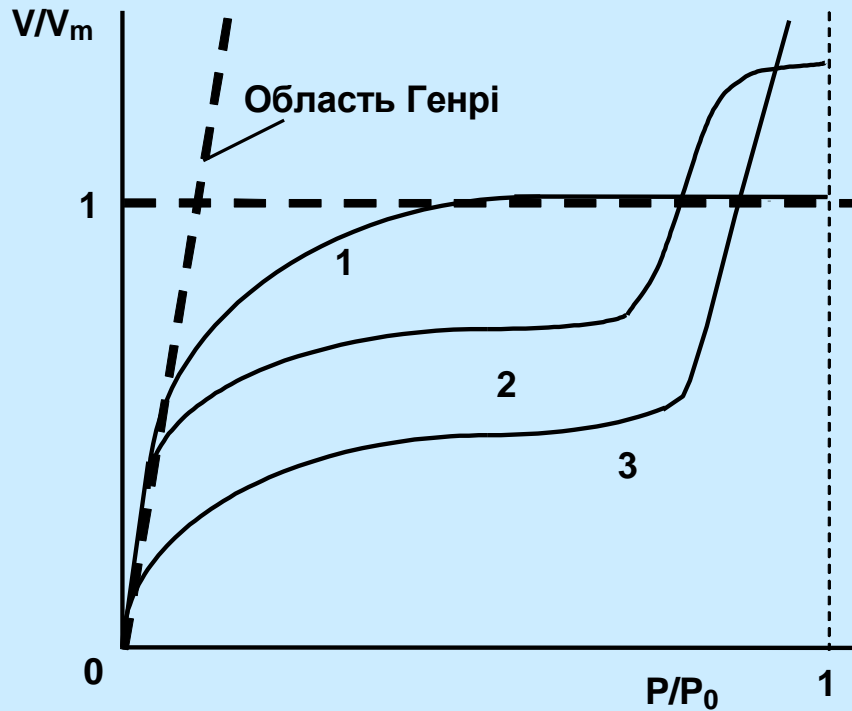
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

$$\Delta G < 0$$

Процесс протекает

Ізотерми адсорбції Ленгмюра

ізотерми адсорбції описують залежності кількості адсорбованої речовини від тиску ***P*** чи концентрації адсорбату ***N*** при постійній ***T***



Приклади ізотерм для моношарової (1) і багатшарової (2, 3) адсорбції

Ленгмюр: прирівняв швидкості адсорбції та десорбції за умови енергетично однорідних поверхонь адсорбенту та за відсутності на поверхні латеральної взаємодії адсорбованих молекул

ступінь покриття поверхні:

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

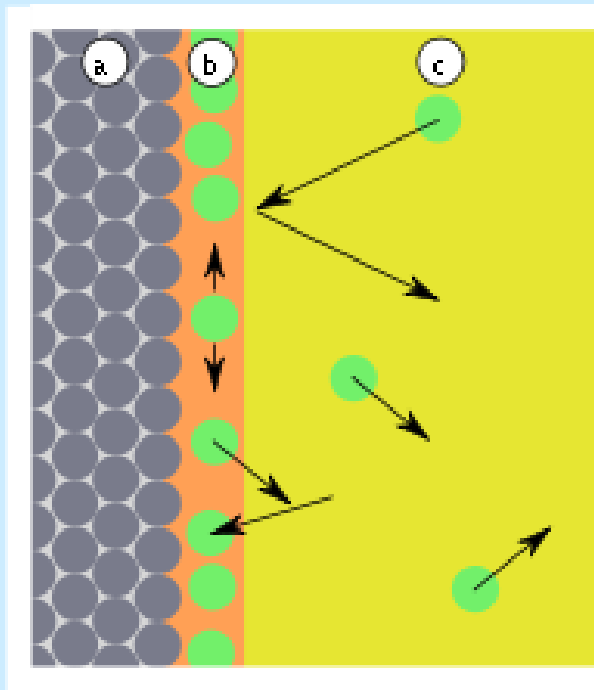
b — константа, яка залежить від температури та типу взаємодії адсорбат–адсорбент

При малих значеннях ***P***:

$$bP \ll 1, \quad \theta \approx bP$$

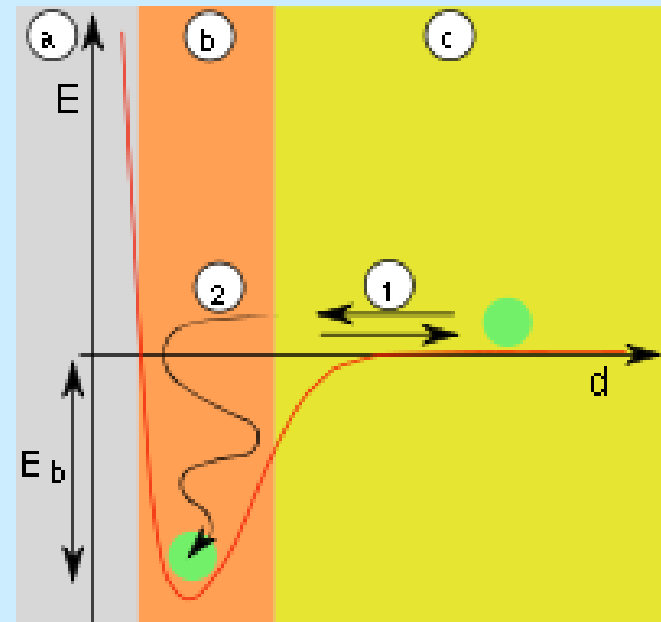
ізотерма має лінійну ділянку (**область Генрі**)

