

YÜZEY KİMYASI

İki faz arasındaki düzleme ara yüzey denir.

Sıvı – gaz, sıvı – sıvı, katı -sıvı, katı – katı, katı -gaz ara yüzeydeki fiziksel ve kimyasal olaylar bu ara yüzleri oluşturan yığın fazlar içindekilerden oldukça farklıdır.

Yüzeylerin Termodinamik Nicelikleri

Yüzey Gerilimi: Gazlarda söz konusu olmayan yüzey gerilimi sıvı ve katılara özgü bir olgudur.

Sabit sıcaklık ve basınçta sıvı yüzeyini 1 m² veya 1 cm² büyötmek için verilmesi gereken enerjiye yüzey gerilimi (σ) denir.

$$\text{SI} \Rightarrow \frac{J}{m^2} \quad \text{veya} \quad \frac{N}{m}$$

serbest entalpi fonksiyonunun diferansiyelinden yola çıkılarak bir yüzeyin termodinamik nicelikleri ve bu nicelikler arasındaki denklemler sırayla aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$g = f(T, P, Y)$$

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P,Y} dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T,Y} dP + \left(\frac{\partial g}{\partial Y} \right)_{T,P} dY$$

$$dg = -SdT + VdP + d_Y dY = -SdT + VdP + \sigma dY \quad (\text{Tam dif.})$$

Tam dif. olma koşulundan

$$\left(\frac{\partial g_Y}{\partial T}\right)_{P,Y} \equiv -\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_{T,P} = -S_Y$$

$$\left(\frac{\partial g_Y}{\partial P}\right)_{T,Y} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial Y}\right)_{P,T} = V_Y$$

$$\sigma \equiv \partial g_Y = h_Y - TS_Y$$

$$h_Y = \sigma + TS_Y = \sigma + T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{P,Y}$$

$g_Y \equiv \sigma$ yüzey gerilimini

S_Y : birim yüzeyin entropisi

V_Y : birim yüzeyin hacmi

h_Y : birim yüzeyin entalpisi

U_Y : birim yüzeyin iç enerjisi

Yüzeyi büyötmek için \Rightarrow ortamdan sisteme

Yüzeyi küçölmek için \Rightarrow sistemden ortama iş verilir.

Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta yüzeyin tersinir olarak değıştirilmesi arasındaki iş alışverişı

$$\delta W = dg = \sigma dY$$

ADSORPSİYON

Bir katı yüzeyinde atom, iyon ya da moleküllerin tutunmasına adsorpsiyon denir

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

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Sabit basınç ve sıcaklıkta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi $\Delta G (-)$,

gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı $\Delta S (-)$

$$\Delta H = (-) + T(-) = (-) \text{ ekzotermik}$$

Adsorpsiyon entalpisi (adsorpsiyon ısı) katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır.

Fiziksel Ads.

Ads. ısı düşük (-20 kJmol^{-1} civarında)

Van Der Waals çekim kuvvetleri

Tek veya çok tabakalı

Çoğu tersinir olarak yürütülebilir.

Kimyasal Ads.

Ads. ısı düşük (-200 kJmol^{-1})

Kimyasal bağlar (genellikle kovalent)

Tek tabakalı

Tersinmez

Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki ΔH , ΔS , ΔG , κ (denge sabiti) belirlenmesi

$$\Delta G^0 = RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) = -RT \ln K \quad \Delta G^0: \text{adsorpsiyon serbest entalpisi}$$

$$K = \frac{1}{P/P^0} \quad K: \text{adsorpsiyon denge sabiti}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = -\ln K$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT} = -\ln K$$

$$\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} = \ln K$$

$$-\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{ya da} \quad -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

ΔH^0 : adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişi