

# Felületek fizikai kémiája

2019-20 tavasz

László Krisztina  
F épület I. lépcsőház I. emelet 135

klaszlo@mail.bme.hu

<http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/fizkem/felfiz>

1

## Követelmények

2+0+0 v, 3 kredit

Előadás-részvétel: 67 %

2 elfogadott házi feladat (minimum-feltétel)  
házi feladat

## Irodalom

- László Kr.: Felületek fizikai kémiája elektronikus jegyzet
- Rouquerol et al: Adsorption by powders & porous solids - Academic 2014
- A kémia újabb eredményei 18. kötet, Akadémiai Kiadó, 1974
  - 76. kötet, Akadémiai Kiadó, 1993
- Thommes et al: Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051-1069

2

## Tartalomjegyzék

1. A felület/határfelület fogalma, általános definíciók
2. A határfelületek csoportosítása
3. A határfelületek termodinamikája; egyensúly
4. Adszorpció, fiziszorpció és kemisorpció
5. S/G határfelületi jelenségek:
  - az adszorpció/deszorpció mérése
  - adszorpciós izotermák és értelmezésük
  - az adszorpciós adatok feldolgozása
  - termodinamikai modellek: Langmuir, BET, DR
  - fajlagos felület, felületigény és kritikus méret, pórusméreteloszlás, felületi energia
  - adszorpciós hő

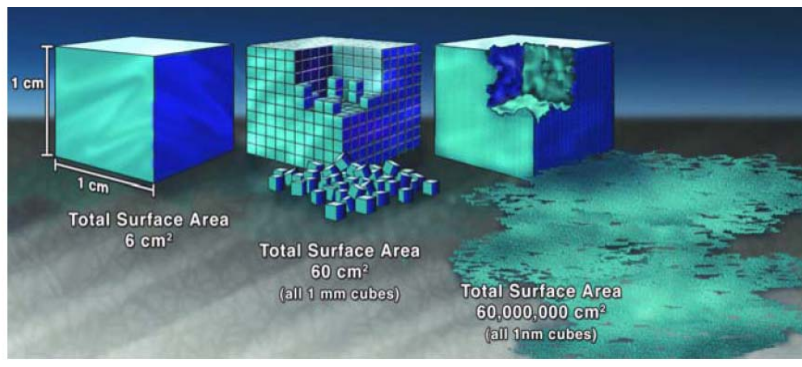
3

6. S/L határfelületi jelenségek:
  - nedvesedés
  - adszorpció
  - adszorpciós izoterma típusok és értelmezésük, modellek
  - nemionos rendszerek, gyenge elektrolitok
  - korlátlan és korlátolt elegyedésű folyadékok
7. Kemisorpció
8. A határfelületi folyamatok kinetikája; szorpció/deszorpció, felületi borítottság, felületi diffúzió
9. Heterogén katalízis; - a LH és az ER modell
10. Alkalmazások: elválasztástechnika, anyagtudomány, környezeti jelenségek, energetika

4

## Részecskeméret vs. felület

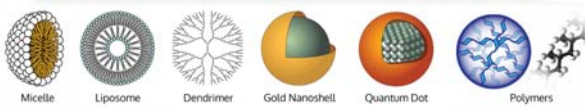
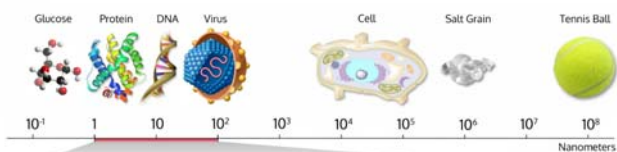
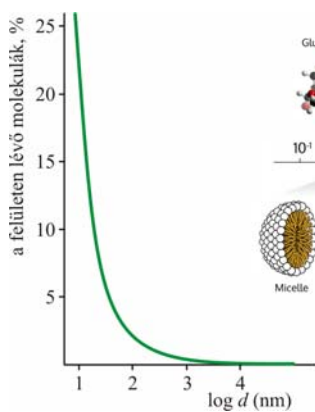
1 kocka     $10^3$  kocka     $10^{21}$  kocka