Образование монослоя



а) адсорбент, б) адсорбат,
с) адсорбтив (газовая фаза или
раствор)

Энергетическая диаграмма



а) адсорбент, б) адсорбат, с) газовая
фаза, d - расстояние, E - энергия, E_b -
энергия адсорбции, (1) десорбция,
(2) адсорбция

Основные положения теории БЭТ

- На поверхности сорбента образуются «последовательных комплексов» адсорбционных центров с одной, двумя, тремя и т. д. молекулами адсорбата. Тогда процесс адсорбции можно представить в виде последовательных квазихимических реакций:
- **$S+A=SA$; $SA+A=SA_2$; $SA_2+A=SA_3$; и т.д**
- Константы равновесия этих реакций соответственно равны

$$K_p = \frac{[SA]}{a_o p}$$

$$K_1 = \frac{[SA_2]}{[SA]p}$$

$$K_2 = \frac{[SA_3]}{[SA_2]p}$$

где a_o — концентрация свободных адсорбционных центров.

- Авторы теории БЭТ приняли, что во всех слоях, кроме первого, молекулы адсорбата взаимодействуют между собой также, как и при конденсации. Поэтому было принято, что

$$K_1 = K_2 = \dots = K_L = \frac{a_{жс}}{a_n} = \frac{1}{p_s}$$

Теорія Брунауера – Емметта – Теллера (БЕТ)

модель локалізованої адсорбції з центрами у вигляді двовимірних комірок і відсутності латеральної взаємодії

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

де P_0 – тиск насиченої пари адсорбату, V – об'єм адсорбованого газу, V_m – об'єм газу, необхідний для утворення моношару, постійна C :

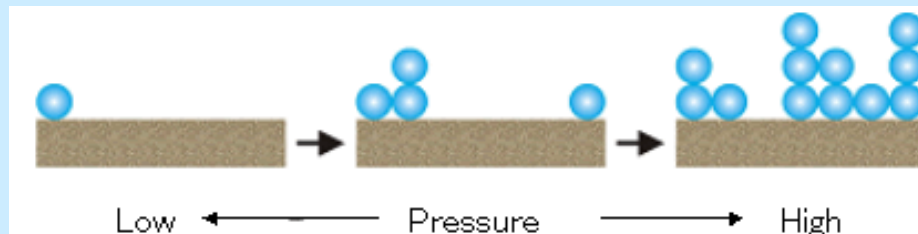
$$C = g e^{\frac{Q-Q_c}{RT}}$$

де Q_c – теплота конденсації, $g \approx 1$ – статистичний множник

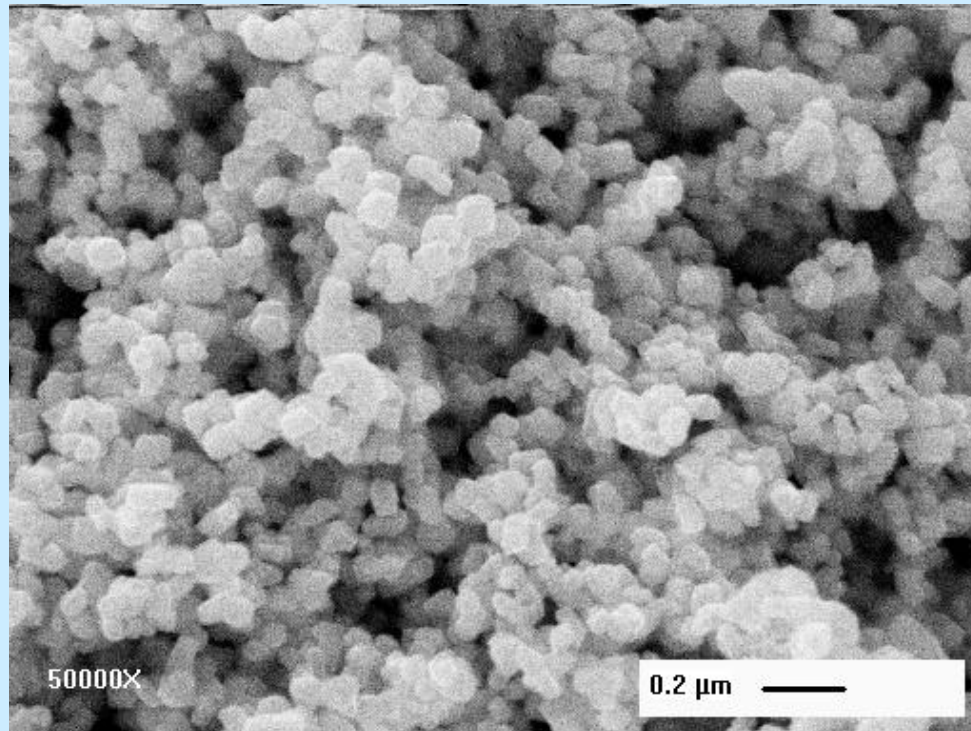
При малих відносних тисках $P/P_0 \ll 1$

