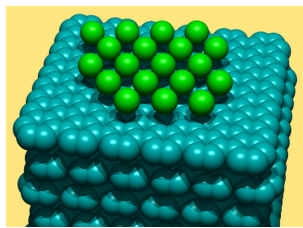


- molekulární adsorpce: (g) → (s), (l) → (s)/(l),...
- iontová adsorpce: Paneth-Fajans
- výměnná iontová adsorpce, protionyty v aluminosilikátech (jíly, zeolity)



↑ Ar na grafitu →

- adsorpce: na povrch/rozhraní
- absorpce: dovnitř objemové fáze
- sorpce: kombinace

Reakce v plynné, příp. i kapalně fázi:



Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus: A a B se obě adsorbují a pak reagují

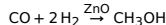
Elyeův-Ridealův mechanismus: A se adsorbuje a přímo reaguje s B

$$-\frac{dc_p}{dt} = k\theta_A\theta_B = k \frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}$$

$$-\frac{dc_p}{dt} = k\theta_A p_B = k \frac{b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A}$$

Nejobyklejší typ pro tepelně aktivované reakce na pevné fázi z plynu, např.:

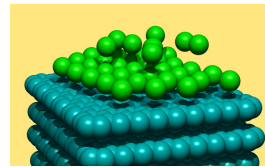
Např. reakce H + H → H₂ na povrchu zrn mezihvězdného prachu



Složitá závislost rychlosti na teplotě.

	fyzikální adsorpce	chemisorpce
působící síly	fyzikální síly (relativně slabé: van der Waals, vodíkové vazby)	sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem
specifičnost	nespecifická (nejvíce se adsorbují plyny nejnáze zkapalnitelné)	specifická
adsorpční teplo	-20 až -40 kJ mol ⁻¹ (období kondenzačních tepel)	-40 až -400 kJ mol ⁻¹ (období reakčních tepel)
počet vrstev	více (jako kondenzace)	jedna
aktivační energie	0	> 0
rychlost	velká (rovnováha se ustavuje v několika sekundách)	při nižších T pomalá, rychlost stoupá exponenciálně s T
adsorbované množství	pod T _c značné, s teplotou klesá, nad T _c malé	menší, často dáno kinetikou: malé při nízkých T, roste s T
reverzibilita	naadsorbovaný plyn se snadno odstraňuje (evakuací, mírným zahříváním)	odstranění naadsorbovaného plynu je obtížnější (zahřívání ve vakuu na vyšší T)

Stephen Brunauer
Paul Hugh Emmett
Edward Teller*



Použití: stanovení měrného povrchu adsorbentu

Předpoklady:

- nezávislá adsorpční centra stejného druhu **jednoduchý, ale problematický předpoklad**
- více vrstev molekul
- první vrstva jako u Langmuirovy izotermě
- další vrstvy vázány stejnými silami jako v kapalině

Známe: aktivitu adsorbované molekuly a_A rovnovážné konstanty adsorpce K_{ad} (1. vrstva) a K (další vrstvy)



* US fyzik maďarského původu (orig. Teller Ede), 1908-2003, „otec vodíkové bomby“, Ulamův-Tellerův design termonukleární zbraně, Potts (4) model, první MC simulace, mnoho dalších příspěvků z atomové a jaderné fyziky

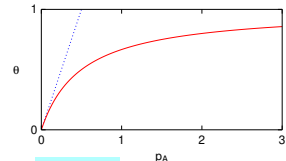
- Vhodná pro popis chemisorpce, adsorpce v malých dutinách (zeolity); pro fyzikální adsorpce omezeně (p ≪ p^s)
- Nezávislá adsorpční centra jednoho druhu (molekuly se neovlivňují)
- Na 1 centru se adsorbují max. 1 molekula (jedna vrstva)

Známe: aktivitu adsorbované molekuly: a_A = $\frac{p_A}{p^{st}}$, nebo z θ : a_A = $\frac{c_A(\theta)}{c^{st}}$ rovnovážnou konstantu adsorpce K_{ad}

