ADSORPCE

$$\Gamma_{2,1} = -\frac{1}{\boldsymbol{R}T}\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\ln c_2}\right)_{T,p} = -\frac{c_2}{\boldsymbol{R}T}\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c_2}\right)_{T,p} \quad ; \quad \Gamma_{2,1} = \frac{1}{\mathcal{A}}\left(n_2^s - \frac{n_2}{n_1}n_1^s\right)$$

$$a = k \cdot p^{1/n}$$

$$a = a_\mathrm{m}\frac{b\cdot p}{1+b\cdot p} \quad , \quad \frac{p}{a} = \frac{1}{b\cdot a_\mathrm{m}} + \frac{p}{a_\mathrm{m}}$$

$$\mathcal{A}_\mathrm{sp} = a_\mathrm{m}\cdot\sigma\cdot\boldsymbol{N_A}$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a = -\frac{Q_\mathrm{dif}(a)}{\boldsymbol{R}T^2}$$

$$\Omega_2 = \frac{V^\mathrm{o}}{m_\mathrm{s}}\cdot(c_2^\mathrm{o} - c_2)$$

$$\Omega_2 = k\cdot c_2^{\,n}$$

$$\Omega_2 = \Omega_\mathrm{m}\frac{b\cdot c_2}{1+b\cdot c_2} \quad , \quad \frac{c_2}{\Omega_2} = \frac{1}{b\cdot\Omega_\mathrm{m}} + \frac{c_2}{\Omega_\mathrm{m}}$$

$$\mathcal{A}_\mathrm{sp} = \Omega_\mathrm{m}\cdot\sigma\cdot\boldsymbol{N_A}$$

Adsorpce na rozhraní roztok-plynná fáze

1 Gibbsova adsorpční izoterma

Koncentrační závislost povrchového napětí zředěných vodných roztoků povrchově aktivní látky byla při teplotě 25°C vyjádřena rovnicí

$$\gamma = 7{,}2\cdot10^{-2} - 6{,}445\cdot10^{-3}\cdot c_2 + 1{,}14\cdot10^{-3}\cdot c_2^{\,2}$$

kde c_2 je koncentrace rozpuštěné látky v mol dm^{-3}, γ povrchové napětí v N m^{-1}. Odvoďte vztah pro závislost relativní Gibbsovy adsorpce, $\Gamma_{2,1}$, na koncentraci.

[$\Gamma_{2,1} = 2{,}6\cdot10^{-6}\cdot c_2 - 9{,}2\cdot10^{-7}\cdot c_2^{\,2}$]

2 Gibbsova adsorpční izoterma

Povrchové napětí zředěných vodných roztoků hexanolu klesá lineárně s koncentrací alkoholu v objemové fázi. Při teplotě 26,5°C byla pro roztok o koncentraci $6\cdot10^{-4}$ mol dm^{-3} zjištěna hodnota relativní adsorpce alkoholu vzhledem k vodě $\Gamma_{2,1} = 1{,}63\cdot10^{-6}$ mol m^{-2}. O kolik mN m^{-1} se povrchové napětí tohoto roztoku liší od povrchového napětí čisté vody? Patří hexanol mezi povrchově aktivní látky?

[$\gamma_0 - \gamma = +4{,}06$ mN m^{-1} , $\Gamma_{2,1} > 0$ - hexanol je povrchově aktivní látka]

3 Gibbsova adsorpční izoterma

Pro povrchové napětí zředěných vodných roztoků $CuSO_4$ byla při teplotě 30°C naměřena tato koncentrační závislost:

$$\gamma = 71{,}1 + 5{,}8\cdot c_2$$

kde γ je povrchové napětí (mN m^{-1}) a c_2 koncentrace (mol dm^{-3}). Vypočítejte relativní adsorpci $\Gamma_{2,1}$ (mol m^{-2}) $CuSO_4$ v roztoku o koncentraci 0,08 mol dm^{-3}. Je $CuSO_4$ povrchově aktivní látka?

[$\Gamma_{2,1} = -1{,}841\cdot10^{-7}$ mol m^{-2} < 0 - $CuSO_4$ není povrchově aktivní látka]

Adsorpce plynů na pevných látkách

4 Langmuirova adsorpční izoterma – konstanta a_m

Adsorpci methanu na pevné látce je možno popsat Langmuirovou adsorpční izotermou. O pevné látce je známo, že při hmotnosti 3,4 g má povrch 629 m^2. Jedna molekula methanu zaujme při adsorpci na povrchu této pevné látky plochu $\sigma = 0{,}25$ nm^2. Můžete na základě těchto dat stanovit některou z konstant Langmuirovy izotermy? Jaký bude výsledek? ($M_{CH_4} = 16{,}043$ g mol^{-1})

[$a_m = 0{,}00123$ mol_{CH4} /g_s = 0,0197 g_{CH4}/g_s]

5 Langmuirova adsorpční izoterma

Adsorpce plynu na povrchu pevného katalyzátoru při teplotě 250°C je popsána Langmuirovou adsorpční izotermou ve tvaru

$$a = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-2} \cdot p}{1 + 2{,}4 \cdot p}$$

kde a je látkové množství plynu naadsorbované na 1 gramu katalyzátoru při rovnovážném tlaku p v kPa. Je známo, že jedna molekula studovaného plynu zaujme při adsorpci na povrchu katalyzátoru plochu 0,06 nm^2. Vypočítejte specifický povrch katalyzátoru.