Рівняння переходить у рівняння Ленгмюра

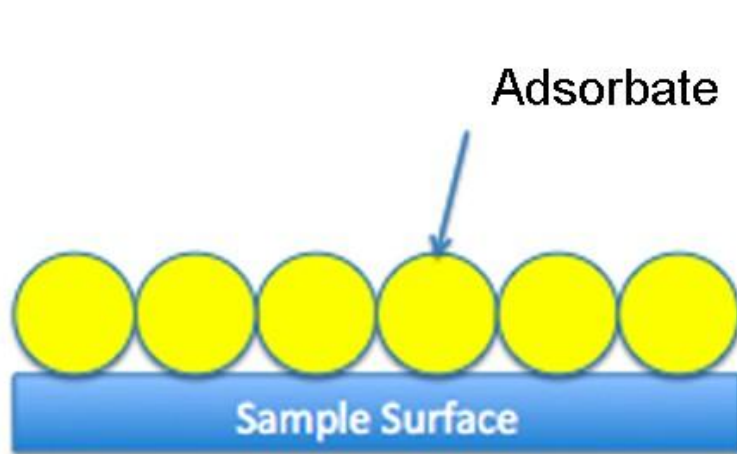
$$V/V_m = \theta = bP/(1+bP) \quad b = C/P_0$$



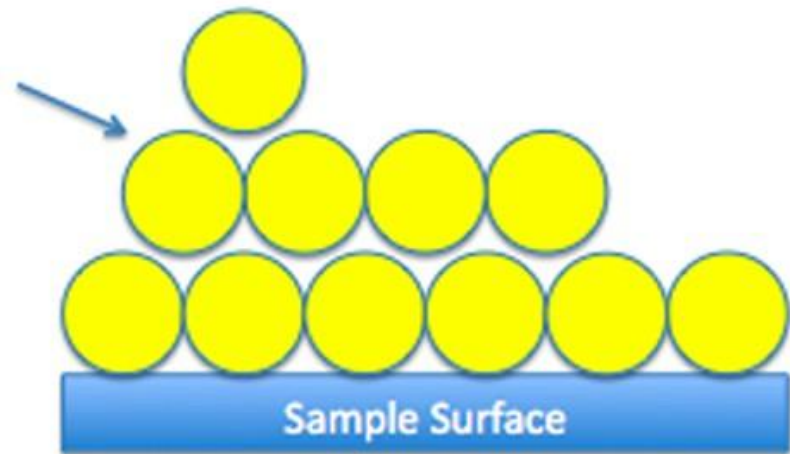
Stephen Brunhauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller (founders of the BET theory) had a great idea almost 80 years ago: use the absorption of gas molecules to measure the surface area of a material



Якщо відомі значення площі поперечного перерізу молекул адсорбату, які знаходяться на поверхні, то за формулою БЕТ можна розрахувати площу поверхні твердого адсорбенту. Використання адсорбатів ксенону, криптону чи етану при $T = -195\text{ }^{\circ}\text{C}$ дозволяє виміряти площу поверхні поруватого адсорбенту.



(a)

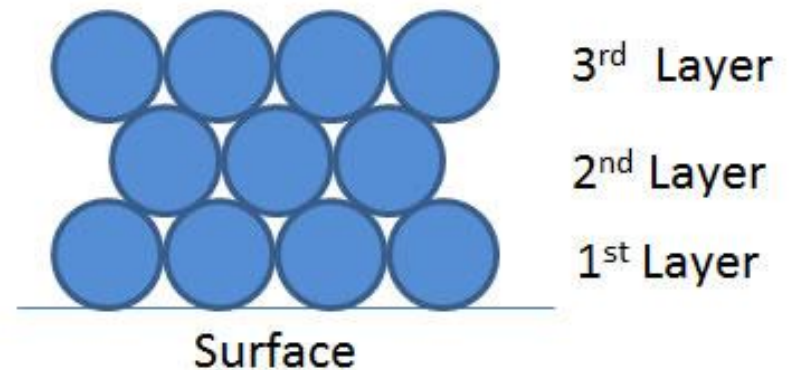


(b)