Rovnováha na adsorpčních centrech:



$$[LA] + [L] = c_{L0}, \quad \frac{[LA]}{a_A [L]} = K_{ad}$$



Stupeň pokrytí (nasycení):

$$\theta = \frac{\text{adsorbované množství}}{\text{maximální množství (úplná monovrstva)}} = \frac{[LA]}{c_{L0}} = \frac{K_{ad} a_A}{1 + K_{ad} a_A}$$

Plyn: $\theta = \frac{b p_A}{1 + b p_A}$, $b = \frac{K_{ad}}{p^{st}}$

Adsorpční centrum = L, molekula = A, komplexy LA, LA₂, ...

Bilance: $[L] + [LA] + [LA_2] + [LA_3] + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} [LA_n] = c_{L0}$



Rovnováhy:

$$\begin{aligned} L + A &\rightarrow LA & [LA] &= K_{ad} a_A [L] \\ LA + A &\rightarrow LA_2 & [LA_2] &= K a_A [LA] \\ LA_2 + A &\rightarrow LA_3 & [LA_3] &= K a_A [LA_2] \\ & & & \vdots \end{aligned}$$

$$c_{L0} - [L] = K_{ad} a_A [L] + K a_A (c_{L0} - [L])$$

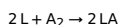
$$\Rightarrow [L] = \frac{c_{L0}(1 - K a_A)}{1 + K_{ad} a_A - K a_A} \quad \text{pokrytí } \theta = 1 \text{ pro monovrstvu}$$

Pokrytí: $\theta = \frac{1}{c_{L0}} \sum_{n=0}^{\infty} n [LA_n] = \frac{1}{c_{L0}} K_{ad} a_A [L] [1 + 2K a_A + 3(K a_A)^2 + \dots] = \frac{K_{ad} a_A [L]}{c_{L0}(1 - K a_A)^2}$

$$S_1 = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = 1 + x(1 + x + x^2 + \dots) = 1 + x S_1 \Rightarrow S_1 = 1/(1-x)$$

$$S_2 = 1 + 2x + 3x^2 + \dots = S_1 + x S_2 \Rightarrow S_2 = 1/(1-x)^2 \text{ nebo } S_2 = dS_1/dx$$

- Disociační adsorpce



$$\frac{[LA]^2}{[L]^2 p_{A_2} / p^{st}} = K_{ad} \Rightarrow \frac{[LA]/c_{L0}}{[L]/c_{L0}} = \frac{\theta}{1-\theta} = \sqrt{\frac{p_{A_2} K_{ad}}{p^{st}}} = b p_{A_2}^{1/2}, \quad \text{kde } b = \sqrt{\frac{K_{ad}}{p^{st}}}$$

$$\theta = \frac{b p_{A_2}^{1/2}}{1 + b p_{A_2}^{1/2}}$$

- Kompetitivní adsorpce (2 látky):



$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

$$\theta = \frac{K_{ad} a_A}{(1 - K a_A)[1 + (K_{ad} - K) a_A]}$$

K odpovídá adsorpce do dalších vrstev, z „rovnováhy“ za tlaku nasycených par p^s (pak a_A = $\frac{p^s}{p^{st}}$):

$$\text{pro } n > 0: LA_n(l) + A(g) \rightarrow LA_{n+1}(l) \Rightarrow K = \frac{a(l)}{a(g) a_A} = \frac{p^{st}}{p^s}$$

Dále nahradíme a_A = $\frac{p_A}{p^{st}} \equiv \frac{p}{p^{st}}$ a definujeme C = $\frac{K_{ad}}{K}$. Obvyklá forma BET je:

$$\theta = \frac{C p / p^s}{(1 - p / p^s)[1 + (C - 1) p / p^s]}$$

Pro C platí:

$$C = \frac{K_{ad}}{K} = \exp \left[-\frac{\Delta_{ad,1} G_m^{\circ} - \Delta_{ad,n} G_m^{\circ}}{RT} \right] \approx \exp \left[-\frac{\Delta_{ad,1} H_m^{\circ} - \Delta_{ad,n} H_m^{\circ}}{RT} \right]$$

kde Δ_{ad,n} = -Δ_{vyp}

C ≫ 1: adsorbát je vázán k adsorbentu mnohem silněji než kondenzuje, např. hydrofilní povrch

