

# YÜZEY KİMYASI

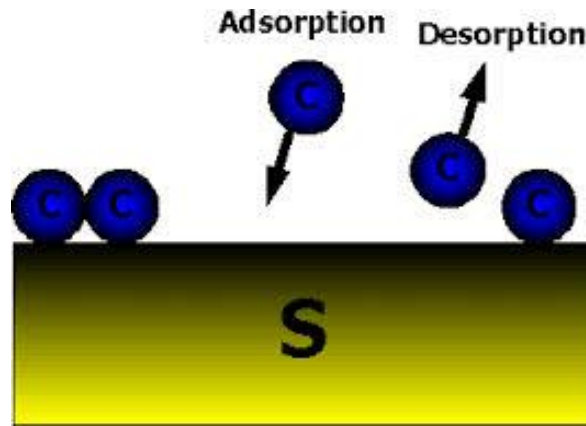
İki faz arasındaki düzleme **yüzey** ya da **arayüz** denir.

- Dengelenmemiş kuvvetler nedeniyle arayüzdeki atom, iyon yada moleküller yığın fazlarda bulunanlara göre daha etkindirler.
- Atom iyon ve molekül gibi taneciklerin bir katı yüzeyindeki tutunması olan adsorpsiyon olgusu bu nedenle ortaya çıkmaktadır.

# ADSORPSİYON

## ADSORPSİYON OLGUSUNA İLİŞKİN BAZI KAVRAMLAR

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına **adsorpsiyon**, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına **desorpsiyon**, katıya **adsorplayıcı**, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise **adsorplanan** adı verilir.



- T,P=sabit, kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki **adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$  daima eksi işaretlidir.**
- Gaz ya da sıvı ortamında **daha düzensiz** olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki **adsorpsiyon entropisi,  $\Delta S$ 'de daima eksi işaretlidir.**
- $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$  eşitliğinden **adsorpsiyon entalpisi eksi işaretli olur.**
- **Adsorpsiyon ısı** da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima **ısı salan** yani **ekzotermik** olduğunu göstermektedir.

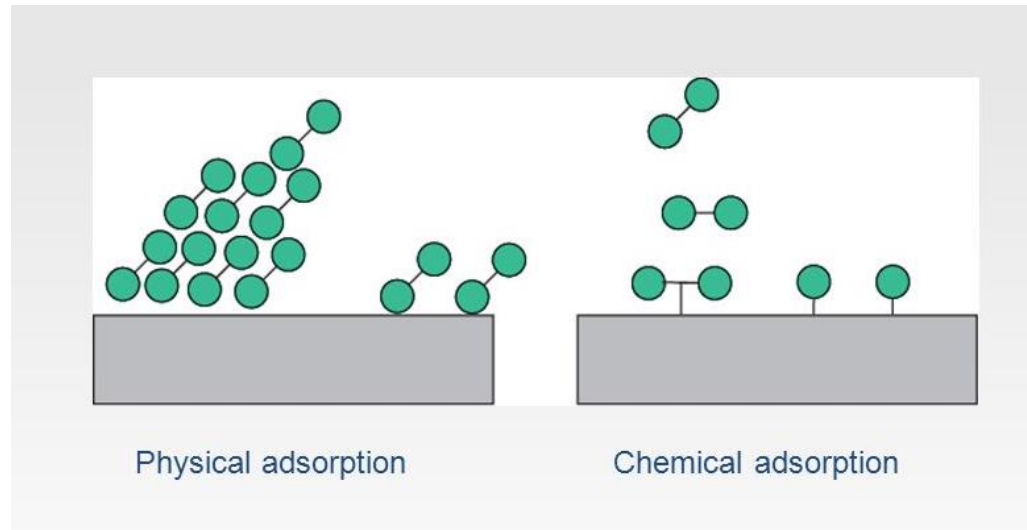
# ADSORPSİYON ISISI

$-20 \text{ kJmol}^{-1}$   Fiziksel adsorpsiyon

$-200 \text{ kJmol}^{-1}$   Kimyasal adsorpsiyon

- ❖ Adsorpsiyon ısısı  $-20 \text{ kJ/mol}$  civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara **fiziksel adsorpsiyon**,
- ❖  $-200 \text{ kJ/mol}$  civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise **kimyasal adsorpsiyon** denir.

