Adsorpční kinetika

Fyzikální adsorpce velmi rychlá, prakticky okamžitá

Chemisorpce (aktivovaná adsorpce) - analogie s vratnými reakcemi :

rychlost chemisorpce = rozdílem rychlostí její adsorpce a desorpce,

$$r = r_{ads} - r_{des}$$

- **adsorpce:** $$r_{ads} = k_{ads} \cdot (1-q) \cdot p^{n_{ads}}$$

q je podíl obsazeného povrchu

$(1-q)$ podíl volného povrchu

p tlak adsorbujícího se plynu

n_{ads} kinetický řád adsorpce

k_{ads} - konstanta úměrnosti – rychlostní konstanta adsorpce

$$k_{ads} = A_{ads} \cdot \exp\left(-\frac{E^*_{ads}}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

E^*_{ads} aktivační energie adsorpce (může být funkcí q),

- **desorpce:** $$r_{des} = k_{des} \cdot q^{n_{des}}$$

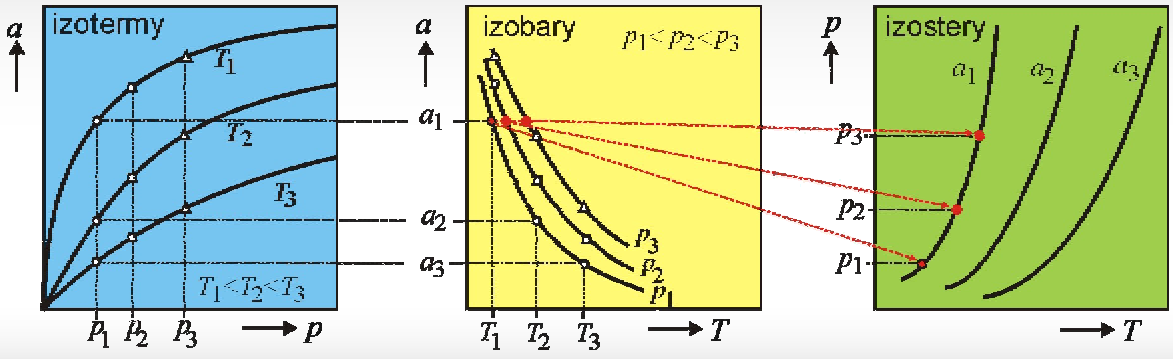
n_{ads} kinetický řád desorpce

k_{des} - konstanta úměrnosti – rychlostní konstanta desorpce

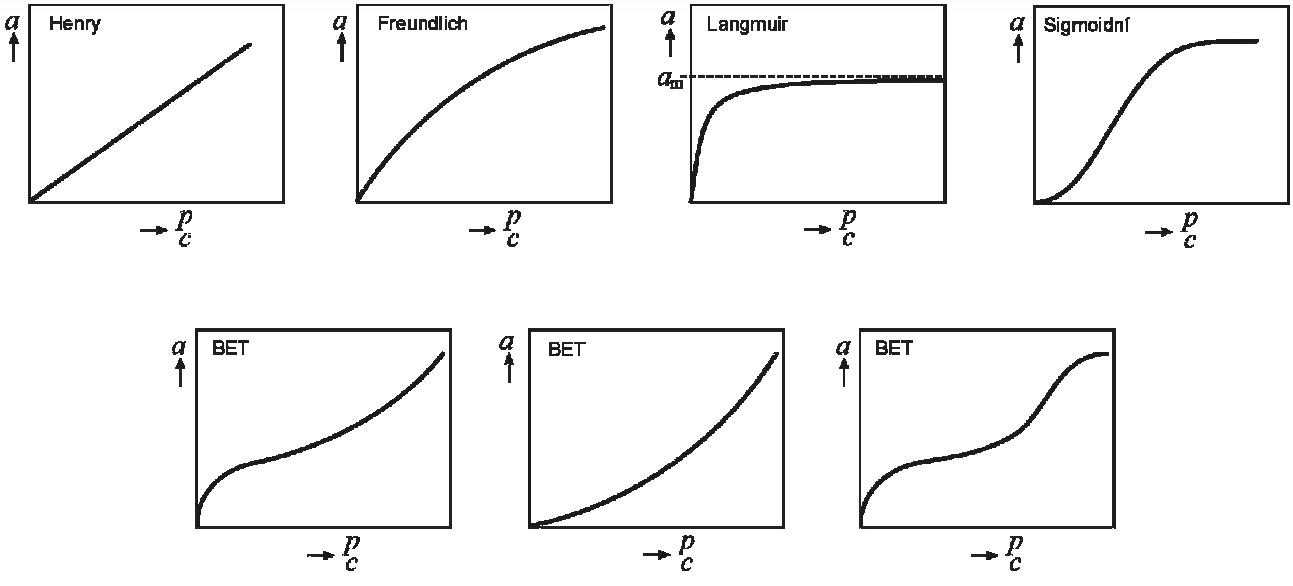
$$k_{des} = A_{des} \cdot \exp\left(-\frac{E^*_{des}}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