Felületi és tömbfázisbeli részecskék aránya  
felület/térfogat arány

„God created space, and the devil created surface”

Wolfgang Pauli



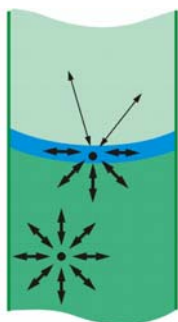
Fajlagos felület [m²/g]

A felületi és tömbfázisbeli molekulák arányának részecskeátmérő-függése

Gömb:  $A=4\pi r^2$

$$A_s = \frac{\text{felület}}{\text{tömeg}}$$

## Miért kitüntetett a felületi pozíció?



$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{p,T}$$

felületi feszültség

intenzív sajátság, munka/felület; erő/út

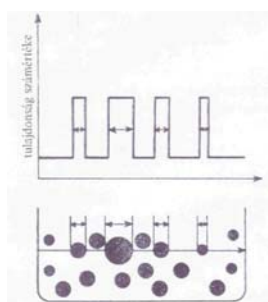
	$\gamma^{293\text{ K}}$ mJ/m <sup>2</sup> vagy mN/m	kölcsönhatás
He(l)	0,308 <sup>2,5 K</sup>	diszperziós
n-hexán	18	diszperziós
víz	72	H-híd
Hg(l)	472	fémek kötés
BaSO <sub>4</sub>	10 <sup>3</sup>	ionrács

7

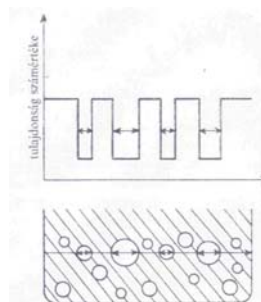
## „Nagy felület” előállítása

### 1. Diszpergálással (top down)

inkohereus

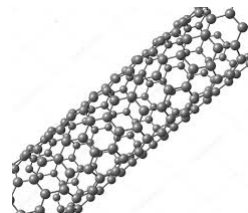


koherens rendszerek

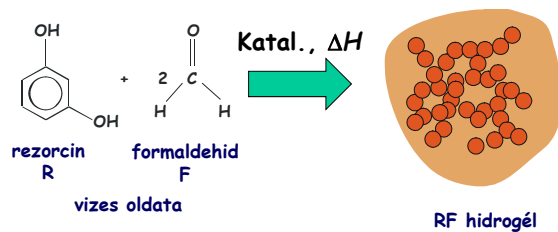


8

2. Szintézissel (bottom up):  
pl. gőzfázisú rétegleválasztás

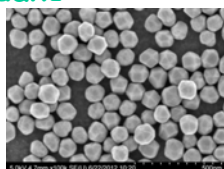


pl. szol/gél eljárások



9

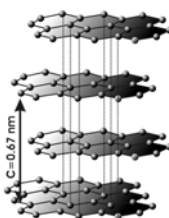
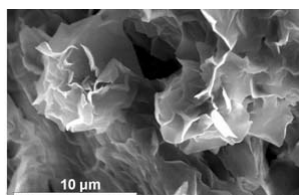
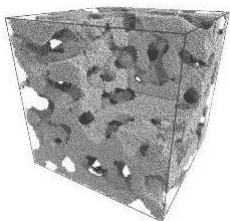
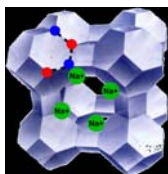
### Példák1



tömör  
halmaz  
monolit  
üreges  
pórusos

10

## Példák2: pórusos rendszerek



független  
hálózat (network)  
szabályos  
alaki (geometriai)  
ismétlődő  
szabálytalan  
hozzáférhetőség