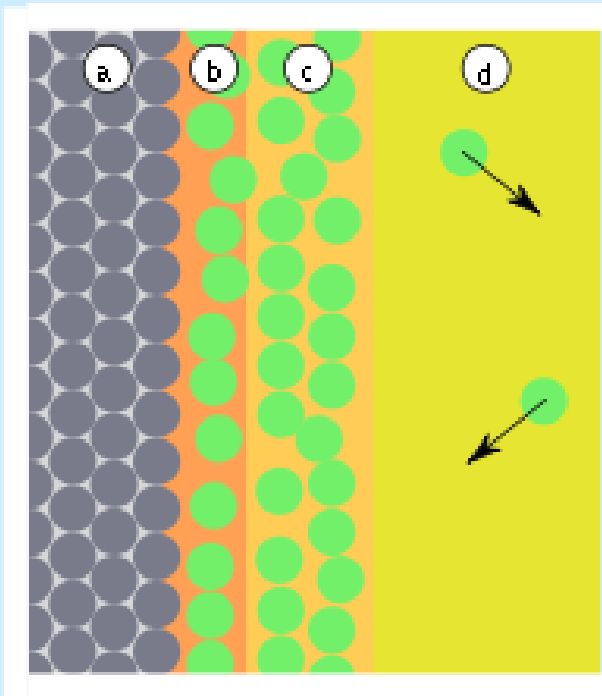
Langmuir model



Brunauer Emmett Teller (BET) model

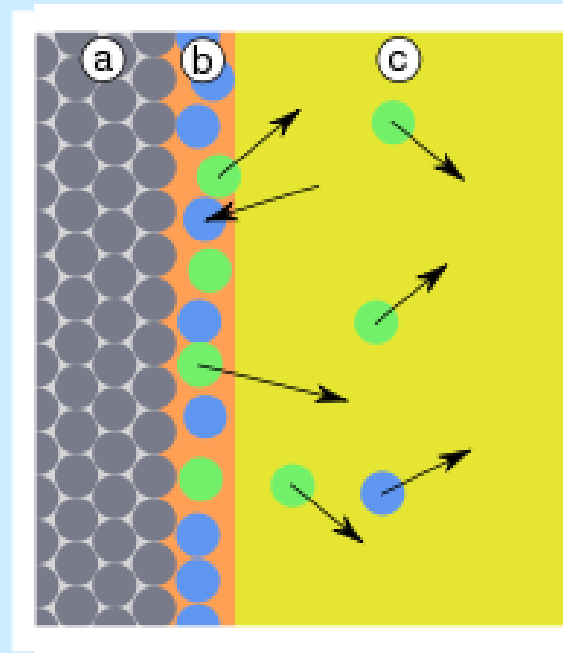


Поликонденсация



a) адсорбент, b) адсорбат,
c) конденсат, d) адсорбтив
(газовая фаза или раствор)

Избирательная адсорбция



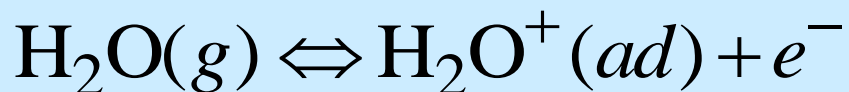
a) адсорбент, b) адсорбат,
c) адсорбтивы (газовая фаза
или раствор): показана
преимущественная
адсорбция частиц голубого
цвета

МЕХАНІЗМИ АДСОРБЦІЇ ВОДИ

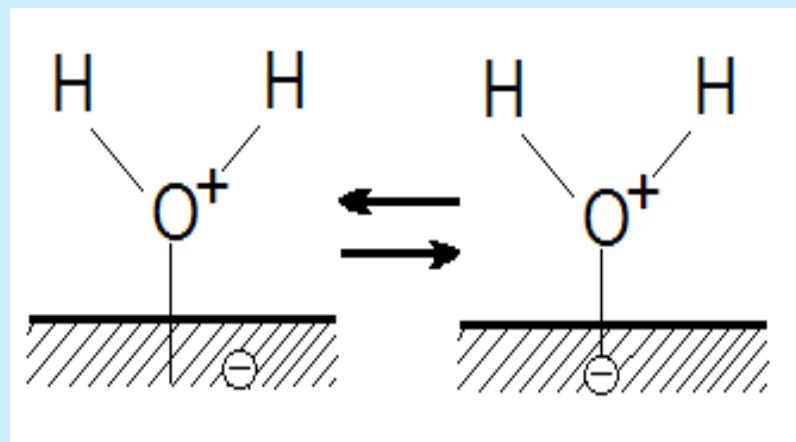
Вода є **слабким електролітом** з можливою слабкою дисоціацією:



недисоціативна
молекул води з **адсорбція**
електрона в оксид: інжекцією



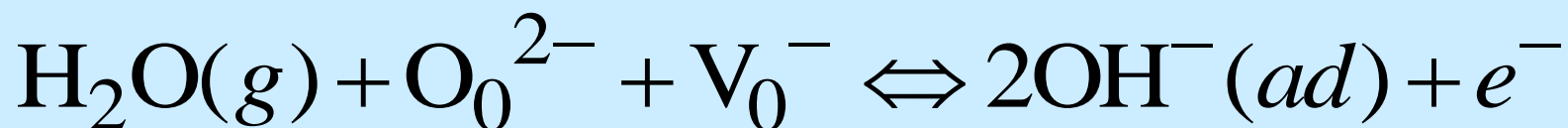
$$[\text{H}_2\text{O}^+] = [e^-]$$



Модель адсорбції молекули води для слабого (а) та сильного (б) зв'язку

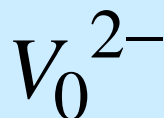
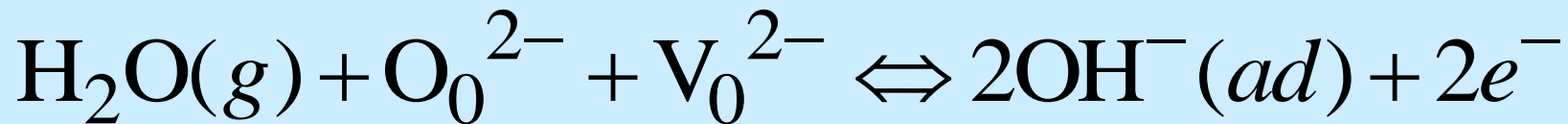
МЕХАНІЗМИ АДСОРБЦІЇ ВОДИ

дисоціативна хімічна адсорбція, коли молекула води взаємодіє з киснем ґратки адсорбенту (для оксидів), що веде до інжекції одного електрона в оксид:



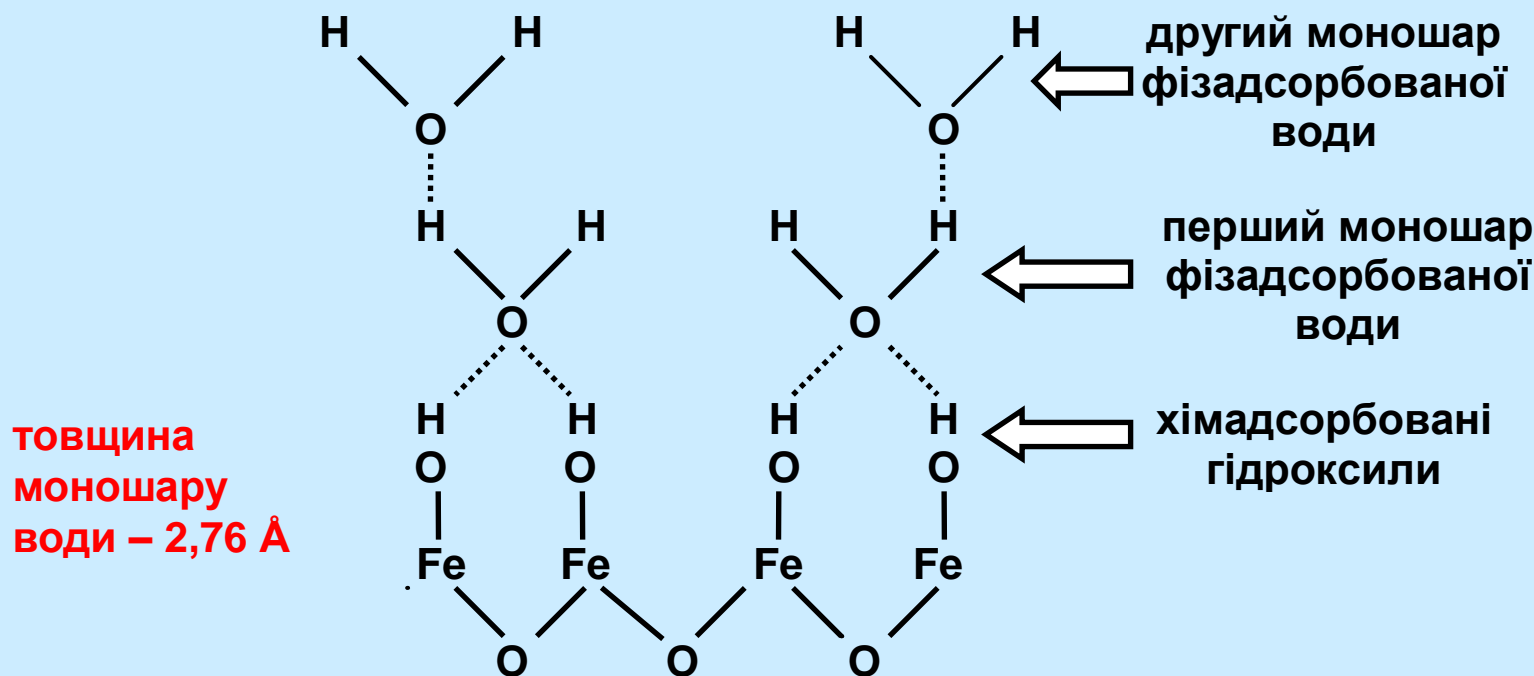
вакансія кисню, яка захопила електрон

дисоціативна адсорбція з інжекцією двох електронів в оксид:



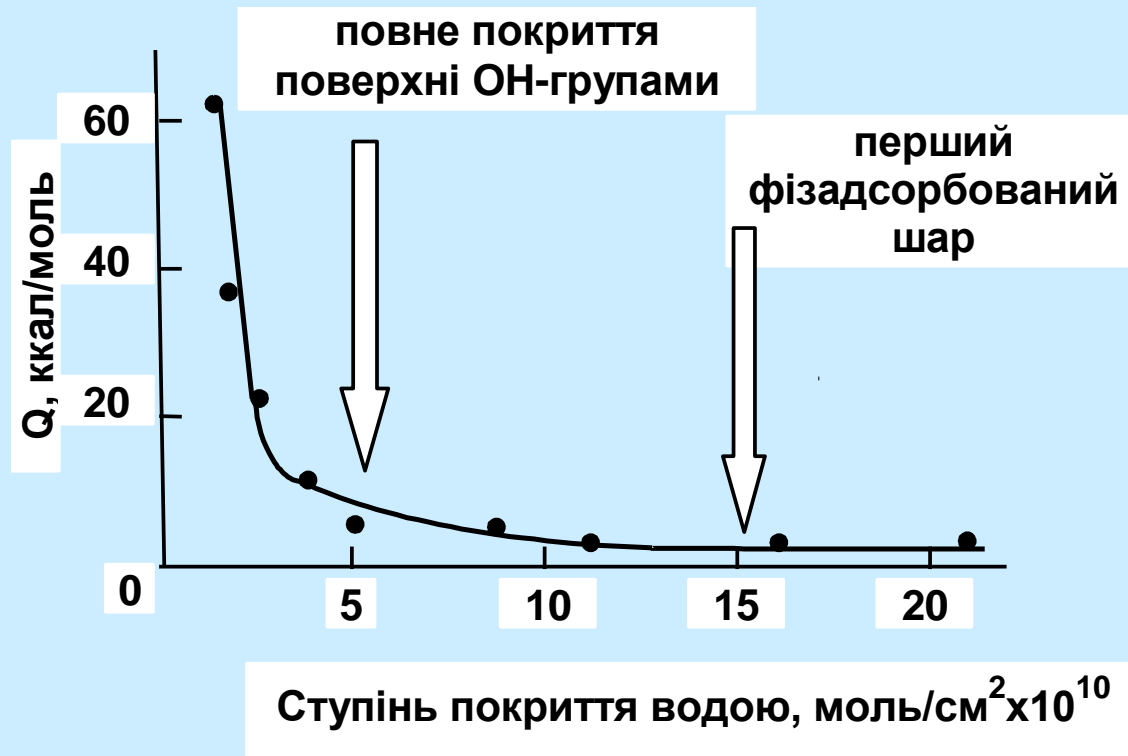
вакансія кисню, яка захопила 2 електрони.

