

Katı Yüzeyi ve Adsorpsiyon Olayı

Efe Ok
efeok3545@gmail.com

Bir katı maddenin yüzeyine atom, iyon veya moleküllerin tutunmasına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, genel olarak iki çeşittir: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyon gerçekleşirken yüzey (adsorban) ve tutunan maddeler (adsorbat) arasında zayıf bir etkileşim türü olan van der Waals etkileşimleri gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon gerçekleşirken ise adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bir kovalent bağ oluşumu gözlenir.

Adsorpsiyon oda koşullarında kendiliğinden gerçekleştiği için ΔG^0 değeri negatiftir. Adsorpsiyon gerçekleştiğinde bağlanan molekül artık sabit bir yüzeye tutunduğundan hareket kabiliyetini kaybeder ve düzen artar. Bu yüzden, tüm fiziksel adsorpsiyonlarda ve çoğu kimyasal adsorpsiyonda ΔS^0 'ın değeri 0'dan küçüktür (negatiftir). $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ denkleminin çözümünden ΔH^0 ifadesi, negatif bir değer alır. Bu ifadenin negatifiğiyle adsorpsiyonun türü bağdaştırılır. Eğer entalpi değişimi $-40 \frac{kJ}{mol}$ den daha az negatifse fiziksel, daha negatifse kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmiş kabul edilir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğada bulunan gözenekler çok çeşit boyuttadır bazı gözenekler makro boyutta olup metreler ile ölçülebilir (mağaralar, tepeler) bazıları ise mikro alemde gözlenir. Genişliği 2 nm'den küçük olan gözeneklere mikrogözenek, 2-50 nm arası olan gözeneklere mezogözenek, 50 nm'den büyük gözeneklere makrogözenek adı verilir.

Bir katı yüzeyinin belli bir kısmı kimyasal adsorpsiyon yapabilir veya birden fazla sayıda (tam sayı olmak zorunda değil, tam sayı olmazsa teras adı verilen durum oluşur) katmanıyla fiziksel adsorpsiyon yapabilir. Böyle bir durumda kimyasal adsorpsiyon için kullanılan yaygın bir öncül, yüzey alanı kaplanma kesridir. Yunan Alfabeti'nden teta harfi ile gösterilir ve 0 ile 1 arasında (0 ve 1 dahil) değerler alabilir:

$$\theta \text{ (teta)} = \frac{A_{\text{kaplanan yüzey}}}{A_{\text{adsorpsiyon yapabilecek toplam yüzey}}}$$

Çok aşıkardır ki, $\theta=1$ olması durumunda katı adsorpsiyon yüzeyinde boş bölge kalmamıştır tüm alan işgal edilmiştir ve desorpsiyona (adsorbe olmuş maddenin yüzeyden ayrılması) açıktır. Tam tersi durumda ise ($\theta=0$) yüzey desorpsiyon yapamaz tamamen adsorpsiyona açıktır.

Fiziksel adsorpsiyonda teta ifadesi kullanılmaz çünkü birden fazla tabaka ile kaplanabilir ve değeri 1'den büyük olur. Zaten bu yüzden fiziksel adsorpsiyonda v_{mon} tarzı ifadeler bulunmaz. Adsorpsiyon olayını (kimyasal veya fizikseli ayrı ayrı) daha iyi açıklayabilmek için çeşitli adsorpsiyon denklemleri geliştirilmiştir. Bunlar arasından en yaygın olanlarından biri **Langmuir İzotermi**'dir.

Langmuir İzotermi Langmuir izoterminde adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları için genel bir eşitlik bulunmaktadır:

$$r_a = k_a(1 - \theta)p = s_0Z = s_0(s\pi mk_B T)^{-\frac{1}{2}}(1 - \theta)p = A_a e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$r_d = k_d\theta = \frac{\ln(2)}{t_{\frac{1}{2}}}\theta = A_d e^{-\frac{E_d}{RT}}\theta = \frac{\ln(2)}{\tau_0} e^{-\frac{E_d}{RT}}\theta$$

Bu ifadelerde kullanılan;

$k_{a/b}$: ileri/geri yönlü hız sabiti

s_0 : açık temiz yüzeye çarpan maddenin tutunma olasılığı

θ : kapalı yüzey kesri

Z : birim zamanda moleküllerin yüzeye çarpışma sayısı

k_B : Boltzmann sabiti

$A_{a/d}$: ileri/geri yönlü Arrhenius faktörü

$E_{a/d}$: ileri/geri yönlü aktivasyon enerjisi

$t_{\frac{1}{2}}$: yarılanma ömrü

τ_0 : bir frekans sabiti, kimyasal adsorpsiyonlar için $\tau_0 = 10^{-14} s^{-1}$ dir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olduğu denge noktasında şu eşitlik yazılıp yeniden düzenlenebilir:

$$k_a(1 - \theta)p = k_d\theta$$

$$\underbrace{K}_{\frac{k_a}{k_d}}(1 - \theta)p = \theta$$

$$\theta = \frac{Kp}{Kp + 1} = \frac{n}{n_m} = \frac{v}{v_m}$$

Burada n_m ve v_m ifadeleri, tek tabaka kaplanması için gerekli madde molü veya hacmidir.