Adsorpční rovnováha

$$f(a, T, p) = 0$$



Adsorpční izotermy

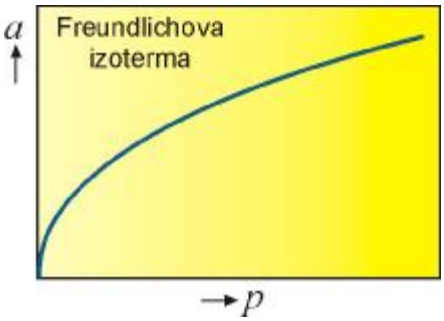


Freundlichova izoterma

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

Hodnota konstanty *k* klesá s rostoucí teplotou, konstanta *n* je vždy větší než jedna a s rostoucí teplotou se blíží jedné.

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \ln p$$



Langmuirova izoterma

- vytváří se jen jedna vrstva molekul
- pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu
- adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují

adsorpce: $$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} \cdot (1 - q) \cdot p$$

desorpce: $$r_{\text{des}} = k_{\text{des}} \cdot q$$

adsorpční rovnováha $$r_{\text{ads}} = r_{\text{des}}$$

$$k_{\text{ads}} \cdot (1 - q) \cdot p = k_{\text{des}} \cdot q$$

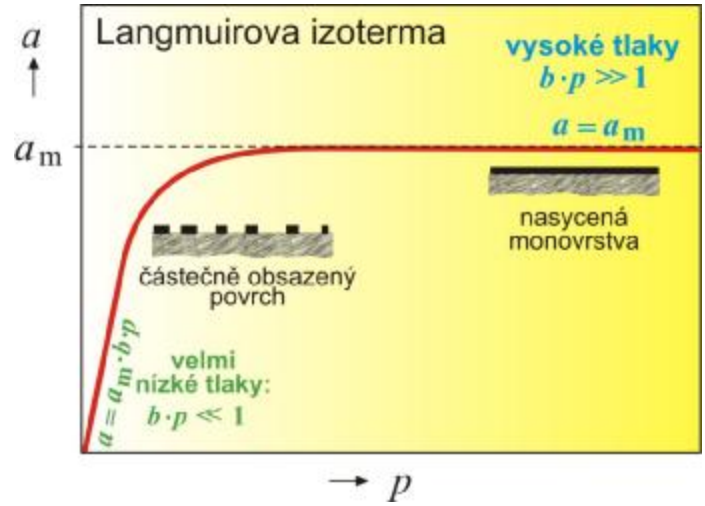
a $$q = \frac{(k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}) \cdot p}{1 + (k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}) \cdot p} = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} .$$

$k_{\text{ads}} / k_{\text{des}} = b$ (je pouze funkcí teploty), $q = a/a_{\text{m}}$

$$a = a_{\text{m}} \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

linearizace:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{b \cdot a_{\text{m}}} + \frac{p}{a_{\text{m}}}$$



Langmuirova rovnice
- zvlášť vhodná pro chemisorpci
- na povrchu jediná vrstva molekul.