Схематичне зображення процесу адсорбції молекул води на поверхні Fe_2O_3



Якщо пара води хемосорбується на поверхні оксиду за дисоціативним механізмом, то утворюються два поверхневі гідроксиди з кожної молекули води, тобто одна гідроксильна група адсорбується на катіоні металу, а протон формує другу гідроксильну групу із сусіднім іоном O^{2-}

Залежність теплоти адсорбції молекул води Q від ступеня покриття поверхні метал-оксиду



Перший шар фізично адсорбованих молекул води на поверхні метал-оксиду, який вкрито гідроксилами, утворюється за рахунок подвійного водневого зв'язку з однією молекулою води. Наступні кілька шарів фізично адсорбованих молекул води мають льодоподібну структуру із формуванням рідинноподібного адсорбату. Із зростанням ступеня покриття водою поверхні адсорбенту зменшується величина теплоти адсорбції

Адсорбция зависит:

1. Природы адсорбента;
2. Природы адсорбата;
3. Температуры; $\uparrow T$, адсорбция \downarrow
4. Давления. $\uparrow P$ (для газов), адсорбция \uparrow

Физическая адсорбция	Химическая адсорбция
1) Теплота адсорбции $\sim 10 \div 30$ кДж/моль	1) $\sim 100 \div 300$ кДж/моль
2) Скорость адсорбции $W \sim a$ – число ударов о стенку	2) $W = a \cdot \exp(-E/RT)$, где $E > 80 \div 120$ кДж/моль
3) Температурная зависимость скорости $W \sim a \sim \sqrt{T}$	3) $W \sim \exp(-E/RT)$ – скорость резко увеличивается с температурой
4) Адсорбция неспецифична и ряд по адсорбируемости сохраняется на любом адсорбенте.	4) Адсорбция специфична. Данный газ может с одним адсорбентом реагировать, с другим – нет.

При великих концентраціях газу для даної температури може відбуватися конденсація адсорбату в капілярах (для пористого адсорбенту).

За формулою Кельвіна, умова капілярної конденсації в порах

$$\frac{2\sigma}{a} \cos \theta_s = -\frac{RT}{V} \ln \frac{P}{P_0}$$

σ — поверхневий натяг, a — радіус пор, V — молярний об'єм рідкого адсорбату при температурі T , P/P_0 — відносний тиск, θ_s — кут змочуваності стінок капіляра адсорбатом.

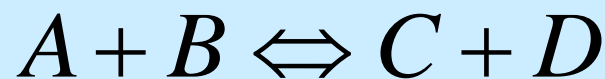
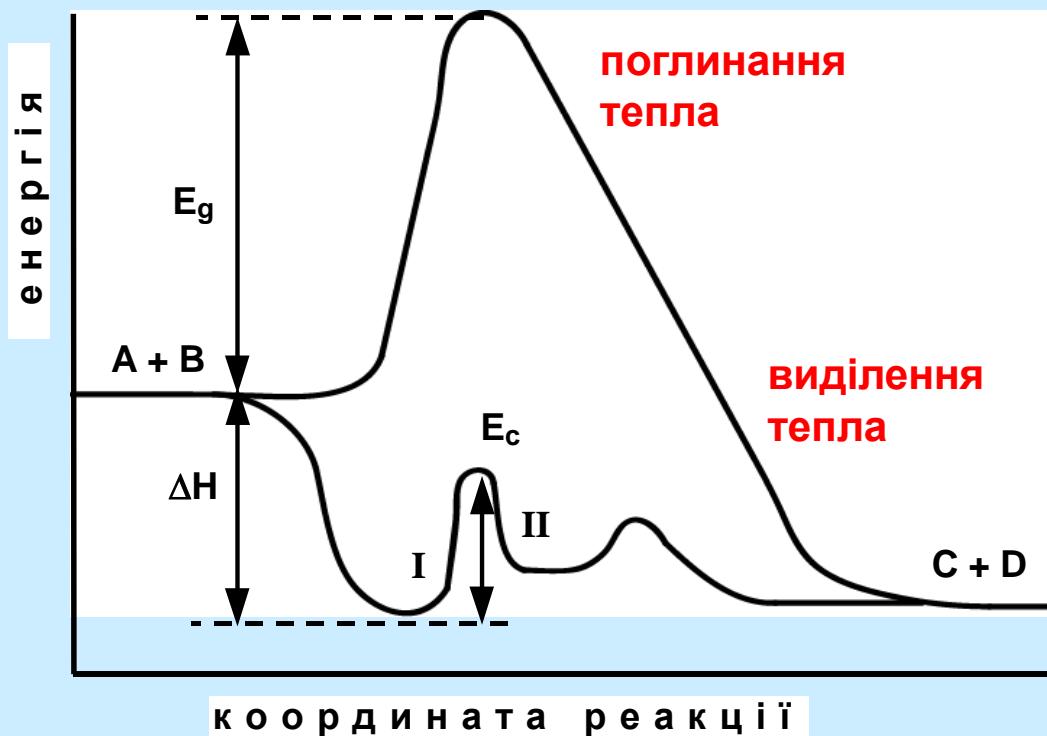
при адсорбції води в поруватий кремній з радіусом пор 3×10^{-9} м конденсація відбувається при відносній вологості RH

$$(RH = 100P / P_0) = 75 \%$$

$$\sigma = 7,3 \times 10^{-2} \text{ Н/м}, V = 1,8 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль при кімнатній температурі}$$

ВИКОРИСТАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ

Каталізатори – це матеріали, які підвищують швидкість хімічної реакції без зміни її результатів. За присутності каталізатора швидкість хімічної реакції зростає за рахунок зниження активаційної енергії реакції.