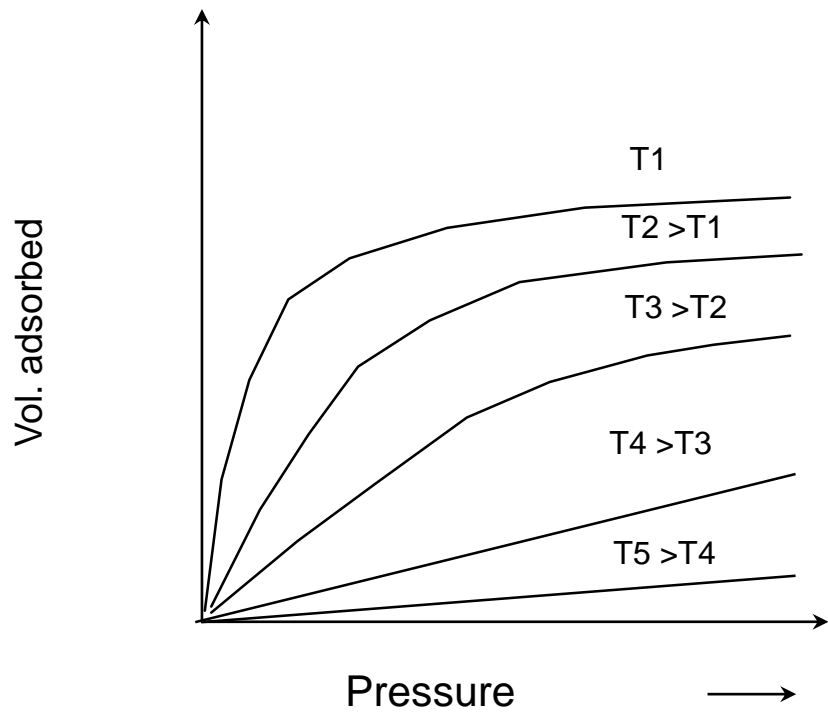
- ❖ Fiziksel adsorpsiyon sırasında zayıf **van der Waals çekim kuvvetleri** etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ve yüzey arasında bir **kimyasal bağ** ve genellikle de **kovalent bağ** oluşmaktadır.
- ❖ Kimyasal adsorpsiyon yalnızca **bir tabakalı** olabilirken, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da **çok tabakalı** olabilir.
- ❖ Çoğu fiziksel adsorpsiyonlar **tersinir** olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar **tersinmezdir**.



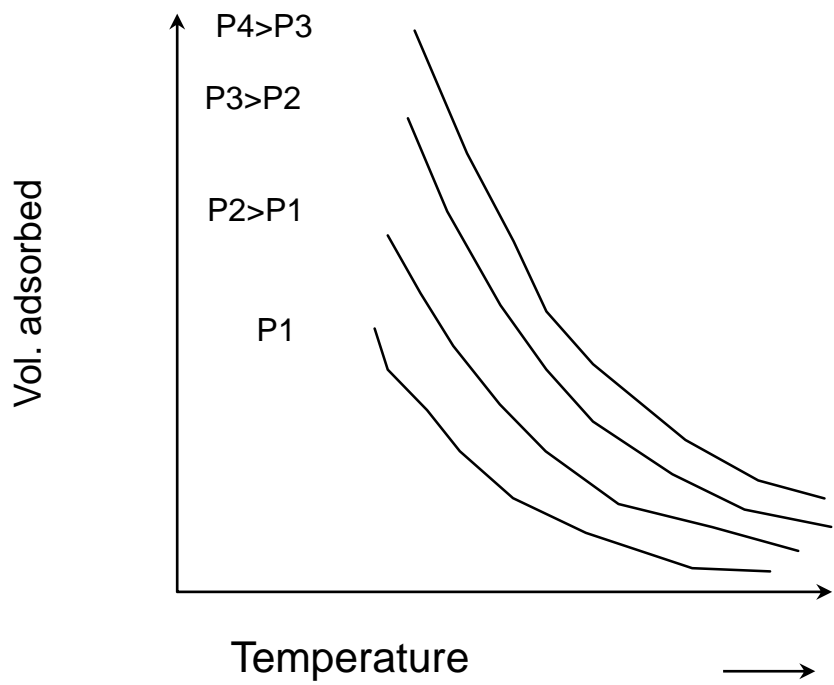
## Adsorplanan Madde

- Adsorplayıcının katı olması durumunda bir gramında adsorplanan madde miktarı, **kütle, mol olarak**
- Adsorplayıcının gaz veya buhar olması durumunda **indirgenmiş hacim** olarak verilmektedir.
- Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir.
- Çözeltiden adsorpsiyon sırasında *çözeltinin derişimindeki düşmeden*, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit  $T$ ,  $V$  'deki *gazın basıncındaki azalmadan* ya da sabit  $T$ ,  $P$  'deki *gazın hacmindeki azalmadan* adsorplanan madde miktarına geçilebilir.

- Adsorplayıcı, adsorplanan ve **sıcaklık sabit** tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon yalnız basınca, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Adsorplanan madde miktarının basınçla yada derişimle değişimini veren çizgilere **adsorpsiyon izotermi** denir.
- Adsorplayıcı, adsorplanan ve **basınç sabit** tutulduğunda, adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlıdır. Adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere **adsorpsiyon izobarı** denir.
- Adsorplayıcı, adsorplanan ve **hacim sabit** tutulduğunda, adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlıdır. Adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere **adsorpsiyon izokoru** denir.



**Adsorption Isotherm**



**Adsorption Isotherm**



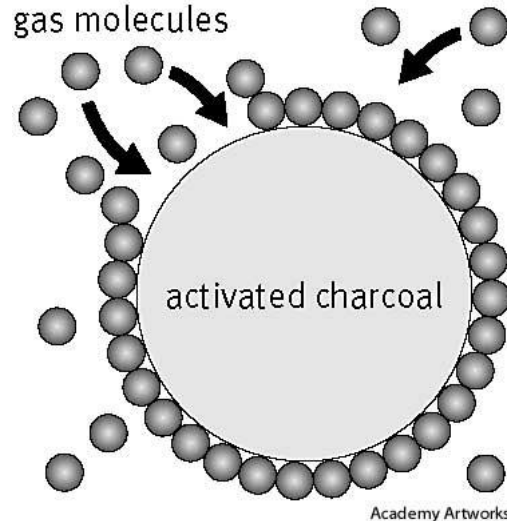
- Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına **tek tabaka kapasitesi** denir.
- Tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram adsorblayıcı katının sahip olduğu yüzeyin alanı **özgül yüzey alanı** olarak adlandırılır.

