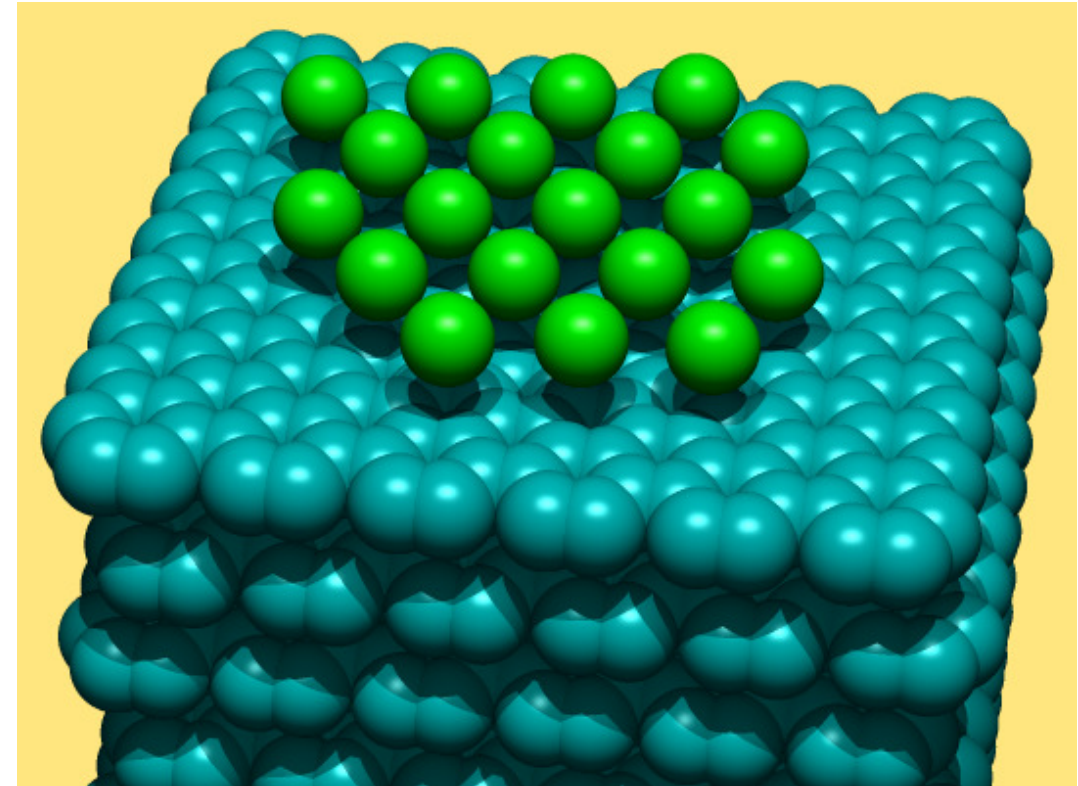


↑ Ar na grafitu →

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

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

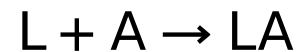


	fyzikální adsorpce	chemisorpce
působící síly	fyzikální síly (relativně slabé: van der Waals, vodíkové vazby)	sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem
specifičnost	nespecifická (nejvíce se adsorbují plyny nejnáze zkapalnitelné)	specifická
adsorpční teplo	-20 až -40 kJ mol^{-1} (obdoba kondenzačních tepel)	-40 až -400 kJ mol^{-1} (obdoba 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)

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

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

Rovnováha na adsorpčních centrech:

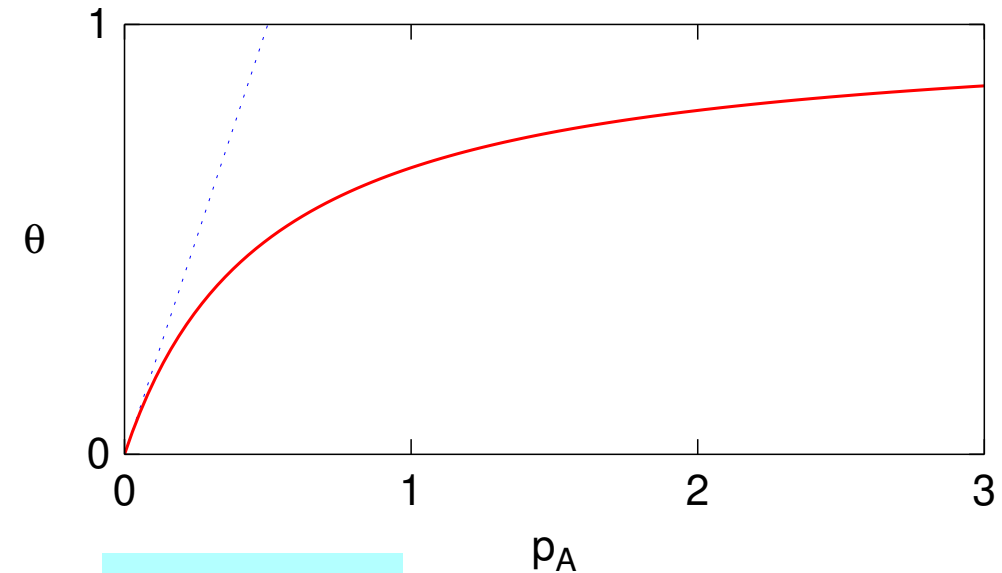


$$[LA] + [L] = c_{L0}, \quad \frac{[LA]}{a_A[L]} = K_{ad}$$

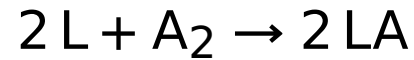
Stupeň pokrytí (nasycení):