C ≈ 1: zhruba stejné síly (špatný adsorbent)

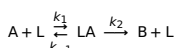
C ≪ 1: velmi špatný adsorbent (hydrofobní povrch)

Katalyzátor v pevném skupenství, velký povrch, řídící děj může být:

- rychlost reakcí
- difuze (v roztoku: k klesne po zvýšení viskozity)
- adsorpce (chemisorpce: větší závislost na teplotě; difuze po povrchu)

Příklad: reakce jedné látky na povrchu, A → B

Nezávislá aktivní centra L, adsorpční rovnováha



pro k₂ ≪ k₋₁ použijeme předrovnováhu, K_{ad} = k₁/k₋₁

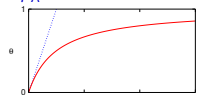
$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_2 c_{L0} \theta = k_2 c_{L0} \frac{K_{ad} c_A}{1 + K_{ad} c_A} \quad \text{plyn } \propto p_A \quad \theta = \frac{b p_A}{1 + b p_A}$$

● malé c_A: $-\frac{dc_A}{dt} = k_2 K_{ad} c_{L0} c_A \propto p_A$ (1. řád)

● velké c_A: $-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_{L0} = \text{const}$ (nasycený katalyzátor: 0. řád)

Např. rozklad fosfanu (PH₃) na wolframu

Neplatí-li k₂ ≪ k₋₁, je postup stejný jako u mechanismu Michaelise a Mentenové



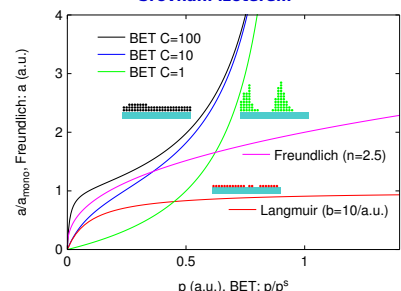
Freundlichova izoterma

- empirická
- heterogenní povrchy
- selhává pro tlaky blízko p^s

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

a = adsorbované množství
k = konstanta (klesá s rostoucí teplotou)
n = konstanta, n > 1 (n ≈ 1 pro velké T)

Srovnání izoterm



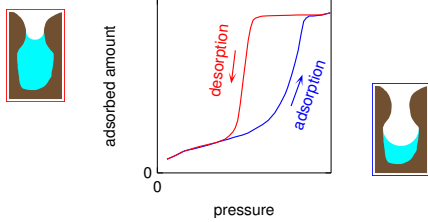
Kapilární kondenzace a hystereze

cd pic,mz capillarycond.gif 11/19 AB25

V hydrofilních/lyofilních pórech (kontaktní úhel $< 90^\circ$) je nad kapalinou nižší tlak nasycených par (dle Kelvinovy rovnice, protože menisku je konkávní), a proto se póry zaplní pro $p = p^s < p^s_\infty$, což se projeví zvýšením adsorbovaného množství a .



Při složitém tvaru pórů (dutiny, propletená vlákna aj.) dochází k **hysterezi** – různý průběh izoterm při adsorpci a desorpci, např. pro lahvovité póry:



Příklad

xmaple /home/jiri/vyuka/maple/langmuir.mw 12/19 AB25

Experimentálně byla sledována adsorpcie ethylenu na aktivním uhlí při 273 K. V tabulce je uvedena zjištěná hmotnost naadsorbovaného ethylenu v gramech na jednom gramu uhlí (a) v závislosti na změřeném rovnovážném tlaku (p). Z těchto dat vyhodnotte konstanty Langmuirovy izoterm a vypočítejte specifický povrch adsorbentu za předpokladu, že molekula ethylenu zaujímá při adsorpci na povrchu uhlí plochu $19 \text{ \AA}^2 = 0.19 \text{ nm}^2$. Tabulka experimentálních dat:

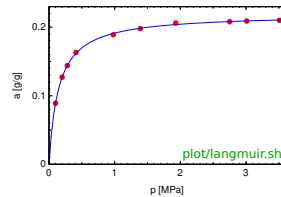
$\frac{p}{\text{MPa}}$	0.1	0.2	0.28	0.41	0.98	1.39	1.93	2.75	3.01	3.51
a	0.089	0.127	0.144	0.163	0.189	0.198	0.206	0.208	0.209	0.210

fit: $a_{\text{max}} = 0.219$, $b = 6.87 \text{ MPa}^{-1}$

$0.219 \text{ g C}_2\text{H}_4 = 0.0078 \text{ mol} = 4.7 \times 10^{21}$ molekul

plocha = $4.7 \times 10^{21} \times 19 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 894 \text{ m}^2$

$A_{\text{spec}} \approx 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

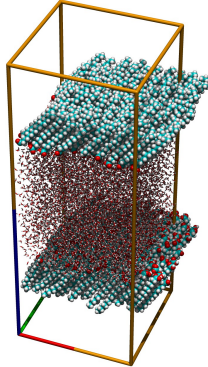
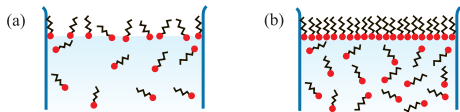
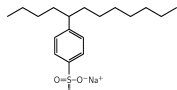


Povrchově aktivní látky (surfaktanty)

show/palmitate.sh 13/19 AB25

surface active (acting) agent

- adsorbují se na povrchu rozpouštědla
- snižují povrchové napětí
- obvykle amfifilní molekula: hydrofilní „hlavička“ (-COOH, -SO₃H) a hydrofobní „ocásek“

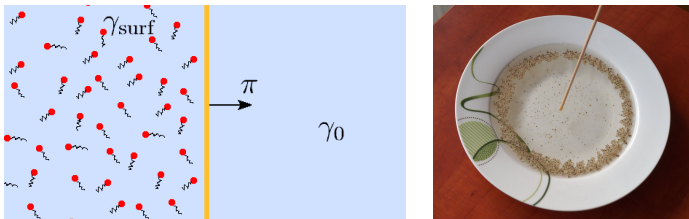


- delší molekuly se již (téměř) nerozpouštějí a jsou pouze na povrchu (filmy):
 - „košaté“ hydrofobní řetězce (fosfolipidy) \Rightarrow 2D kapalina
 - „rovné“ hydrofobní řetězce (palmitát) \Rightarrow 2D krystal

Povrchový tlak

jkv pic/pepr+surfactant?.jpg 14/19 AB25

Pokus. Vhodíme sirky do vody v čistém talíři a dotkneme se povrchu mýdlem, prstem s malou kapkou prostředku na mytí nádobí apod. Sirky se rozutečou.



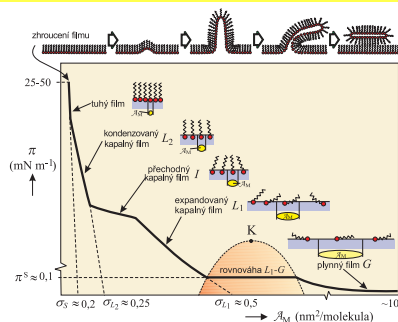
Systém snižuje povrchovou energii \Rightarrow zvětšuje plochu pokrytou surfaktantem \Rightarrow povrchový tlak

$$\pi = \gamma_0 - \gamma_{\text{surf}} > 0$$

Jednotka: N/m

Filmy povrchově aktivních látek

15/19 AB25



hexadekanol, kys. palmátová: 2D krystal
fosfolipidy (méně pravidelné): 2D kapalný film

Termodynamický popis adsorpcie na povrchu

16/19 AB25

- 1 = rozpouštědlo
- 2 = povrchově aktivní látka

Povrchový přebytek (surface excess), ve fyzice někdy jen „adsorpcie“:

$$\Gamma_{2,1} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[c_2(x) - \frac{c_2^{\text{obj}}}{c_1^{\text{obj}}} c_1(x) \right] dx$$

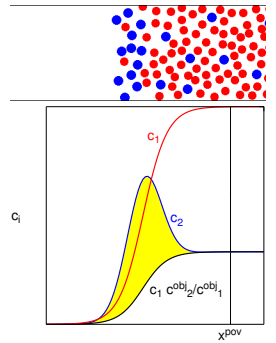
$$= \frac{1}{A} \left[n_2^{\text{obj}} - \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} n_1^{\text{obj}} \right]$$

$c_i(x)$ = koncentrace složky i v poloze x

c_i^{obj} = koncentrace i v objemové fázi

$n_i^{\text{obj}} = A \int_{-\infty}^{\infty} c_i(x) dx$ (pro dost velké x^{pov})

Pozn.: pro roztok NaCl platí $\Gamma_{\text{Na}^+,1} = \Gamma_{\text{Cl}^-,1} = \Gamma_{\text{NaCl},1}$ z důvodu nábojové neutrality x



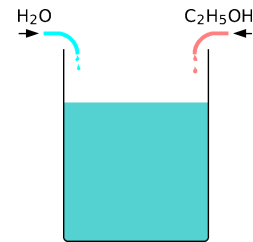
Gibbsova–Duhemova rovnice

17/19 AB25

V objemové fázi za $[p, T]$:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = d(\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2) = d\mu_1 n_1 + \mu_1 dn_1 + d\mu_2 n_2 + \mu_2 dn_2$$

$$\Rightarrow d\mu_1 n_1 + d\mu_2 n_2 = 0$$



Gibbsova adsorpční izoterma

18/19 AB25

Gibbsova–Duhemova rovnice v objemové fázi, za $[p, T]$:

$$dG^{\text{obj}} = \mu_1 dn_1^{\text{obj}} + \mu_2 dn_2^{\text{obj}} = d(\mu_1 n_1^{\text{obj}} + \mu_2 n_2^{\text{obj}})$$

$$\Rightarrow d\mu_1 n_1^{\text{obj}} + d\mu_2 n_2^{\text{obj}} = 0 \Rightarrow d\mu_1 = -d\mu_2 \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} \quad (1)$$

Podobně pro povrch (do x^{pov}):

$$dG^{\text{pov}} = \mu_1 dn_1^{\text{pov}} + \mu_2 dn_2^{\text{pov}} + \gamma dA = d(\mu_1 n_1^{\text{pov}} + \mu_2 n_2^{\text{pov}}) + \gamma dA$$

$$\Rightarrow d\mu_1 n_1^{\text{pov}} + d\mu_2 n_2^{\text{pov}} + d\gamma A = 0 \quad (2)$$

Chemické potenciály jsou stejné! Po dosazení (1) do (2):

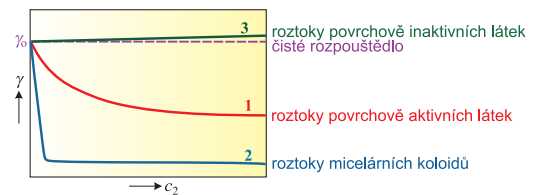
$$-d\mu_2 \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} n_1^{\text{pov}} + d\mu_2 n_2^{\text{pov}} + d\gamma A = d\mu_2 \left(n_2^{\text{pov}} - \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} n_1^{\text{pov}} \right) + d\gamma A = 0$$

$$\Gamma_{2,1} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_{p,T} \approx \frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_{p,T}$$

Povrchový přebytek vzniká u látky, která snižuje povrchovou energii

Koncentrační závislost povrchového napětí

19/19 AB25



Atomic Layer Deposition (ALD)

Prekursor se adsorbuje do monomolekulární vrstvy. Příklad:

- páry Al₂(CH₃)₆ (trimethylaluminium – dimer): disociační chemisorpcie
- odsát (vakuum), vypláchnout dusíkem aj.
- vodní pára (příp. za zvýšené teploty) \rightarrow Al₂O₃
- odsát (vakuum), vypláchnout dusíkem aj.