## Adsorplayıcı katılar

Tüm katılar az yada çok adsorplama kapasitesine sahiptirler.

Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömür, kil, zeolitler ve çeşitli metal filizleri

Adsorplama gücü yüksek olan bazı yapay katılar; aktif kömür, silikajeller, metal oksitler, katalizörler ve bazı özel seramikler



❖ Adsorplama gücü yüksek olan katılar genellikle **gözenekli yapıya** sahiptirler. Katıların içinde bulunan boşluk , oyuk ve çatlaklar **gözenek** olarak adlandırılır.

**Mikrogözenek:** Genişliği 2nm den küçük olan gözenekler

**Mezogözenek:** Genişliği 2nm ile 50 nm arasında olan gözenekler

**Makrogözenek:** Genişliği 50nm den büyük olan gözenekler

## Pore Size



❖ **Bir katının adsorplama gücü** bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir:

**Özgül yüzey alanı:** Katının bir gramında bulunan gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyidir.

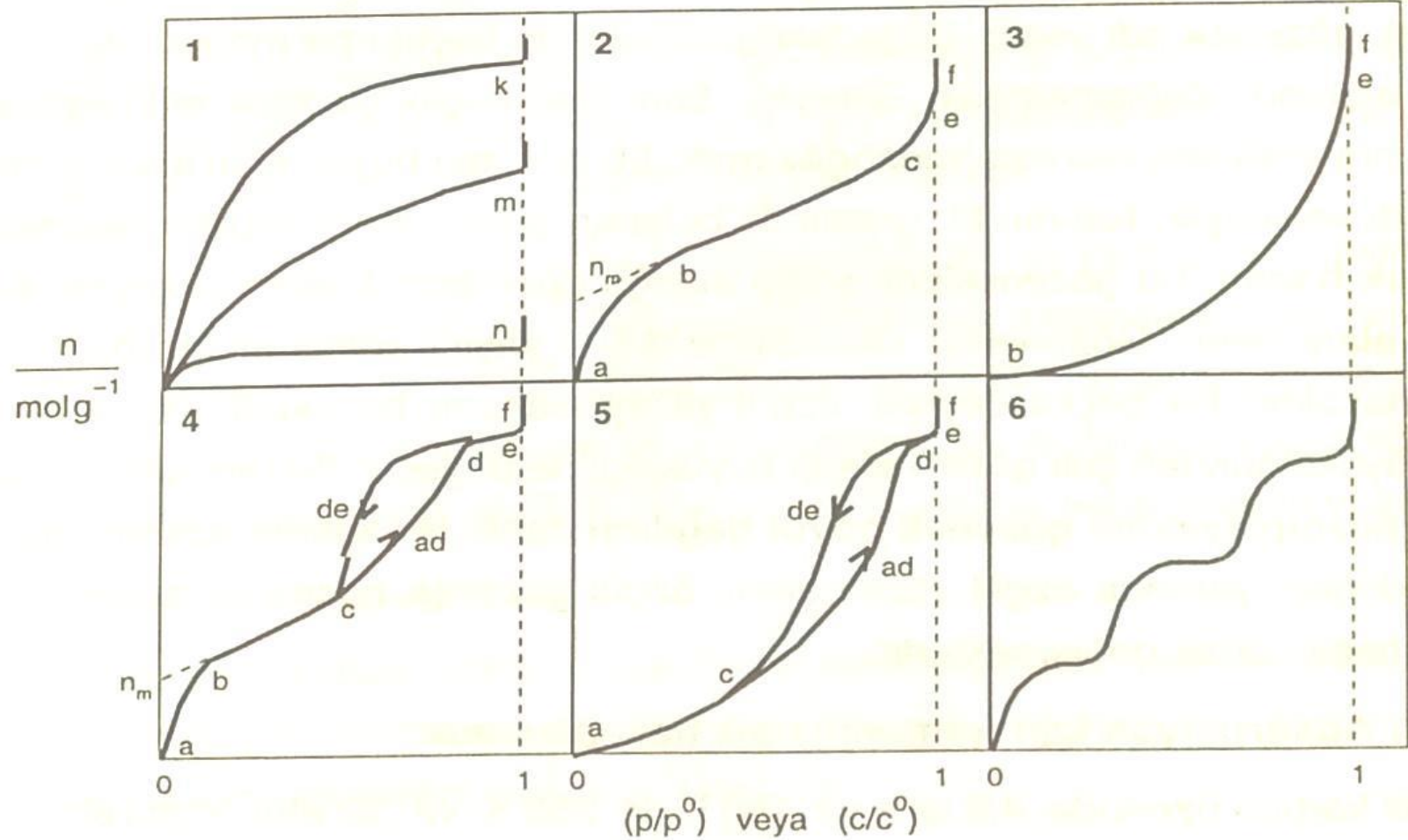
**Özgül gözenek hacmi:** Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmidir.

**Gözenek boyut dağılımı:** Gözeneklerin büyüklük dağılımına denir.

❖ Özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artar.

# **ADSORPSİYON İZOTERMLERİ**

- Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi aşağıda gösterilen 6 tip izoterm eğrisinden birine benzer.