Інтенсивність цієї реакції:

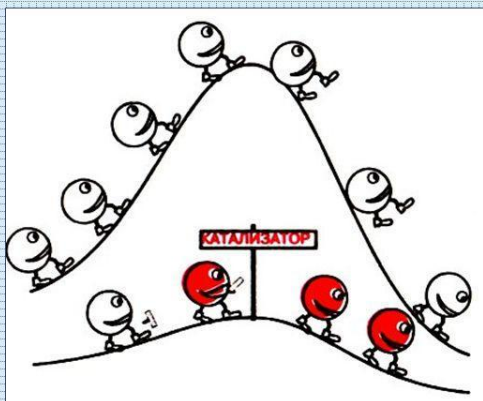
$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma[D]^\delta$$

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Енергетична конфігураційна діаграма для реакції

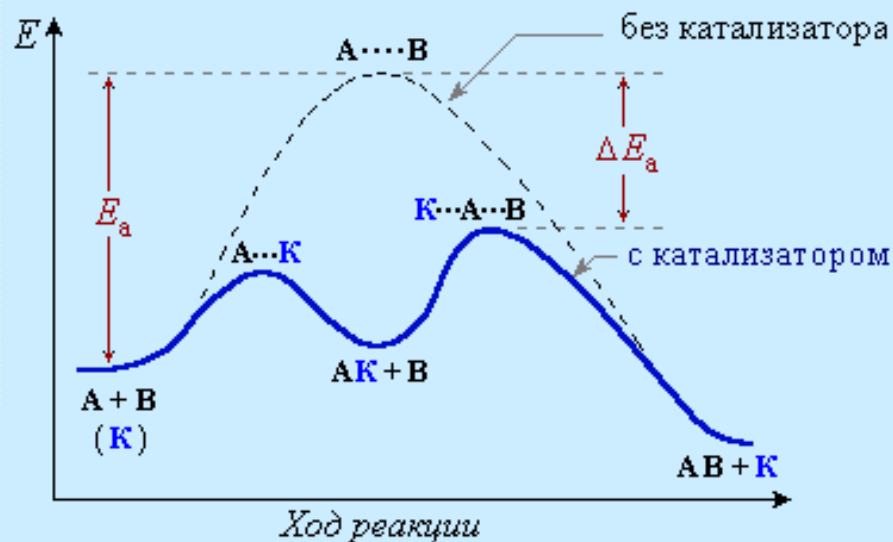
Активаційна енергія: E_g – реакція для гомогенної газової фази,
 E_c – гетерогенна каталітична реакція

Катализ



MyShared

Влияние катализатора (К) на энергию активации (E_a) реакции $A+B \xrightarrow{K} AB$

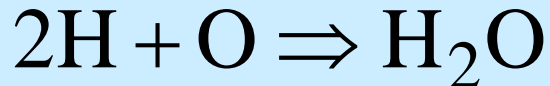
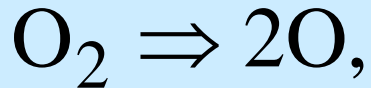


П'ять факторів, що впливають на визначення ефективності каталітичної реакції:

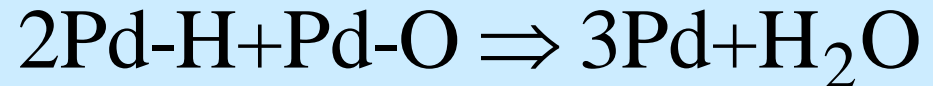
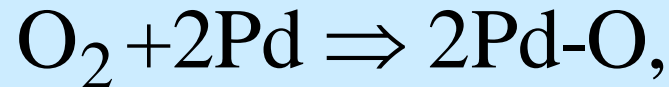
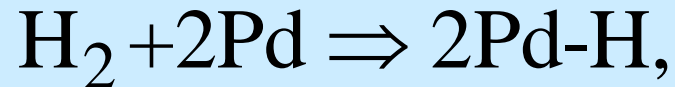
- транспорт газів до поверхні твердого тіла;
- адсорбція газів на поверхні твердого тіла;
- реакція між адсорбованими частинками та/чи з поверхнею твердого тіла;
- десорбція поверхневих частинок і продуктів реакцій;
- транспорт газоподібних реагентів і продуктів від поверхні.

Адсорбція водню в кисневій атмосфері на поверхню твердого тіла (для водневого двигуна)