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

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



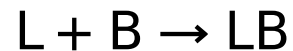
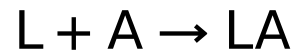
Disociativní adsorpce



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

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

Kompetitivní adsorpce (2 látky):



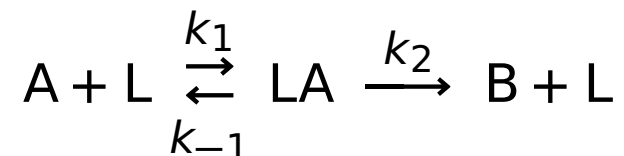
$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

Katalyzátor v pevném skupenství, velký povrch, řídicí 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, $A \rightarrow B$

Nezávislá aktivní centra L , adsorpční rovnováha



pro $k_2 \ll k_{-1}$ použijeme předrovnováhu, $K_{ad} = k_1/k_{-1}$

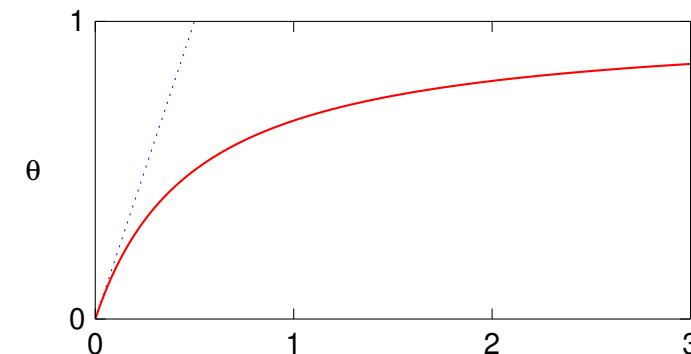
$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_2 c_{L0} \theta = k_2 c_{L0} \frac{K_{ad} c_A}{1 + K_{ad} c_A} \stackrel{\text{plyn}}{\propto} \theta = \frac{b p_A}{1 + b p_A}$$

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

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

Např. rozklad fosfanu (PH_3) na wolfram

Neplatí-li $k_2 \ll k_{-1}$, je postup stejný jako u mechanismu Michaelise a Mentenové



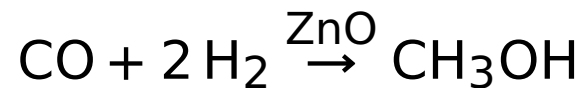
Reakce v plynné, příp. i kapalně fázi:



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

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

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



Složitá závislost rychlosti na teplotě.

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

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

Např. reakce $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ na povrchu zrn mezihvězdného prachu

Adsorpční izoterma BET

Stephen Brunauer
Paul Hugh Emmett
Edward Teller*

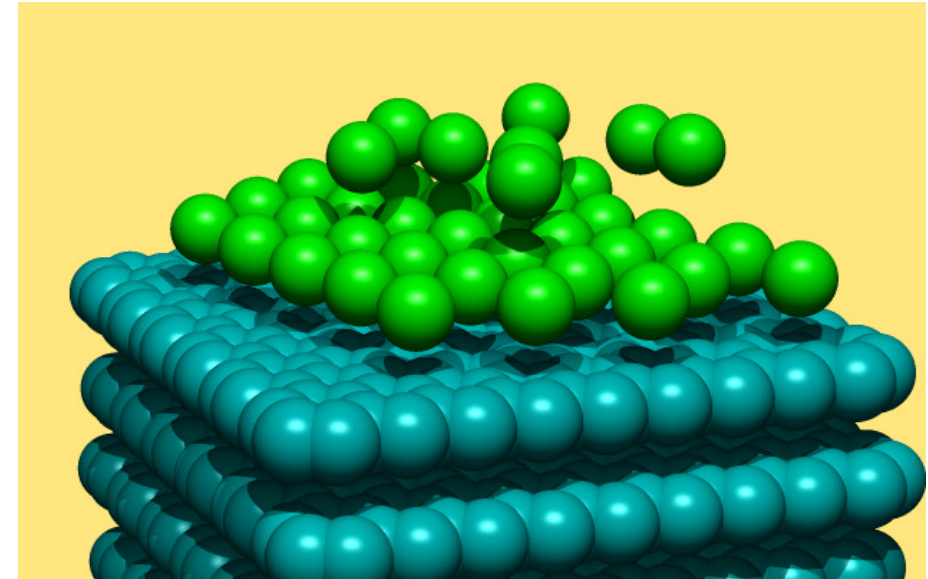
Použití: stanovení měrného povrchu adsorbentu

Předpoklady:

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

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

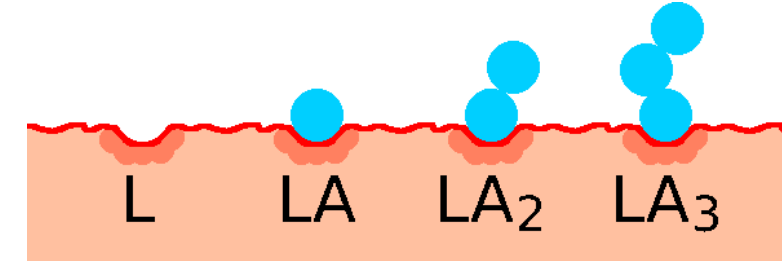
* US fyzik maďarského původu (orig. Teller Ede), 1908–2003, „otec vodíkové bomby“, Ulamův–Tellerův design termionukleární zbraně, Potts (4) model, první MC simulace, mnoho dalších příspěvků z atomové a jaderné fyziky



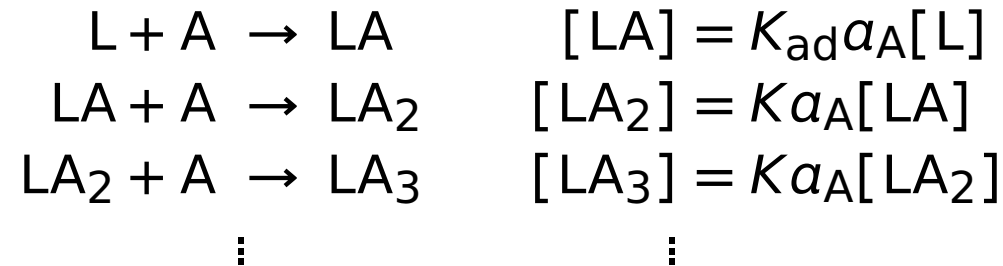
Adsorpční izoterma BET

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:



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

$$\Rightarrow [L] = \frac{c_{L0}(1 - Ka_A)}{1 + K_{ad}a_A - Ka_A}$$

pokrytí $\theta = 1$ pro monovrstvu

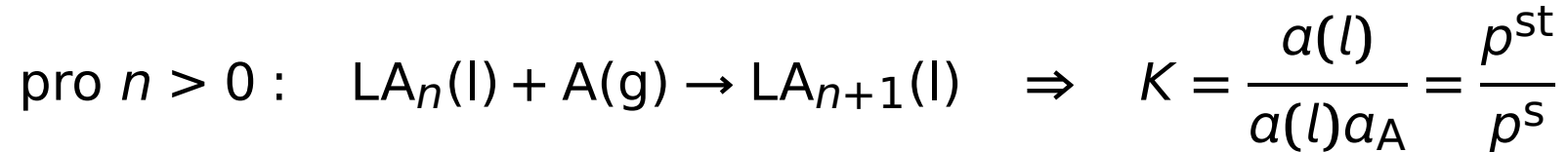
Pokrytí: $\theta = \frac{1}{c_{L0}} \sum_{n=0}^{\infty} n[LA_n] = \frac{1}{c_{L0}} K_{ad}a_A[L] [1 + 2Ka_A + 3(Ka_A)^2 + \dots] = \frac{K_{ad}a_A[L]}{c_{L0}(1 - Ka_A)^2}$

$$S_1 = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = 1 + x(1 + x + x^2 + \dots) = 1 + xS_1 \Rightarrow S_1 = 1/(1 - x)$$

$$S_2 = 1 + 2x + 3x^2 + \dots = S_1 + xS_2 \Rightarrow S_2 = 1/(1 - x)^2 \text{ nebo } S_2 = dS_1/dx$$

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

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



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

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

Pro C platí:

$$C = \frac{K_{\text{ad}}}{K} = \exp\left[-\frac{\Delta_{\text{ad},1}G_{\text{m}}^{\ominus} - \Delta_{\text{ad},n}G_{\text{m}}^{\ominus}}{RT}\right] \approx \exp\left[-\frac{\Delta_{\text{ad},1}H_{\text{m}}^{\ominus} - \Delta_{\text{ad},n}H_{\text{m}}^{\ominus}}{RT}\right]$$

kde $\Delta_{\text{ad},n} = -\Delta_{\text{výp}}$

$C \gg 1$: adsorbát je vázaný k adsorbentu mnohem silněji než kondenzuje, např. hydrofilní povrch

$C \approx 1$: zhruba stejné síly (špatný adsorbent)

$C \ll 1$: velmi špatný adsorbent (hydrofobní povrch)