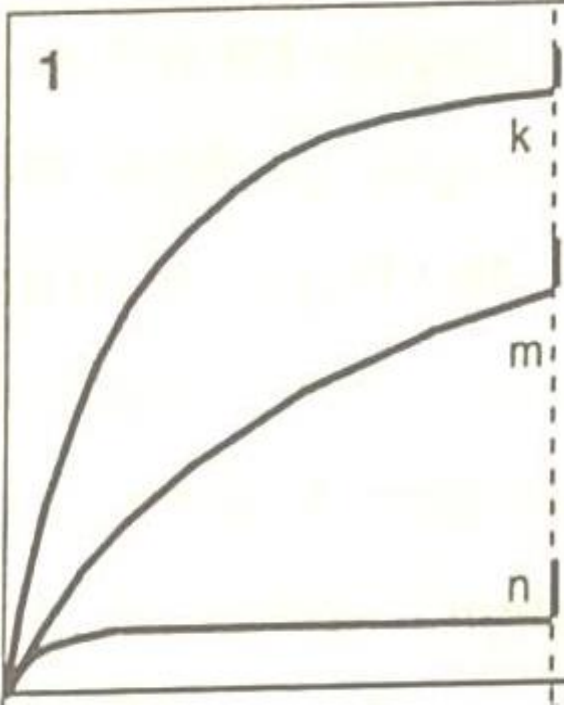


Burada;  
 $p$  = denge basıncı  
 $p^0$  = doygun buhar basıncı  
 $p/p^0$  = bağıl denge basıncı

$c$  = denge derişimi  
 $c^0$  = doygun çözelti derişimi  
 $c/c^0$  = bağıl denge derişimi

$p/p^0 = 1$  ya da  $c/c^0 = 1$

- üst limittir, adsorpsiyon tamamlanmış demektir.  
➤ izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadırlar.



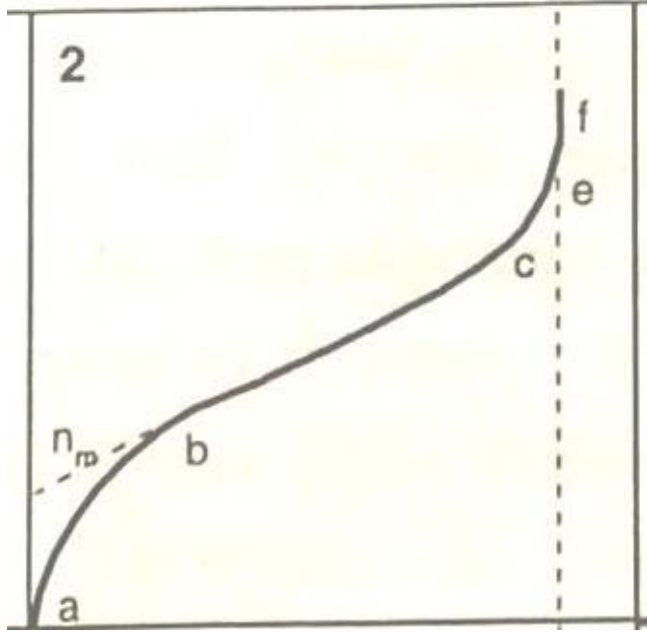
**Tip 1:** Monomoleküler, yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermidir.

**k:** Mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi

**m:** Mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi

**n:** Makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi

➤ Mikrogözeneklerin adsorplama gücü > makrogözeneklerin adsorplama gücü



**Tip 2:** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer.

\*Sıvıların yüzeydeki mikroskopik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir.