Úloha 4*3
Úloha 4*10

Izoterma BET (Brunauer, Emmet a Teller)

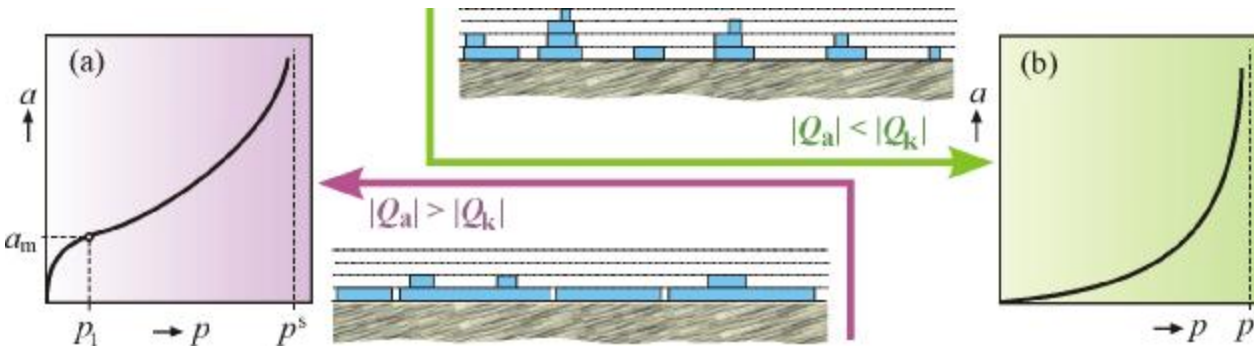
Pro neomezený počet adsorpčních vrstev

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel}) \cdot \left[1 + (C-1) \cdot (p_{rel})\right]},$$

$$C = \exp\left(-\frac{Q_a - Q_k}{RT}\right),$$

Q_a - adsorpční teplo, Q_k - kondenzační teplo

- **C > 1 ($|Q_a| > |Q_k|$),** napřed proběhne adsorpce v první vrstvě a pak teprve dochází k adsorpci v druhé a dalších vrstvách
- **C < 1, ($|Q_a| < |Q_k|$),** nevytvoří se napřed monomolekulární film, ale vícevrstvé ostrůvky.



linearizovaný tvar:

$$\frac{p_{rel}}{a \cdot (1 - p_{rel})} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot p_{rel},$$

pro omezený počet vrstev :

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel})} \cdot \left(\frac{1 - (n+1) \cdot p_{rel}^n + n \cdot p_{rel}^{n+1}}{1 + (C-1) \cdot p_{rel} - C \cdot p_{rel}^{n+1}}\right),$$

n – počet vrstev; pro $n = 1$ přechází rovnice BET na Langmuirovu izotermu, pro $n \to \infty$ na izotermu BET pro neomezený počet vrstev.

BET – standardní metoda pro výpočet plochy povrchů tuhých adsorbentů

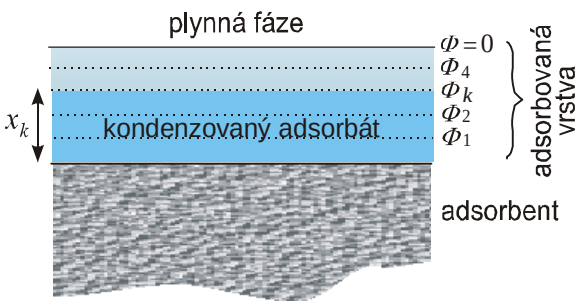
Úloha 4*5

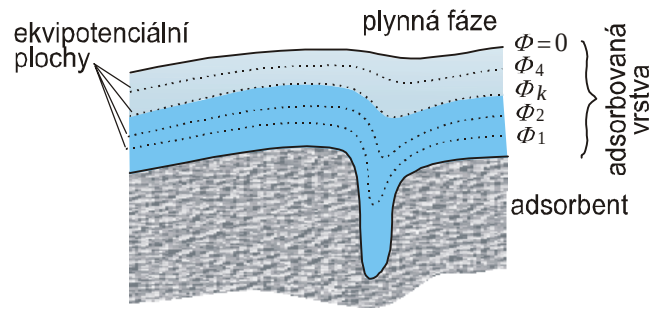
Potenciální teorie (Polányiho)

adsorpční potenciál F - práce potřebná k převedení jednoho molu adsorbátu z objemové fáze do daného místa silového pole.

ekvipotenciální plochy - všechna místa se stejným potenciálem. Tlak i hustota jsou stejné ve všech bodech téže ekvipotenciální plochy