Freundlichova izoterma

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

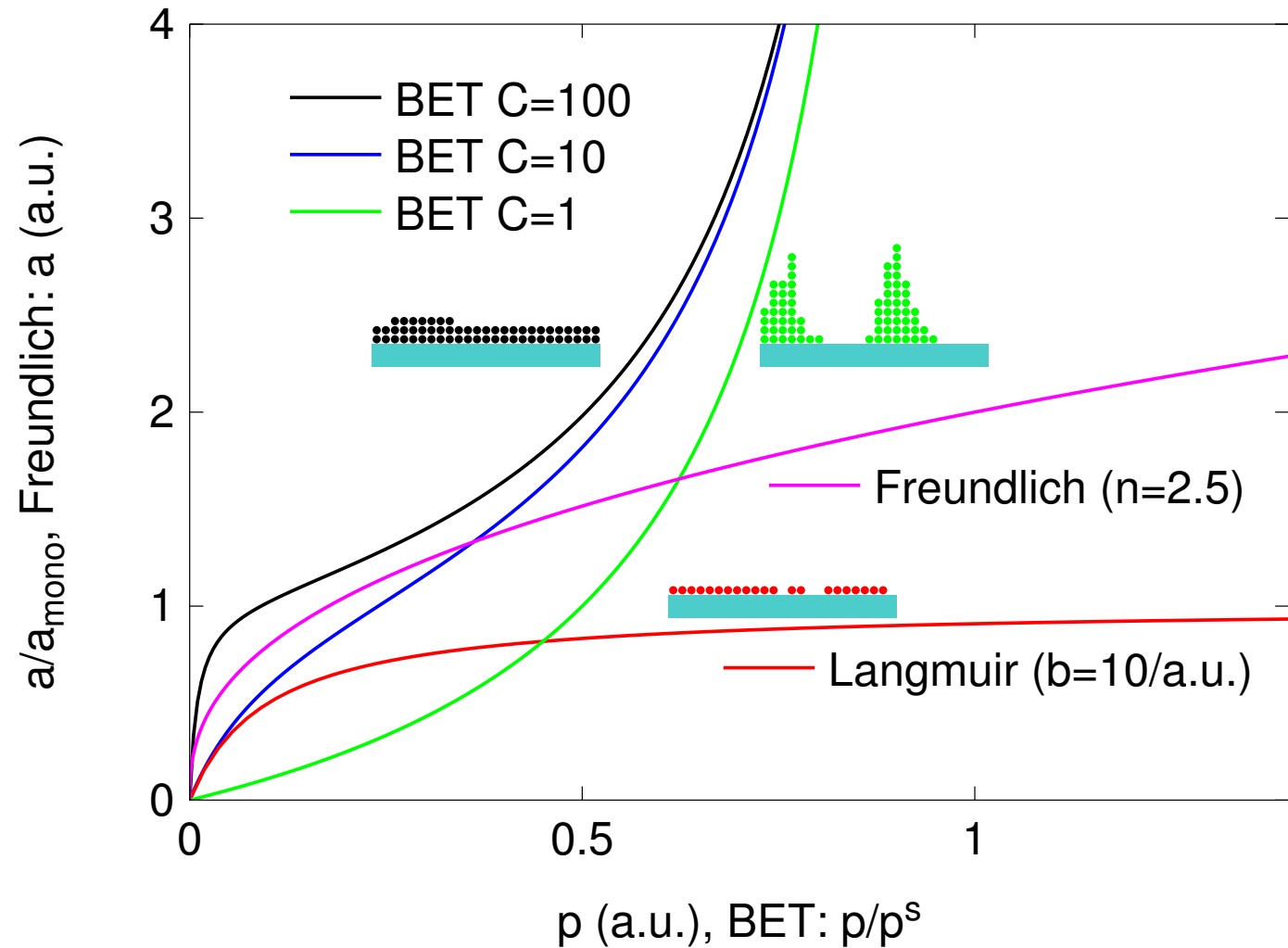
$$a = k p^{1/n}$$

a = adsorbované množství

k = konstanta (klesá s rostoucí teplotou)

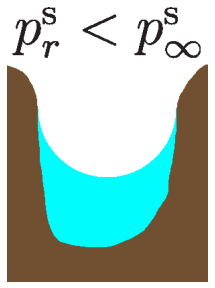
n = konstanta, $n > 1$ ($n \approx 1$ pro velké T)

Srovnání izoterem

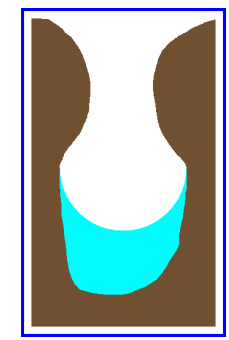
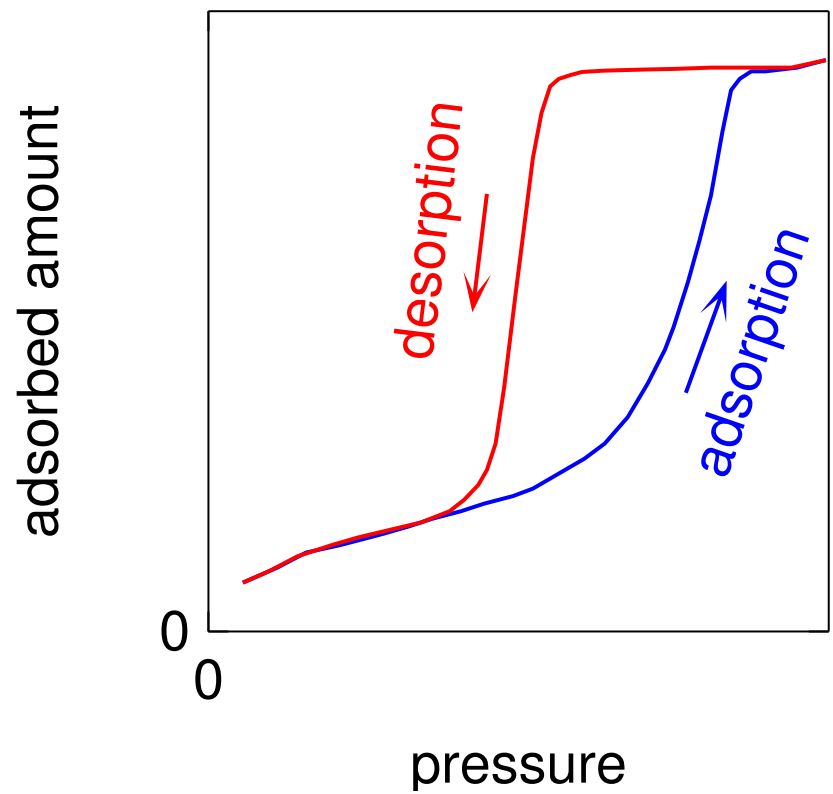
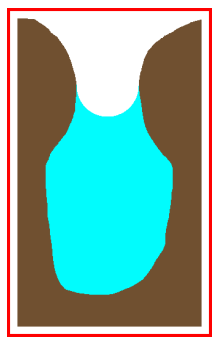