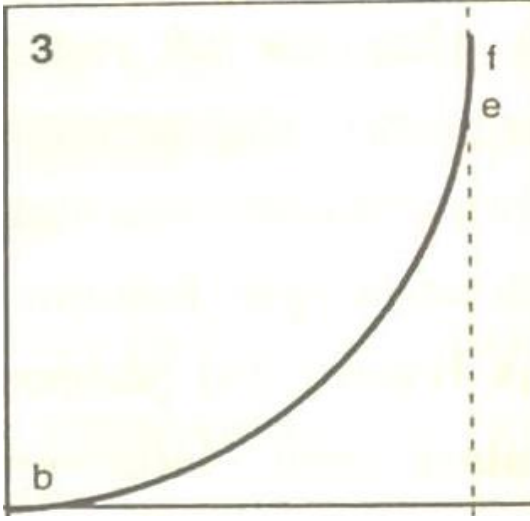
**ab:** Tek tabakalı adsorpsiyon

**bc:** Çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma

**ef:** Doygunluk noktası, madde sıvı yada katı olarak yığın halde ayrılır.

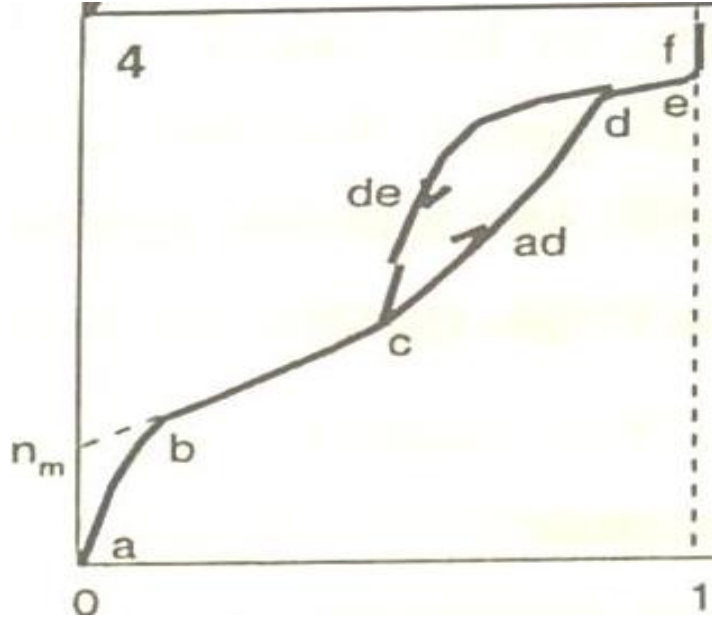
➤ İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından **tek tabaka kapasitesi ( $n_m$ )** grafikten yaklaşık olarak okunabilir.





**Tip 3:** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotemleri bu eğriye benzer.

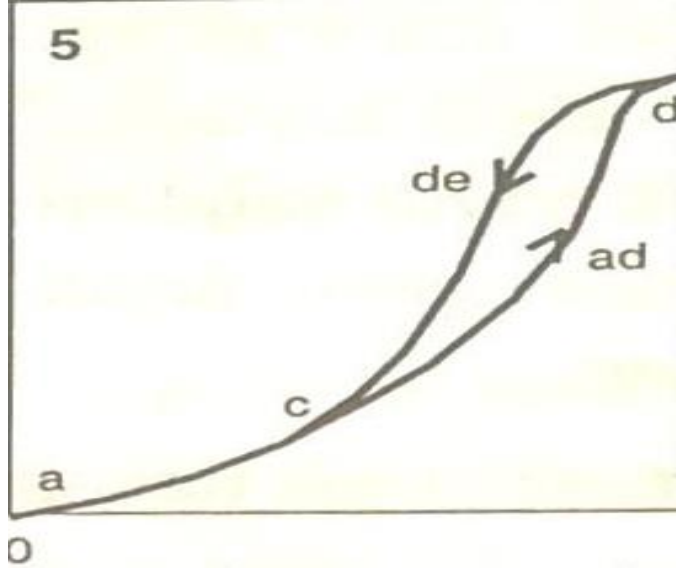
- Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotemleri bu tipe uymaktadır.
- Eğrinin gidişinden tek tabaka kapasitesini bulmak zordur.



- ab:** Tek tabakalı adsorpsiyon  
**bc:** Çok tabakalı adsorpsiyon  
**cd:** Kılcal yoğunlaşma  
**ef:** Madde yığın olarak ayrılmaktadır.

**Tip 4:** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir.

- Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.
- Tek tabaka kapasitesi ( $n_m$ ) yaklaşık olarak bulunmaktadır.

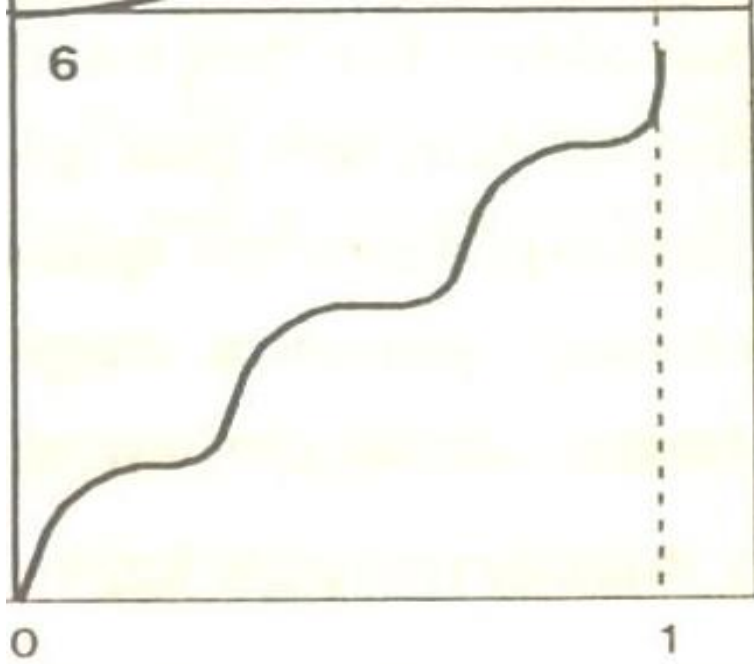


**Tip 5:** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izoterminin bu eğriye benzer. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi bu tipe benzer.

**ac:** Tek veya çok tabakalı adsorpsiyon

**cd:** Kılcal yoğunlaşma olmaktadır.

➤ Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.



**Tip 6:** Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

- **In mesoporous materials**, the sorption behavior depends not only on the fluid-wall interaction strength, but also on the attractive interactions between the fluid molecules. This leads to the occurrence of multilayer adsorption and capillary condensation in the pore.
- Type IV and V exhibit a **hysteresis loop**, i.e. the adsorption and desorption isotherms do not coincide over a certain region of external pressures. The type IV isotherm is typical for mesoporous adsorbents. At low pressures, first an adsorbate monolayer is formed on the pore surface, which is followed by the multilayer formation. The point B is often taken to indicate the stage at which the monolayer coverage is complete. ***The onset of the hysteresis loop usually marks the beginning of the capillary condensation in the pores. At the external pressure corresponding to the upper closure point of the hysteresis loop, the pores are completely filled with liquid.*** Type V hysteresis loop is a typical sign of a weak fluid-wall interaction. It is less common, but observed with certain porous adsorbents.