- nulová ekvipotenciální plocha - hranici mezi adsorbovanou fází a plynem nebo parou.
- ekvipotenciální plocha o maximálním F - povrch adsorbentu energeticky stejnorodý, představuje
- kdyby byl průběh ekvipotenciálních ploch známý, bylo by možno v každém bodě adsorpční vrstvy vypočítat tlak a hustotu a tedy i množství plynu v adsorbované vrstvě





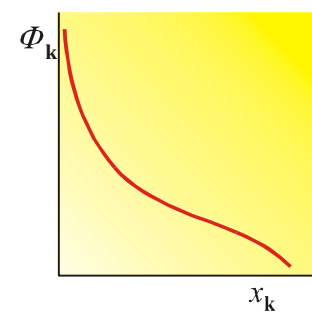
Polányi

- žádný předpoklad o průběhu ekvipotenciálních ploch $\Rightarrow$ žádná adsorpční izoterma
- pouze předpoklad že hodnota adsorpčních potenciálů je nezávislá na teplotě (oprávněné, mezimolekulární síly se s teplotou téměř nemění)

z jedné změřené adsorpční izotermy lze vypočítat adsorpční izotermy při všech ostatních teplotách

Sestrojení *charakteristické křivky*

Pro teploty dostatečně hluboko pod kritickou teplotou adsorbátu, kdy lze předpokládat, že veškerý adsorbát je kapalný, mohou být adsorpční potenciály vypočteny jako izotermní kompresní práce páry z jejího rovnovážného tlaku v plynné fázi p na tlak nasycené páry p^s při dané teplotě. Za předpokladu, že se pára chová jako ideální plyn platí



$$F = \boldsymbol{RT} \cdot \ln \frac{p^s}{p}$$

Adsorpční potenciál je jednoznačnou funkcí objemu adsorbované fáze. Ten je za předpokladu nestlačitelnosti zkapalněného adsorbátu dán vztahem

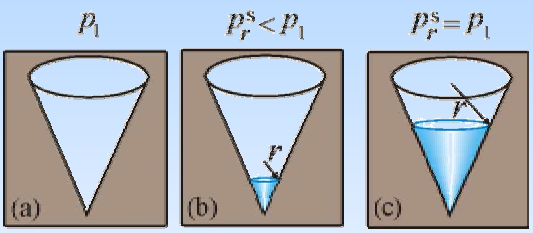
$$v_{ads} = m_{ads} / r_l$$

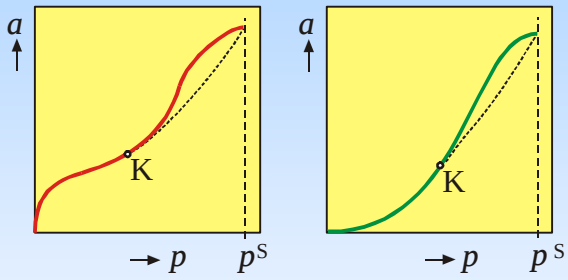
kde m_{ads} je množství adsorbovaného plynu a r_l je hustota zkondenzovaného plynu. Průběh funkce $F = F(v_{ads})$, nazývané *charakteristická křivka*, se ve shodě s Polányiho předpokladem s teplotou nemění.

Byla nalezena velmi dobrá shoda takto vypočtených izoterem s experimentálními hodnotami při jiných teplotách i pro silně nehomogenní povrchy.

Kapilární kondenzace

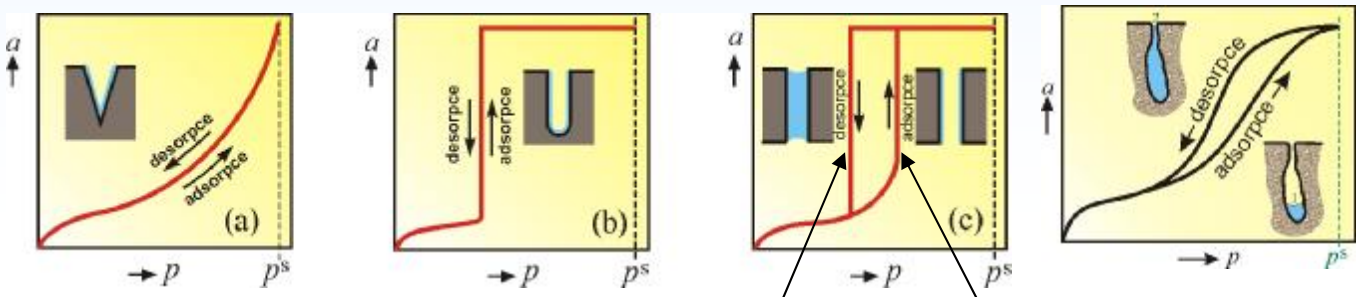
- u pórovitých adsorbentů.