Kapilární kondenzace a hystereze

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



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



Experimentálně byla sledována adsorpce 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 vyhodnoťte konstanty Langmuirovy izotermy 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:

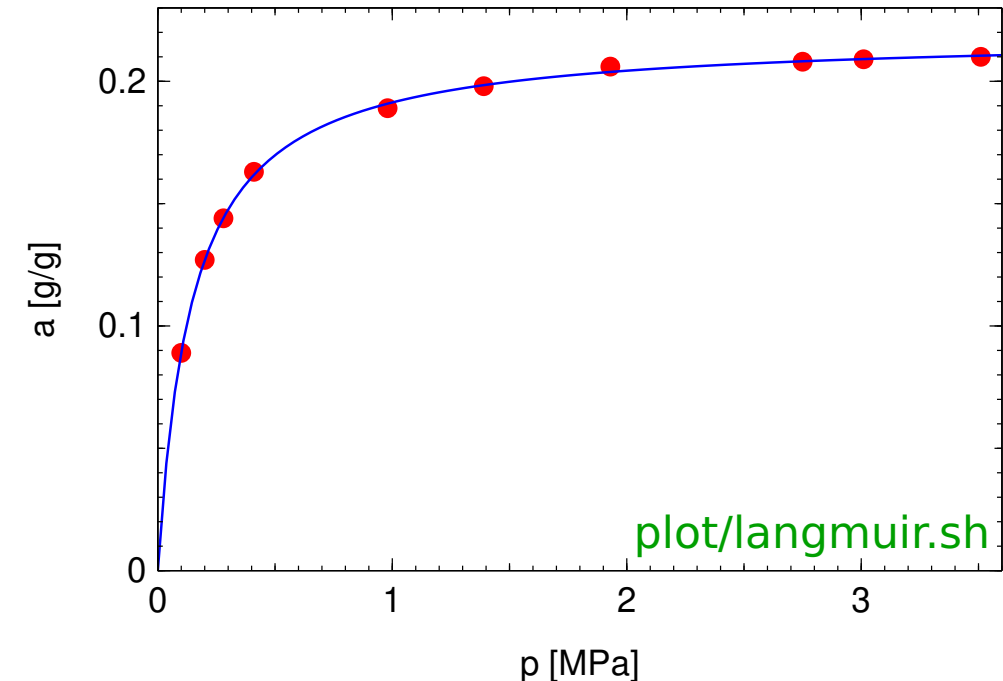
$\frac{p}{\text{MPa}}$	0.1	0.2	0.28	0.41	0.98	1.39	1.93	2.75	3.01	3.51
a	0.089	0.127	0.144	0.163	0.189	0.198	0.206	0.208	0.209	0.210

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

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

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

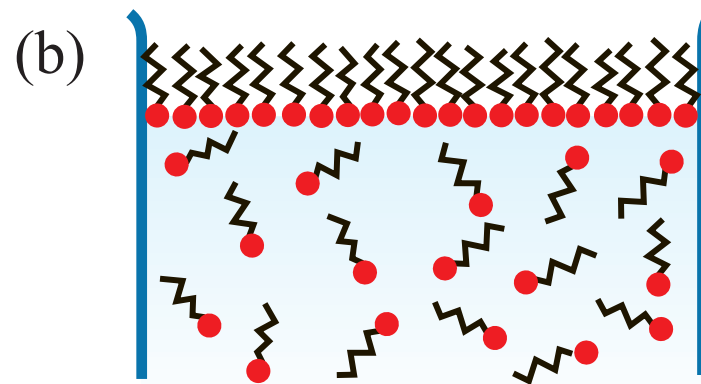
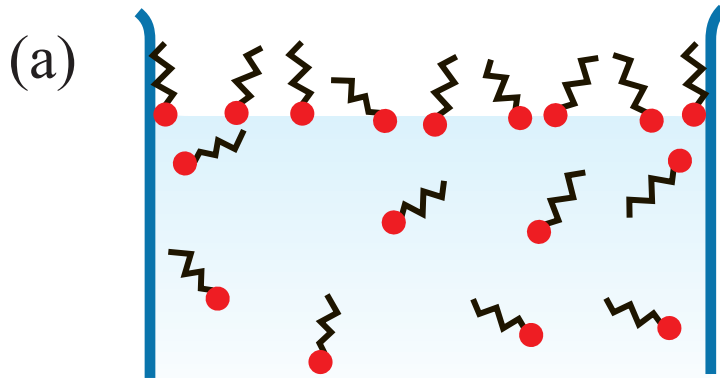
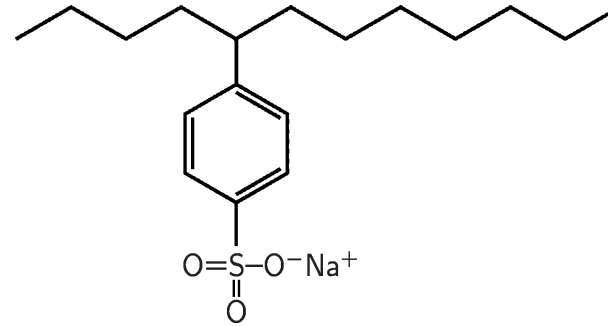
$A_{\text{spec}} \approx 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$