Bu ifadeyi $y=ax + b$ denkleminde oturtmak için yapılacak işlemler şöyledir:

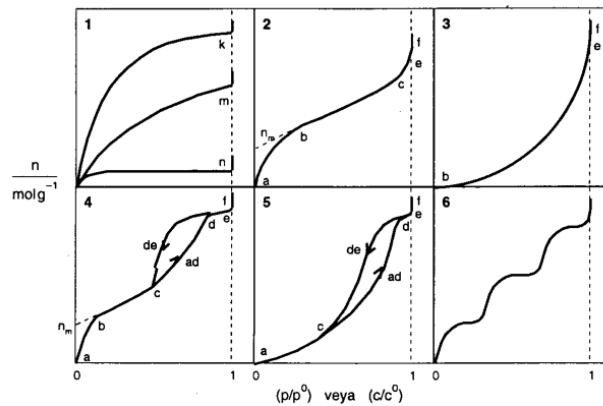
Adım 1: Eşitliğin sol tarafında bulunan (θ) yerine $\frac{n}{n_m}$ ifadesini yazılır.

Adım 2: Sol taraftaki n pay ifadesi ile sağ taraftaki $(Kp)+1$ paydası yer değiştirilir.

Adım 3: Sol taraftaki kesir, aynı paydaya sahip toplama durumundaki iki kesre ayrılıp yazılır.

Adım 4: Her taraf K ile bölünür.

Adsorpsiyon İzotermi: Adsorpsiyon İzotermi, x eksenine bağlı basınç değerleri ($z = \frac{p}{p^0}$) y eksenine ise gram adsorban başına tutunan madde molü (n) girilir. Bu noktalar birleştirildiğinde 6 tip adsorpsiyon izotermi elde edilir. Bunlardan bazıları (2 ve 4) başta yüksek eğimli olup sonradan eğimi azalma eğilimi gösterir. Bu tür eğrilerde sağdan uzantı çekip $y=0$ hizasında x ekseninin kesildiği yere bakılır, burası bizim için n_m 'dir. Çünkü ilk tabakanın adsorpsiyonu başta basınçla çok hızlı artar. Sonrasında adsorban yüzeyi işgal edildiğinden yeni moleküllerin yeni adsorpsiyon oluşturması işlemleri daha yavaş gerçekleşir. Kaplanma kesri değişim grafiğinin kırınma uğradığı nokta monomoleküler kaplanma kapasitesini verir (n_m).



1) Buradan elde ettiğiniz denklemi yazınız.

2) Bir metal tozu üzerinde azotun 77°K 'deki adsorpsiyonu için aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

p(mmHg)	100	200	300	400	500	600	700
n(10 ⁻⁴ mol)	1,51	2,75	3,77	4,64	5,45	6,15	6,81

3) Adsorpsiyon izotermini çizerek adsorpsiyonun hangi tip adsorpsiyon izotermine uyduğunu gösteriniz.

4) Grafik çizerek veya hesap makinesi kullanarak Langmuir denklemindeki sabitleri bulunuz. (n_m , K)

5) Örtülme kesrinin 0,5 olabilmesi için aynı sıcaklıktaki- denge basıncı ne olmalıdır?

Langmuir izotermine uyduğu bilinen bir adsorpsiyon olayında 350°K'de 13.04 atm H atom gazı basıncı altında Paladyum/Karbon alaşım yüzeyine H atomlarının çarpması için hız sabiti $3.45 \cdot 10^{17} s^{-1}$ 'dir. Fakat birim sürede çarpan moleküllerin tutunma olasılığıyla ilgili şöyle bir ifade dizisi bulunmaktadır:

İlk 145 saniyede gönderilen H atomları doğrudan atom yüzeyine tutunmaktadır.

Sonraki süreçte 145-375 sn arasındaki süreçte her fırlatılan H atomunun katı yüzeyinden sekip geri gelip tekrar çarpıp ikinci çarpmada bağlandığı varsayılır. Bu yüzden; molar atom kütlelerinin B sabiti ile çarpılması sonucu elde edilen değer, hız sabitiyle çarpılıp bir diğer farklı ikincil hız sabitinin eldesiyle hesaplanır. (B sabiti=0.082/8.3145) (H atomu molar kütleleri 1.008 g/mol)

375 sn'den sonra tutunma olasılığı daha da azalmakta olup başta verilen tutunma hız sabitinin, ($\frac{\text{molar atom kütleleri}}{R^2} + 1.73 \cdot 10^{-3}$) ile çarpımından elde edilen üçüncül hız sabitinin eldesiyle hesaplanır.

6) Buna göre 448 sn sonra Pd/C yüzeyine tutunan H atomlarının mol sayısını hesaplayınız.

7) 448 saniye sonundaki kaplanma kesri (teta) 0.7328 değerine eşit ise K denge sabitini hesaplayınız.

8) Aktivasyon enerjisinin $133 \frac{kJ}{mol}$ olduğu bilindiğine göre 500°K ve 700°K'de denge sabitini hesaplayınız. (hız sabitlerinde kullandığımız Van't Hoff eşitliğini kullanabilirsiniz.)