[A_{sp} = 271 m^2 g^{-1}]

6 Langmuirova adsorpční izoterma

Při studiu adsorpce plynného uhlovodíku na pevném adsorbentu bylo zjištěno, že závislost rovnovážného adsorbovaného množství na rovnovážném tlaku je možno dobře vystihnout Langmuirovou izotermou. Aby se na původně čistém povrchu adsorbentu vytvořila úplně obsazená monovrstva adsorbátu, musí se na 1 g pevné látky naadsorbovat 0,4516 g plynného uhlovodíku. Konstanta b v adsorpční izotermě má hodnotu 0,025 kPa^{-1}. Vypočítejte o kolik gramů vzroste hmotnost adsorbentu při pokusu, kdy na počátku byl v evakuované aparatuře adsorbent o hmotnosti 23 g a v rovnováze se tlak uhlovodíku v aparatuře ustálil na hodnotě 38 kPa.

[Δm = 5,06 g (a= 0,22 $g_{uhlovodík}/g_{adsorbent}$)]

7 Langmuirova adsorpční izoterma

Hmotnost ethylenu adsorbovaného na jednom gramu aktivního uhlí v závislosti na parciálním tlaku ethylenu v plynné fázi vystihuje Langmuirova isoterma. Při teplotě 25°C byly naměřeny následující hodnoty adsorbovaného množství:

p_E (MPa)	0,1	1
a ($g_E/g_{uhlí}$)	0,05	0,12

Určete při jakém tlaku ethylenu bude povrch aktivního uhlí zaplněn právě z 50 %.

[p = 92,1 kPa]

8 Langmuirova adsorpční izoterma

Při rovnovážném tlaku 61,9 kPa byla celková kapacita povrchu pevné látky pro adsorpci dusíku nasycena ze 65 %. Pro tento případ adsorpce platí Langmuirova izoterma. Jaká je hodnota konstanty b této rovnice? (Nezapomeňte na rozměr!)

[b = 0,03 kPa^{-1}]

9 Langmuirova adsorpční izoterma, výpočet povrchu

Experimentální data, získaná pro adsorpci pentanu na aktivním uhlí při teplotě 230ºC byla vyjádřena Langmuirovou adsorpční izotermou ve tvaru

$$v = \frac{1{,}953 \cdot p}{1 + 0{,}09 \cdot p}$$

kde v je objem plynu v cm^3 (přepočtený na normální podmínky 273,15 K a 101,325 kPa), adsorbovaný na 1 g uhlí, p je rovnovážný tlak plynu (v kPa). Vypočítejte celkový povrch vzorku aktivního uhlí o hmotnosti 5 g. Jedna molekula pentanu zaujímá při adsorpci na povrchu aktivního uhlí plochu 0,76 nm^2.

[$\mathcal{A} = 2115{,}6\ m^2$ ($v_m = 21{,}7\ cm^3\ g^{-1}$)]

10 Langmuirova izoterma

Na 1 g pevné látky o specifickém povrchu 230 $m^2\ g^{-1}$ se při rovnovážném tlaku 22 kPa adsorbuje 18 cm^3 argonu (přepočteno na normální podmínky). Platí-li pro adsorpci Langmuirova izoterma, vypočítejte množství argonu, adsorbovaného na 26 g pevné látky při rovnovážném tlaku 90 kPa. Je známo, že jeden atom argonu zaujímá při adsorpci na povrchu této tuhé látky plochu 0,2 nm^2.

[$V = 832{,}5\ cm^3$ na 26 g ($v_m = 42{,}8\ cm^3\ g^{-1}$, $b = 0{,}033\ kPa^{-1}$, $v_2 = 32{,}02\ cm^3\ g^{-1}$)]

11 Freundlichova izoterma

Vypočítejte kolik gramů plynu o molární hmotnosti 86 g mol^{-1} se odstraní adsorpcí na 56 gramech silikagelu, jestliže rovnovážný tlak v aparatuře je 37 kPa. Při předchozích pokusech bylo při rovnovážném tlaku $p_1 = 27{,}5$ kPa naměřeno adsorbované množství $a_1 = 3{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol/$g_{adsorbent}$, při rovnovážném tlaku $p_2 = 52$ kPa adsorbované množství $a_2 = 3{,}76 \cdot 10^{-3}$ mol/$g_{adsorbent}$. Pro popis adsorpční rovnováhy vyhovuje Freundlichova izoterma. Teplota všech pokusů byla 52°C.