Od nuly do bodu K - pouze adsorpce. Od bodu K - i kapilární kondenzace, nejprve v nejužších pórech, při vyšších tlacích i v pórech širších.

Adsorpční hysterese



Válcovitý pór

při desorpci:

$$\ln\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{2g \cdot V_m^l}{\boldsymbol{RT} \cdot R} \cdot \cos q$$

při adsorpci

$$\ln\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{g \cdot V_m^l}{\boldsymbol{RT} \cdot R} \cdot \cos q$$

Adsorpce ze směsí plynů

Je potřeba znát celkové adsorbované množství při daném tlaku a teplotě i složení adsorbované fáze. – měří se nejen celkový tlak (celkový objem adsorbovaného plynu), ale i složení plynné směsi před a po adsorpci.

Popis - upravené rovnice pro adsorpci čistých plynů

$$a_1 = a_{m1} \cdot \frac{b_1 \cdot p_1}{1 + b_1 \cdot p_1 + b_2 \cdot p_2} \quad , \quad a_2 = a_{m2} \cdot \frac{b_2 \cdot p_2}{1 + b_1 \cdot p_1 + b_2 \cdot p_2}$$

kde p_1 a p_2 jsou parciální tlaky obou složek směsi; pro konstanty a_{m1} , a_{m2} , b_1 , b_2 se obvykle používají hodnoty konstant Langmuirovy rovnice pro čisté plyny.

adsorpce jednoho plynu ovlivněna přítomností druhého tím více, čím adsorbovatelnější je tato druhá složka, (čím větší je hodnota konstanty b_2)

Při $b_2 >> b_1$, $b_2 \cdot p_2 >> b_1 \cdot p_1$:

$$a_1 = a_{m1} \cdot \frac{b_1 \cdot p_1}{1 + b_2 \cdot p_2} \quad , \quad a_2 = a_{m2} \cdot \frac{b_2 \cdot p_2}{1 + b_2 \cdot p_2}$$

Adsorpce složky 2 je tedy prakticky neovlivněna přítomností složky 1, zatímco adsorpce složky 1 je přítomností složky 2 značně snížena.

Využití

- čištění průmyslových plynů (vzduchu, oxidu uhličitého, vodíku, helia, amoniaku aj.) - od příměsí, kde se jedná o adsorpci snadno adsorbovatelné složky ze směsi s velkým množstvím inertního plynu. Tento způsob čištění bývá velmi účinný.
- plynová chromatografie - adsorpce plynu ze směsi s inertní složkou

Termodynamika adsorpce z plynné fáze na pevných látkách

Gibbsova adsorpční izoterma a povrchový tlak

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial g}{\partial m}\right)_T = -\frac{f}{RT}\left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)_T \text{, pro ideální plyn } \quad \Gamma = -\frac{p}{RT}\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$$

kde f je fugacita, p tlak adsorbujícího se plynu a Γ je adsorbované množství plynu, vztažené na jednotku plochy povrchu tuhé látky,

$$\Gamma = \frac{a}{A_{sp}}$$

Adsorbované množství plynu dobře měřitelné, závislost mezifázové energie pevná látka - plyn na jeho tlaku je prakticky neměřitelná.