11

## Részecskék, méretek és méreteloszlások

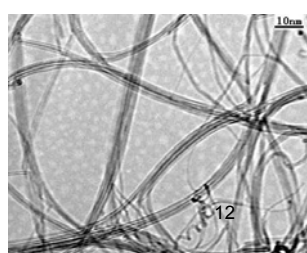
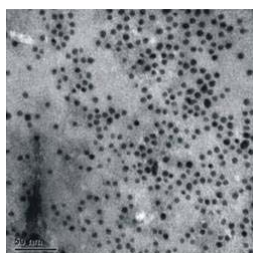


A részecskék jellemzése  
-méret

tartomány  
eloszlás  
-alak (morfológia)

**alaki tényező**

nanorészecskék  
a d/l arány  $1,5 \cdot 10^3$  is lehet



## Miért fontos a méret(eloszlás)?

### A gyakorlati alkalmazás során meghatározó

Folyási/tárolási tulajdonságok  
 Szűrhetőség  
 Reológiai tulajdonságok (viszkozitás)  
 Tapadás (agglomerálódás)  
 Porzás  
 Ülepedés  
 Aktivitás/reakciósebesség (pl. katalizátorok)  
 Oldódási , felszívódási sebesség (pl. gyógyszerek)  
 Gázmegkötés sebessége, mértéke  
 Vízmegkötés (hidratáció)  
 Nedvességfelvétel  
 Égési sebesség (üzemanyag)  
 Belégzés után megtett út (bekerülés a tüdőbe)  
 ... és így tovább

13

## A részecskék mérete egy halmazon belül különböző lehet:

**Monodiszperz:** azonos méretű részecskék halmaza (szűk méreteloszlás)

Bi...

**Polidiszperz:** különböző méretű részecskék halmaza (széles méreteloszlás); polidiszperzitási tényező: PD

$$\bar{x}_N = \frac{\sum x_i \phi_i}{\sum \phi_i} \quad \bar{x}_W = \frac{\sum x_i W_i}{\sum W_i} \quad PD = \frac{\bar{x}_W}{\bar{x}_N}$$

$x_i$ : a részecske mérete,  $\phi_i$  súlyozó faktor

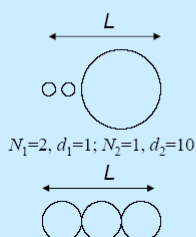
Minden részecske egyenlő:  $\phi_i$  a darabszám SZÁM SZERINTI ÁTLAG

Vannak egyenlőbbek:  $\phi_i$  a felület FELÜLET SZERINTI ÁTLAG  
 tömeg TÖMEG SZERINTI ÁTLAG  
 térfogat TÉRFOGAT SZERINTI ÁTLAG

...

14

Példa:



$$\bar{d}_N = \frac{L}{N} = \frac{\sum L_i}{\sum N_i} = \frac{\sum d_i N_i}{\sum N_i} = \frac{1 \times 2 + 10 \times 1}{2 + 1} = \frac{12}{3} = 4$$

Az átlag-golyó átmérője: 4.  
Jelentése: 3 átlag-golyó ugyanolyan L hosszúságú füzért ad, mint az eredeti

Legyen egy zsáknyi az előbbi, azonos anyagból készült golyókból. Válasszuk őket szét alkalmas módszerrel és mindegyik frakciónak mérjük le a tömegét. Számoljuk ki az átlagos átmérőt a tömegek szerint:

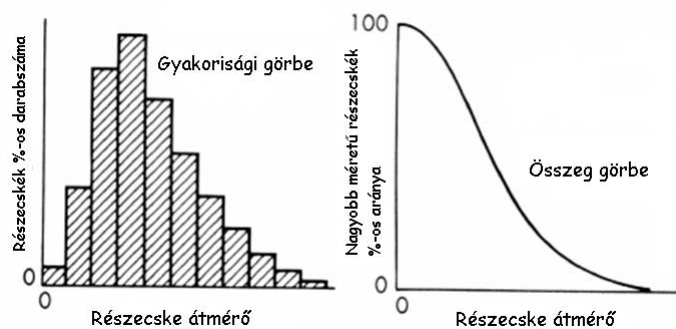
$$x = \frac{\sum x_i \phi_i}{\sum \phi_i}$$

$$\bar{d}_W = \frac{\sum d_i W_i}{\sum W_i} = \frac{\sum d_i d_i^3 N_i}{\sum d_i^3 N_i} = \frac{1^4 \cdot 2 + 10^4 \cdot 1}{1^3 \cdot 2 + 10^3 \cdot 1} = \frac{10002}{1002} = 9,98$$