# ADSORPSİYON DENKLEMLERİ

- Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini değerlendirmek için adsorpsiyon denklemleri türetilmiştir.



**Irving Langmuir** was born in Brooklyn, New York, on January 31, 1881.

He graduated as a metallurgical engineer from the School of Mines at Columbia University in 1903. Postgraduate work in Physical Chemistry under Nernst in Göttingen earned him the degrees of M.A. and Ph.D. in 1906.

Nobel Prize in Chemistry (1932)

- ❖ 1916 yılında **kimyasal adsorpsiyon** için çok basit bir izoterm denklemi türetmiştir. **Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon** ve **çözülden adsorpsiyon** için de geçerli olan bu eşitliğe **Langmuir denklemi** denir.

Örtülü yüzey kesri:

$$\theta = n/n_m = v/v_m$$

n: kaplanan maddenin mol sayısı

$n_m$ : kaplanabilecek maddenin mol sayısı (kapasite)

v: kaplanan maddenin hacmi

$v_m$ : kaplanabilecek maddenin hacmi(kapasite)

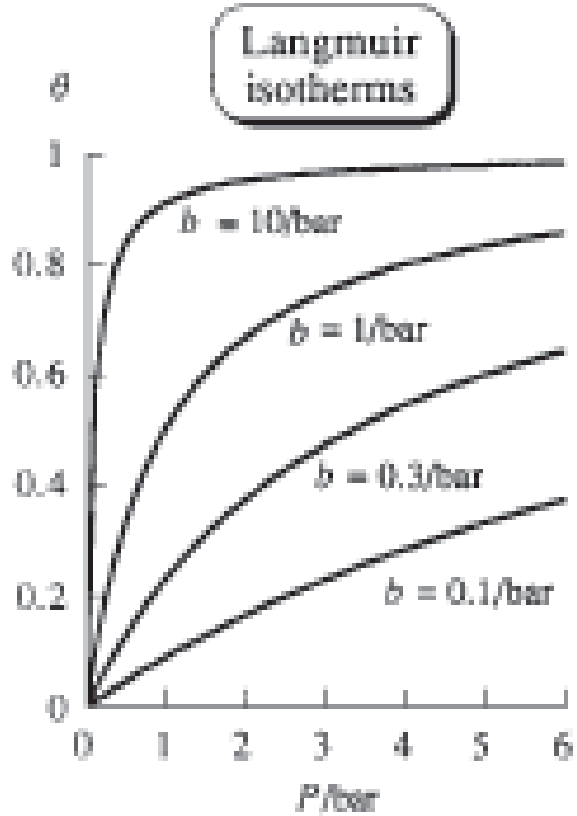
Çıplak yüzey kesri:

$$n_m - n / n_m = 1 - \theta$$

➤ Yüzey tek tabaka ile kaplandığında  $\theta=1$  olur.



# Langmuir denklemleri



$K = b$  ;  
alçak  $P$ ;  $\theta \sim KP$   
yüksek  $P$ ;  $\theta \sim 1$



adsorpsiyon hızı:  $r_{ads} = k_{ads} (1-\theta) P$

desorpsiyon hızı:  $r_{des} = k_{des} \theta$

dengede:  $r_{ads} = r_{des} \Rightarrow k_{ads} (1-\theta) P = k_{des} \theta$

$$\theta = \frac{(k_{ads} / k_{des}) P}{1 + (k_{ads} / k_{des}) P}$$

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \Rightarrow \theta = \frac{KP}{1 + KP} \Rightarrow n/n_m = v/v_m = \frac{KP}{1 + KP}$$

❖  $1/v - 1/P$  grafiğinde: eğim  $1/K \cdot v_m$ , *intersept* =  $1/v_m$

$K$  = adsorpsiyon denge sabiti,  $v_m$  = *tek tabaka kapasitesi*

Tek tabaka kapasitesi kullanılarak özgül yüzey alanı hesabı:

$$A = (v_m / 22400) N_A \cdot a_M = n_m \cdot N_A \cdot a_M$$

$a_M$  = bir molekülün kapladığı alan

Langmuir denklemini farklı yazımları:

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{Kn_m} + \frac{p}{n_m} \quad \text{veya} \quad \frac{p/p^0}{n} = \frac{1}{Kp^0 n_m} + \frac{p/p^0}{n_m}$$

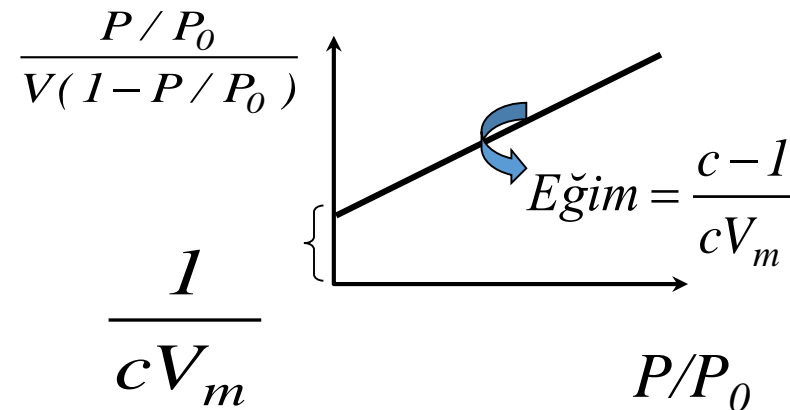
## BET denklemi

- ❖ Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilmiştir.

$$\frac{P / P_0}{V(1 - P / P_0)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} (P / P_0)$$

$$\frac{P / P_0}{n(1 - P / P_0)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{c-1}{cn_m} (P / P_0)$$

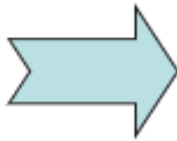
0,05 < p/p° < 0,35 aralığında bir doğru vermektedir.