povrchový tlak za předpokladu ideálního chování plynné fáze

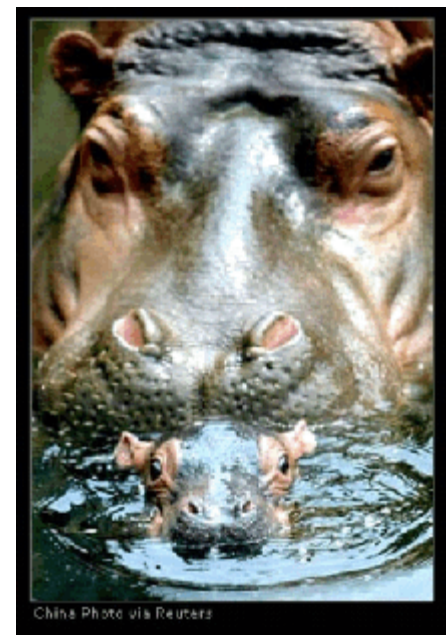
$$p = g_o - g = -\int_{g_o}^{g} \mathrm{d}g = \frac{RT}{A_{sp}} \int_0^p \frac{a(p)}{p} \cdot \mathrm{d}p$$

v oblasti nízkých tlaků (Langmuirova izoterma - lineární tvar):

$$p = \frac{RT}{A_{sp}} \int_0^p \frac{a_m \cdot b \cdot p}{p} \cdot \mathrm{d}p = \frac{RT}{A_{sp}} \cdot a_m \cdot b \cdot p = RT \cdot \frac{a}{A_{sp}}$$

$A_{sp}/a = A_m$ - plocha připadající za daného tlaku na 1 mol adsorbovaného plynu - obdoba stavové rovnice ideálního dvojrozměrného plynu

$$p \times A_m = RT,$$



Adsorpční tepla

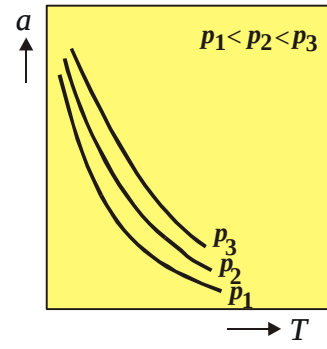
adsorpce je vždy děj ***exotermní***

$\Delta G_{ads} < 0$ - samovolný děj

$\Delta S_{ads} < 0$ - molekuly plynu mohou na povrchu adsorbentu vykonávat pouze dvourozměrný pohyb a proto při adsorpci ztrácejí jeden translační stupeň volnosti

$$\Delta H_{ads} = \Delta G_{ads} + T.\,\Delta S_{ads} < 0$$ -

adsorbované množství při konstantním tlaku s rostoucí teplotou vždy klesá :



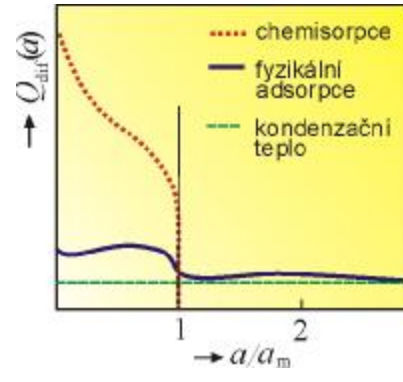
adsorpční teplo

diferenciální $Q_{dif}(a)$ (izosterické adsorpční teplo)

teplo, které se uvolní při adsorpci jednoho molu na takovém množství adsorbentu, že adsorbované množství vztažené na jednotku hmotnosti adsorbentu, ***a***, zůstává prakticky konstantní

integrální $Q_{int}(a)$ - teplo uvolněné při adsorpci 1 molu na takovém množství čistého adsorbentu, že adsorbované množství je právě rovno ***a***

$Q_{dif}(a)$ závisí na stupni obsazení povrchu - vzrůstajícím *a* obvykle klesá, při fyzikální adsorpci se blíží kondenzačnímu teplu adsorbátu.



Závislost diferenciálních adsorpčních tepel na obsazení povrchu

první diferenciální adsorpční teplo, poslední diferenciální adsorpční teplo

Vztah $Q_{int}(a)$-$Q_{dif}(a)$

$$Q_{int}(a) = \frac{1}{a}\int_0^a Q_{dif}(a)\,da$$

Stanovení adsorpčních tepel

Integrální adsorpční tepla - experimentálně v izotermních nebo adiabatických kalorimetrech.
Diferenciální adsorpční tepla - z adsorpčních izoster

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

Úloha 4*13