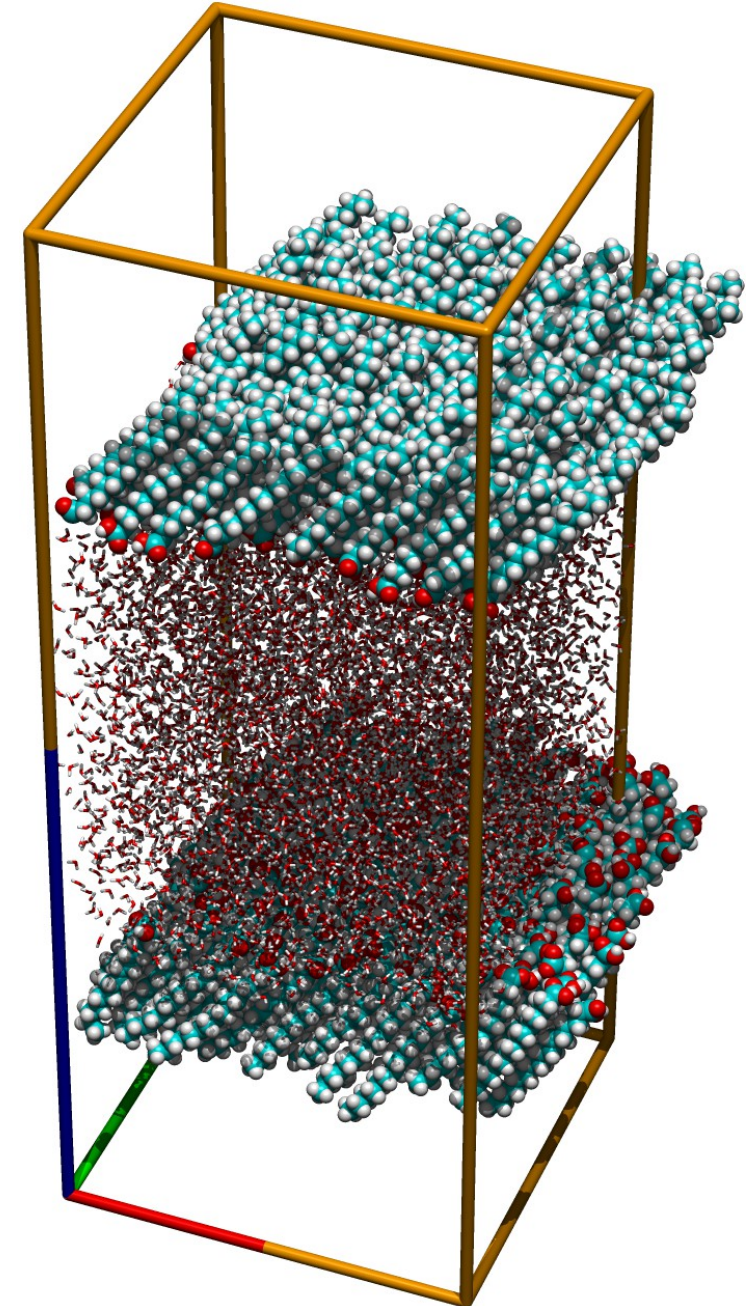
Povrchově aktivní látky (surfaktanty)