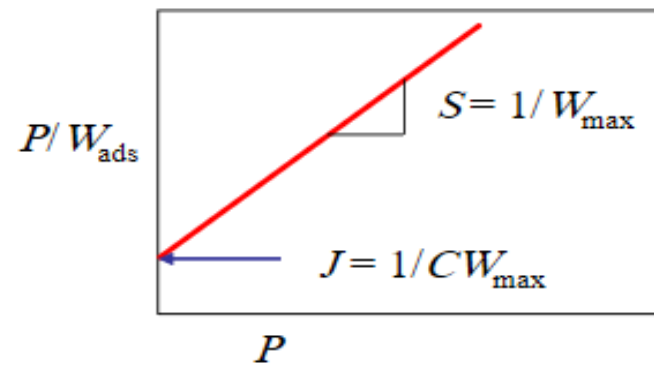
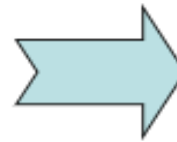
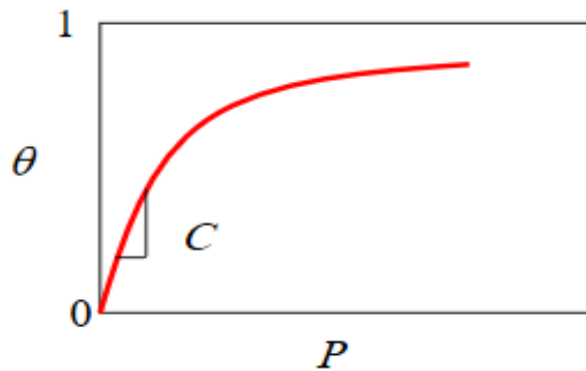
# Langmuir Isotherm (cont'd)

Some physisorption and most chemisorption processes follow this isotherm. It is the one with the best theoretical basis, which assumes that adsorption is limited to one monolayer on the surface.

$$\frac{W_{ads}}{W_{max}} = \theta = \frac{CP}{1+CP}$$



$$\frac{P}{W_{ads}} = \frac{1}{CW_{max}} + \frac{P}{W_{max}}$$



## Brunauer-Emmett-Teller (BET) Isotherm

- Brunauer, Emmett and Teller (BET) developed several models for gas adsorption on solids which have become the effective standard for surface area measurements.
- BET isotherm is valid for **multiple layers on homogeneous surfaces.**

## BET denklemi

$$\frac{P / P_0}{V(1 - P / P_0)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} (P / P_0)$$

$$c \approx e^{q_1 - q_L / RT}$$

$q_1$ : birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı

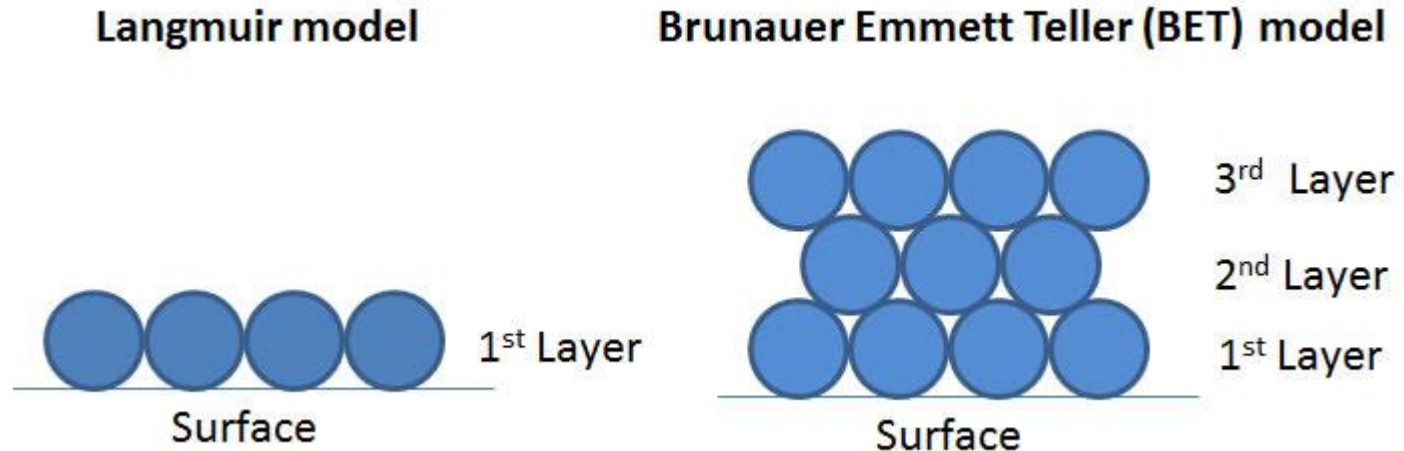
$q_L$ : adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısı

$q = q_1 - q_L$ : net adsorpsiyon ısısıdır.