Без каталізатора



За присутності каталізатора

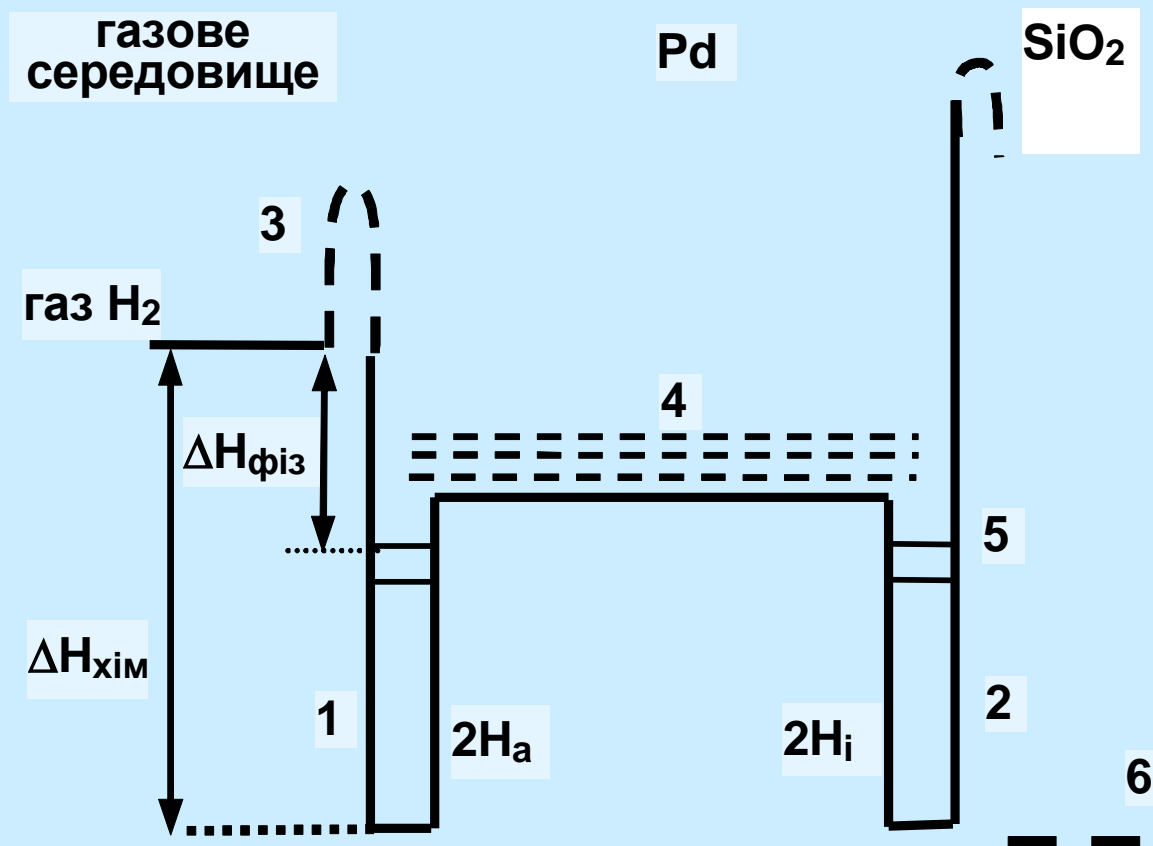


Реакції 1,2- ендотермічні,
3- екзотермічна

перші дві реакції потребують
значно менше енергії !!!

Молекули водню розчиняються в Pd, перебудовують свою електронну структуру й легко утворюють зв'язок Pd-H

Енергетична діаграма



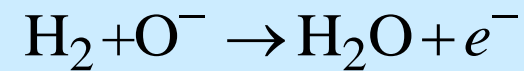
Енергетична конфігураційна діаграма для адсорбції молекул H_2 у системі $Pd-SiO_2$. Показано: вузли хемосорбції на поверхні Pd і в інтерфейсі $Pd-SiO_2$, які мають однакові властивості (1 та 2); додатковий потенціальний бар'єр для дисоціації H_2 через адсорбовані на поверхні Pd молекули O_2 (3); вузли об'ємної адсорбції в Pd , які заповнюються при низьких температурах і високих концентраціях H_2 , (4); вузли фізадсорбції водню (5), рівні іонів оксиду (6)

Енергія хемосорбції газів на поверхні металів

Газ	Метал	ΔH (ккал/моль)	Газ	Метал	ΔH (ккал/моль)
O ₂	W	194	H ₂	Rh	28
	Mo	172		Pd	26
	Rh	118		Mn	17
	Pd	67	N ₂	W	95
	Pt	70		Ta	140
H ₂	Ta	45		Fe	70
	W	45	CO	Ti	153
	Cr	45		W	82
	Mo	40		Ni	42
	Ni	30		Fe	46
	Fe	32			

БАЗОВІ ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ТРАНСДЬЮСЕРІВ

Яка фізична величина змінюється	Тип трансдюсера	Приклади сенсорної структури
Опір ΔR або імпеданс ΔZ	Електричний (2-, 3-, 4-електродний)	Метал-оксидний напівпровідник, органічний напівпровідник, нанокристалічний напівпровідник
Ємність, ΔC	Електричний (інтегрована ємність)	Метал–діелектрик (оксид)–напівпровідник (МДН, МОН)
Робота виходу, $\Delta \Phi$	Електричний (польова структура, метод Кельвіна)	GazFET, бар'єр Шотткі, МДН, МОН



$$e\varphi_{Bn} = e(\varphi_m - \chi)$$

БАЗОВІ ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ТРАНСДЬЮСЕРІВ

Маса, Δm	П'єзоелектричний	Кварцовий мікробаланс (QMB), поверхнева акустична хвиля (SAW)
Температура, ΔT	Калориметричний	Пелістор, термопара, терморезистор
Оптичне поглинання, коефіцієнт відбиття, оптична товщина nd	Спектрофотометричний, еліпсометричний	Нанокремній, кварцове оптоволокно, інтерференційний фільтр, поверхневий плазмонний резонанс
Параметри люмінесценції	Люмінесцентний	Нанокремній, оптод

Приклади сенсорних структур



**Metal-Oxide
Semiconductor**



**Conducting
Polymer**



Quartz Microbalance

Lab-on-a-Chip

(Body Fluid In; Answer Out)