surface active (acting) **agent**

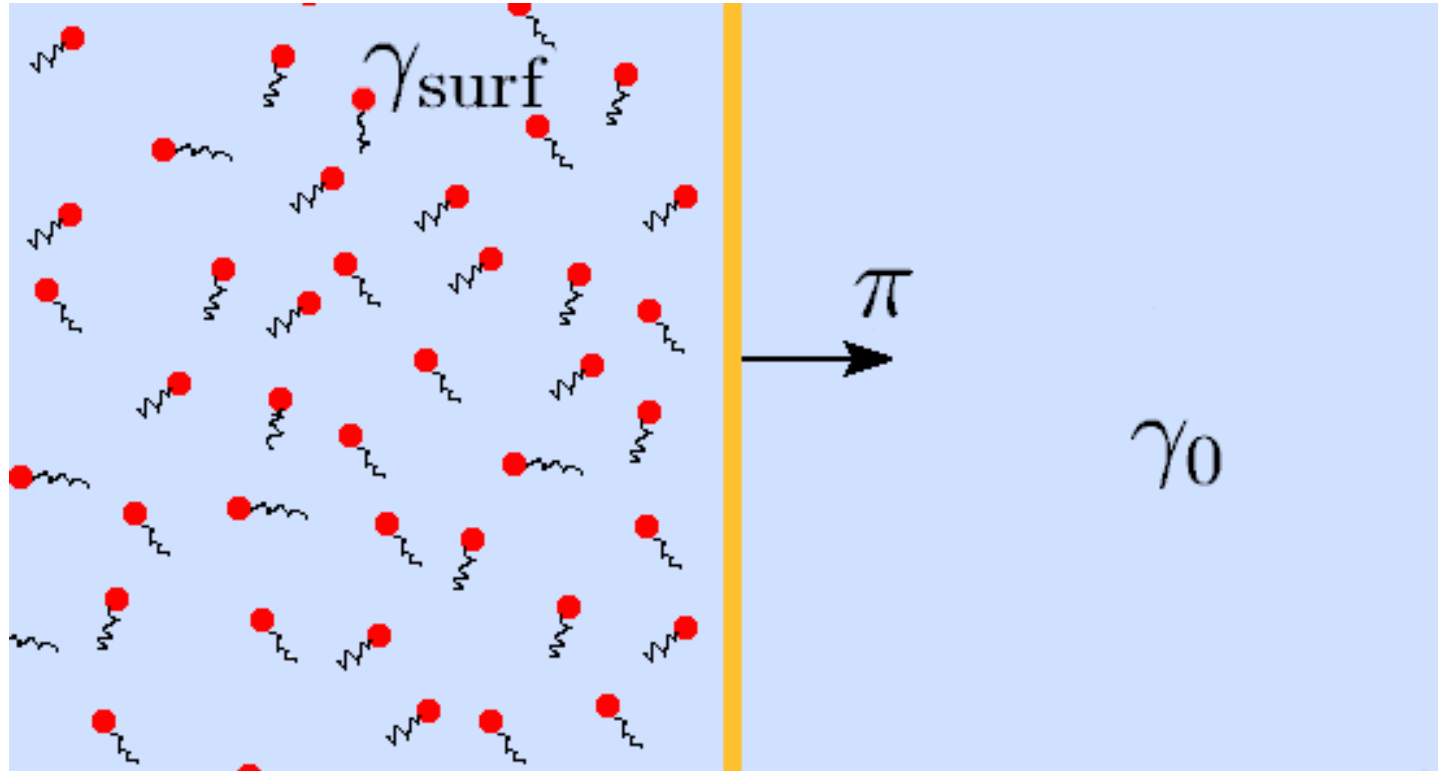
- adsorbuje se na povrchu rozpouštědla
- snižuje povrchové napětí
- obvykle amfifilní molekula: hydrofilní „hlavička“ (-COOH, -SO₃H) a hydrofobní „ocásek“



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



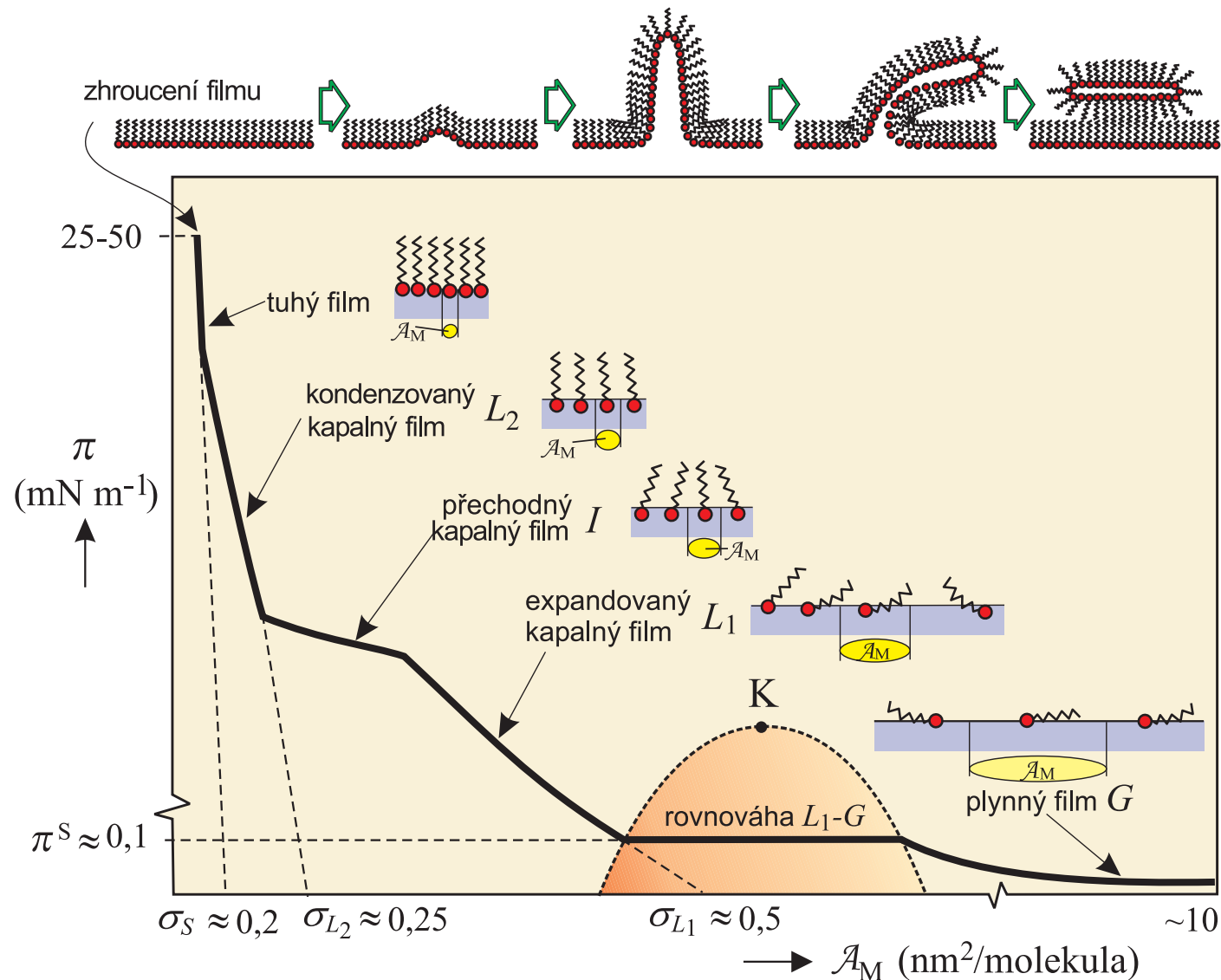
Pokus. Vhodíme sirky do vody v čistém talíři a dotkneme se povrchu mýdlem, prstem s malou kapkou prostředku na mytí nádobí apod. Sirky se rozutečou.