❖ **C** sabiti: Adsorplanma gücünün bir ölçüsüdür.

❖ Yoğunlaşma ısısı (**q<sub>L</sub>**) belli olduğundan, c sabiti kullanılarak birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı (**q<sub>1</sub>**) bulunur.

- Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda  $q_1$  çok büyük olacak ve  $q_L$  sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca  $c$  sabiti de çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denkleminde göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi  $1/n_m$  olur.



ÖRNEK : Lifli yapıdaki bir kil minerali olan sepiolit üzerinde azotun 77 K deki (Azotun kaynama noktası) adsorpsiyonu denel yoldan aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

p/mmHg :	53	99	152	190	228	266	304	456
n/10 <sup>-3</sup> mol/g :	4,24	4,46	5,00	5,22	5,58	5,85	6,03	7,05

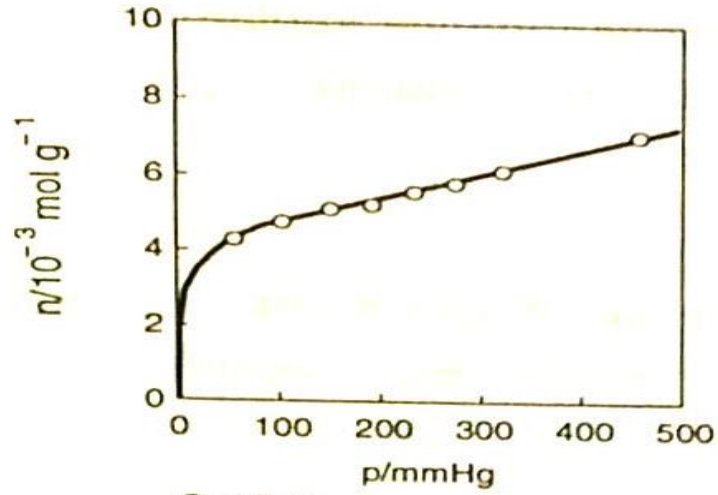
- a) Adsorpsiyon izotermi ve BET doğrusunu çiziniz
- b) Sıvı azotun verilen sıcaklıktaki molar hacmi 34,65 cm<sup>3</sup>/mol ve yoğunlaşma entalpisi 5577 J/mol olarak verildiğine göre sepiolitın özgül yüzey alanı ve birincil tabakanın adsorpsiyon ısısını bulunuz.



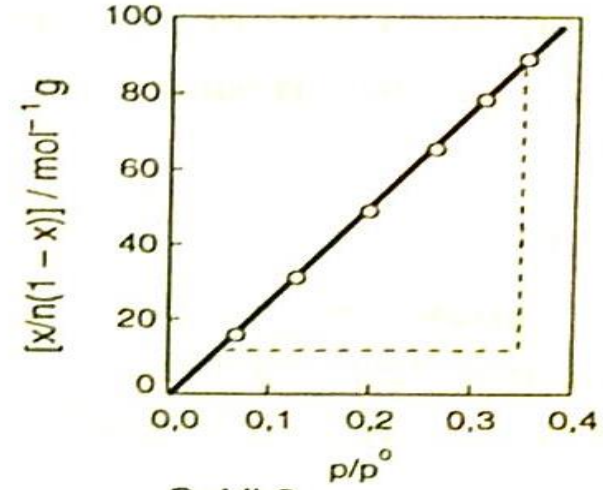
$$\frac{p/p^0}{n(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \frac{p}{p^0}$$

- \*  $p/p_0 = x$  alınır ve
- \* Yüzeyin adsorplama gücü ne kadar çok olursa  $c$  okadar büyük olacağından  $1/n_m c$  terimi yaklaşık 0 olur
- \*  $(c-1)/n_m c$  terimi yaklaşık  $1/n_m$  olur ve
- \* denklem  $[x/n(1-x)] = (1/n_m)x$  şeklinde yazılabilir.
- \*  $x$  e karşı  $[x/n(1-x)]$ ' in grafiğe alınmasıyla BET doğrusu elde edilir. Bu doğru orjinden geçer.

$x : p/p_0 :$	0,007	0,13	0,20	0,25	0,30	0,35
$[x/n(1-x)] :$	17,8	33,5	50,0	63,9	76,8	92,0



Şekil 1



Şekil 2

$$\text{Eğim} = 1/n_m = (90-10)/(0,35-0,40)$$

$$n_m = 3,875 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$$

$$\text{Azot için : } a_M = 1,096 (M/L\rho)^{2/3} = 1,096 (V/L)^{2/3}$$

$$a_M = 16,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 0,16 \text{ nm}^2$$

$$A = n_m L a_M = (3,875 \times 10^{-3}) \times (6,02 \times 10^{23}) \times (16,2 \times 10^{-20}) = 378 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$c = e^{(\Delta H/RT)}$$

$$\Delta H = RT \ln c$$

$q_1$  = Desorpsiyon ısısı

$q_L$  = Yoğunlaşma ısısı

$$\Delta H = q_1 - q_L = \text{Adsorpsiyon ısısı}$$

$$q_1 - q_L = RT \ln c$$

$$q_1 = 5577 + 8,314 \times 77 \ln 1000$$

$$q_1 = 9999 \text{ J/mol}$$