[$\Delta m = 16{,}34$ g na 56 g silikagelu ($1/n = 0{,}303$, $k = 1{,}136 \cdot 10^{-3}$, $a_3 = 3{,}3916 \cdot 10^{-3}$ g/$g_{adsorbent}$)]

12 Freundlichova izoterma

Při studiu adsorpce par látky o molární hmotnosti 92 g mol^{-1} na aktivním uhlí při teplotě 40°C bylo zjištěno, že s navážkou 10 g uhlí se při rovnovážném tlaku 70 kPa naadsorbovalo 600 cm^3 (přepočteno na normální podmínky) a s navážkou 8 g uhlí se v aparatuře ustavil rovnovážný tlak 52 kPa a naadsorbovaný objem byl 401,6 cm^3. Při předchozích měřeních bylo zjištěno, že adsorpční data mohou být popsána Freundlichovou izotermou. Vypočítejte rovnovážný tlak, který odpovídá naadsorbovanému objemu 44,5 $cm^3\ g^{-1}$.

[$p = 42{,}54$ kPa]

13 Diferenciální (izosterické) adsorpční teplo

Pro adsorpci par látky, která má v kapalném stavu hustotu 0,865 g cm^{-3}, bylo v kalorimetru naměřeno diferenciální adsorpční teplo –14,58 kJ mol^{-1}. Na jednom gramu adsorbentu se přitom naadsorbovalo 0,22 g adsorbátu. Při teplotě 47°C tomuto adsorbovanému množství odpovídal rovnovážný tlak 27 Pa. Jaký se ustaví rovnovážný tlak při stejném obsazení povrchu, ale při teplotě o 20°C vyšší?

[$p = 37{,}26$ Pa]

14 Diferenciální (izosterické) adsorpční teplo

Adsorpce plynného uhlovodíku byla studována při různých teplotách a konstantním adsorbovaném množství. Při teplotě 45,6°C a rovnovážném tlaku 39 Pa bylo zjištěno, že na 11 g pevného adsorbentu se naadsorbovalo 2,6 g uhlovodíku. Při teplotě 86°C bylo stejného obsazení povrchu dosaženo při rovnovážném tlaku 0,16 kPa. Vypočítejte

(a) diferenciální adsorpční teplo při tomto obsazení povrchu,

(b) rovnovážný tlak, který se při stejném obsazení povrchu ustaví při teplotě 118°C

[$Q_{dif}(a) = -33{,}256$ kJ mol^{-1} , $p = 398$ Pa]

Adsorpce z roztoků na pevných látkách

15 Freundlichova izoterma

Pro závislost adsorbovaného množství Ω_2 (v mol/g) organické látky z vodného roztoku na aktivním uhlí (voda se neadsorbuje) na rovnovážné koncentraci roztoku byla při teplotě 27°C nalezena rovnice

$$\Omega_2 / (\text{mol g}^{-1}) = 3{,}17 \cdot 10^{-3} \cdot c_2^{0{,}65}$$

kde koncentrace organické látky po ustavení adsorpční rovnováhy (c_2) je udána v mol dm^{-3}. Kolik aktivního uhlí je třeba přidat do 250 cm^3 vodného roztoku organické látky o koncentraci 0,3 mol dm^{-3}, aby její koncentrace klesla na polovinu původní hodnoty?

[$c_2 = 40{,}6$ g]

16 Freundlichova izoterma

Při adsorpci kyseliny octové z vodného roztoku aktivním uhlím bylo při rovnovážné koncentraci kyseliny $(c_2)_A = 0{,}0181$ mol dm^{-3} adsorbováno $(\Omega_2)_A = 4{,}66 \cdot 10^{-4}$ molu kyseliny na 1 g uhlí, při rovnovážné koncentraci $(c_2)_B = 0{,}8827$ mol dm^{-3} se na 1 g uhlí naadsorbovalo $(\Omega_2)_B = 2{,}479 \cdot 10^{-3}$ molu kyseliny. Za předpokladu, že adsorpci kyseliny octové na aktivním uhlí je možno popsat Freundlichovou izotermou (voda se neadsorbuje), vypočítejte

(a) konstanty Freundlichovy rovnice

(b) výchozí koncentraci při pokusu, při němž bylo 400 cm^3 protřepáno s 50 g aktivního uhlí a byla zjištěna rovnovážná koncentrace 0,3 mol dm^{-3}.

[(a) $n = 0{,}43$; $k = 2{,}616 \cdot 10^{-3}$ mol $(g_{uhlí})^{-1}$; (b) $c_2^0 = 0{,}495$ mol dm^{-3}]

17 Adsorpce z roztoku, Langmuirova izoterma

Specifický povrch vzorku aktivního uhlí byl zjišťován adsorpcí z roztoku methylenové modři. Z roztoku se adsorbuje pouze jedna složka, methylenová modř, a adsorpční data jsou dobře popsána Langmuirovou izotermou. Molekula methylenové modři zaujímá v monovrstvě plochu 0,62 nm^2. Bylo zjištěno, že

(1) po protřepání 100 cm^3 roztoku o počáteční koncentraci $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} s 1 g aktivního uhlí byla rovnovážná koncentrace roztoku $6 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3},

(2) jestliže byly použity 2 g aktivního uhlí, byla zjištěna rovnovážné koncentrace $4 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}.

Vypočítejte specifický povrch adsorbentu.

[$\mathcal{A}_{sp} = 4{,}48$ m^2 g^{-1}]