A polidiszperzitási tényező  $PD = d_W / d_N \sim 2,5$

15

## Méreteloszlás



Differenciális méreteloszlás Integrális méreteloszlás

16



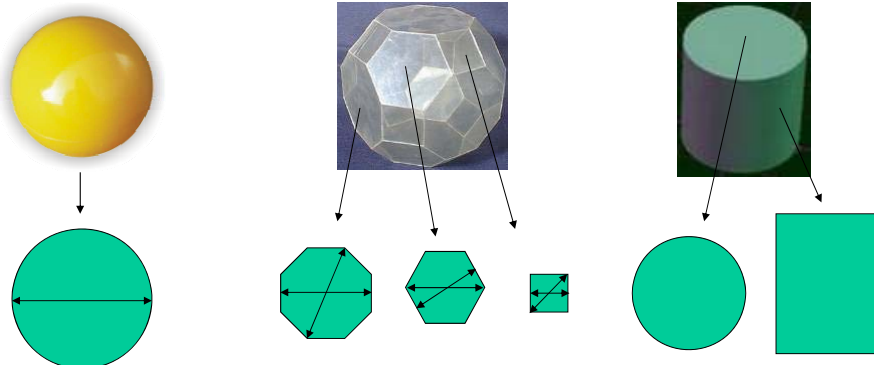
## Módszerek és mérethatárok

Szita	25 $\mu\text{m}$ - 125 mm
nedves szita	10 $\mu\text{m}$ - 100 $\mu\text{m}$
Ülepítés ( $\text{H}_2\text{O}$ )	1 $\mu\text{m}$ felett
Centrifugálás	5 $\mu\text{m}$ alatt
Mikroszkóp	200 nm - 150 $\mu\text{m}$
Ultramikroszkóp	10 nm - 1 $\mu\text{m}$
Elektronmikroszkóp	
(pásztázó - SEM,	
transzmissziós - TEM)	1 nm - 1 $\mu\text{m}$
Fényszórás	1 nm - néhány $\mu\text{m}$

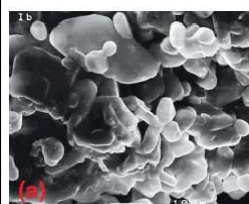
a különböző kísérleti módszerek eltérő módon „érezkelik” a polidiszperz rendszereket, mert a frakciók más-más tulajdonságaira „érzékenyek”

17

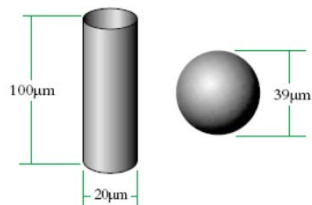
## Részecskeméret? Átlagos méret, de milyen ?



Ibuprofen kristályok (SEM)



### Az ekvivalens gömb (itt: azonos térfogat)



- Egyetlen mérettel (r vagy d) jellemezhető

- Jellemzői ennek alapján könnyen számíthatók:

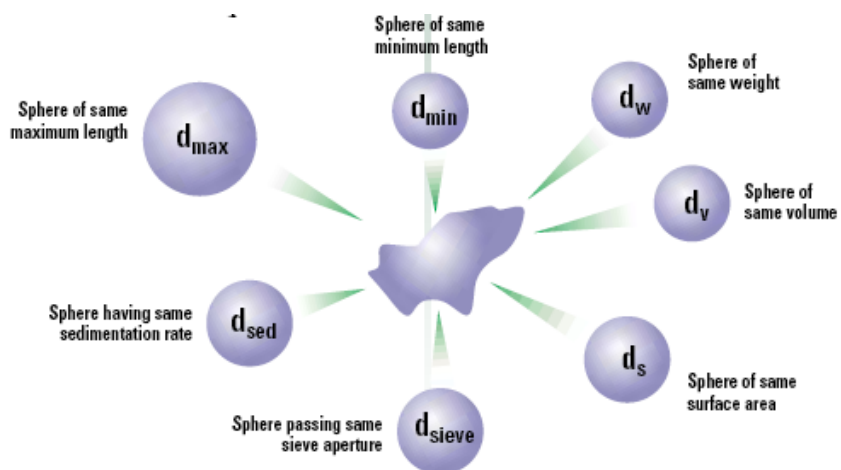
$$V = \frac{1}{6} \pi d^3 \quad S = \pi d^2 \quad m = \frac{\rho}{6} \pi d^3$$

- Egyszerű és kényelmes

Size of cylinder		Aspect Ratio	Equivalent Spherical Diameter
Height	Diam.		
20	20	1:1	22.9
40	20	2:1	28.8
100	20	5:1	39.1
200	20	10:1	49.3
400	20	20:1	62.1
10	20	0.5:1	18.2
4	20	0.2:1	13.4
2	20	0.1:1	10.6

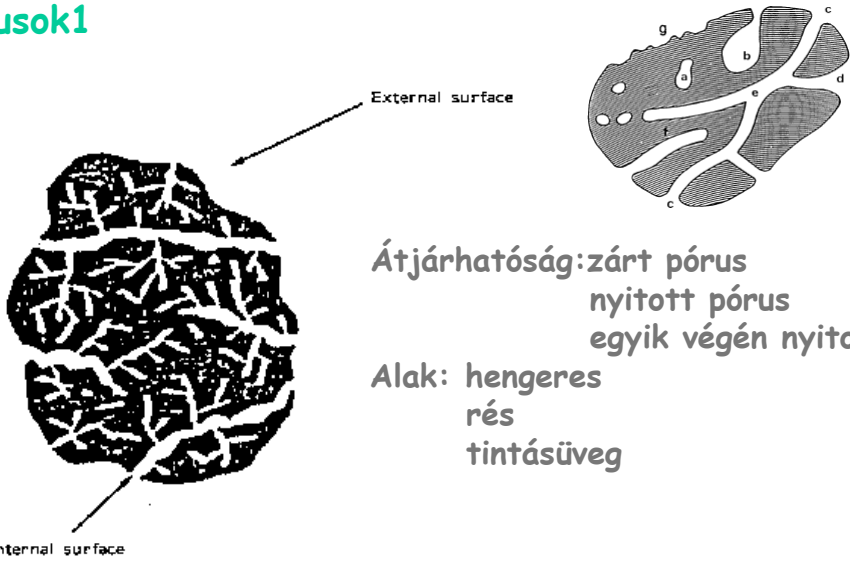
19

### Az ekvivalens gömb mérete is módszerfüggő



20

### Pórusok1



External surface

Internal surface

Átjárhatóság: zárt pórus  
nyitott pórus  
egyik végén nyitott

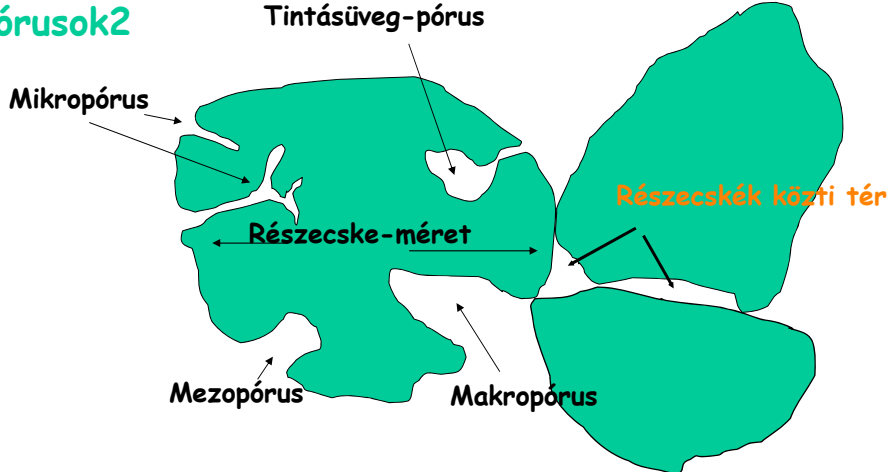
Alak: hengeres  
rés  
tintásüveg

### Porozitás

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + V_{szil}} = \frac{\rho_{abszolút} - \rho_{látszólagos}}{\rho_{abszolút}}$$

21

### Pórusok2



Mikropórus

Mezapórus

Makropórus

Tintásüveg-pórus

Részecske-méret

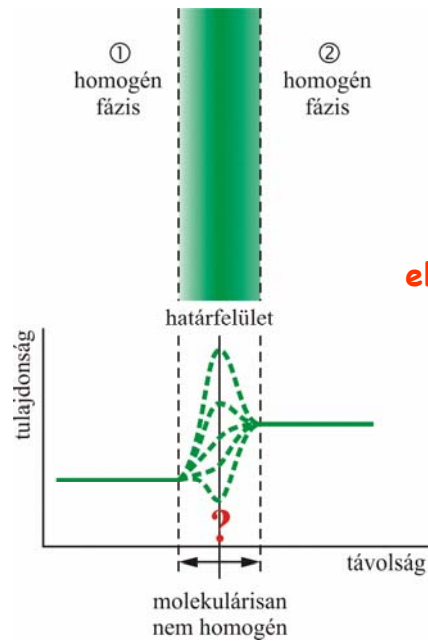
Részecskék közötti tér

IUPAC-osztályozás méret szerint (1984):

- mikropórus  $d < 2 \text{ nm}$
- mezopórus  $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$
- makropórus  $d > 50 \text{ nm}$
- további „alosztályok”: ultramikropórus, szupermakropórus

22

## Határfelület



elválaszt és összeköt

23

## A határfelületek csoportosítása

### 1. érintkező fázisok

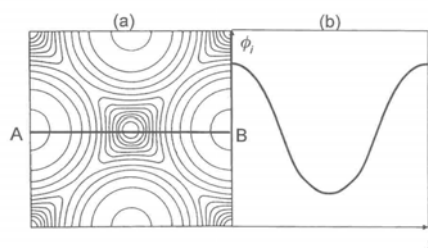
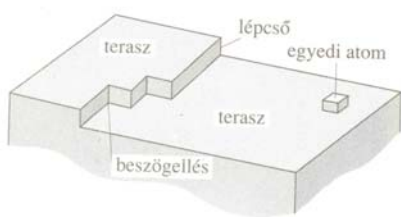
halmazállapota:

S/S; S/L; S/G; L/L; L/G



24

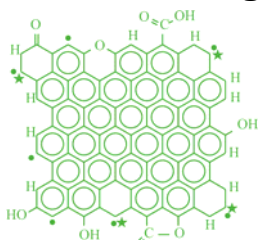
## 2. geometria: sík vs görbült



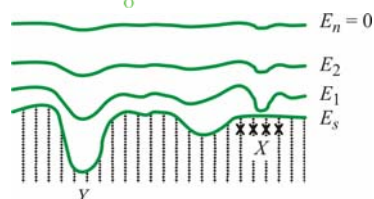
He atom szilárd Xe (100) felületen

25

## 3. energetikai szempontból kis és nagyenergiájú homogén és heterogén → energiaeoszlás



„aktív” hely



Polányi Mihály (1891-1976)  
magyar-brit fizikokémikus <sup>26</sup>