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

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

Jednotka: N/m



credit: L. Bartovská

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

1 = rozpouštědlo

2 = povrchově aktivní látka

Povrchový přebytek (*surface excess*),

ve fyzice někdy jen „adsorpce“:

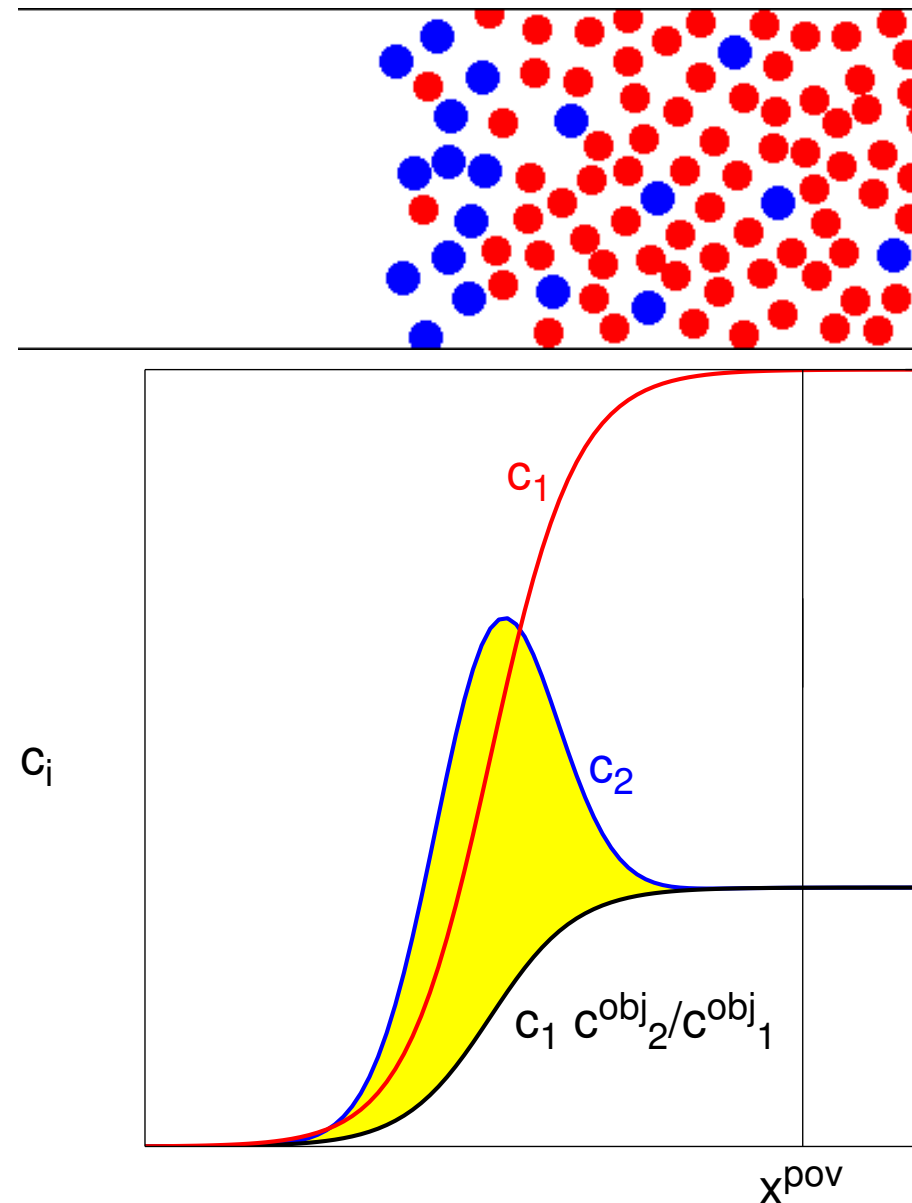
$$\Gamma_{2,1} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[c_2(x) - \frac{c_2^{\text{obj}}}{c_1^{\text{obj}}} c_1(x) \right] dx$$
$$= \frac{1}{\mathcal{A}} \left[n_2^{\text{pov}} - \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} n_1^{\text{pov}} \right]$$

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

c_i^{obj} = koncentrace i v objemové fázi

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

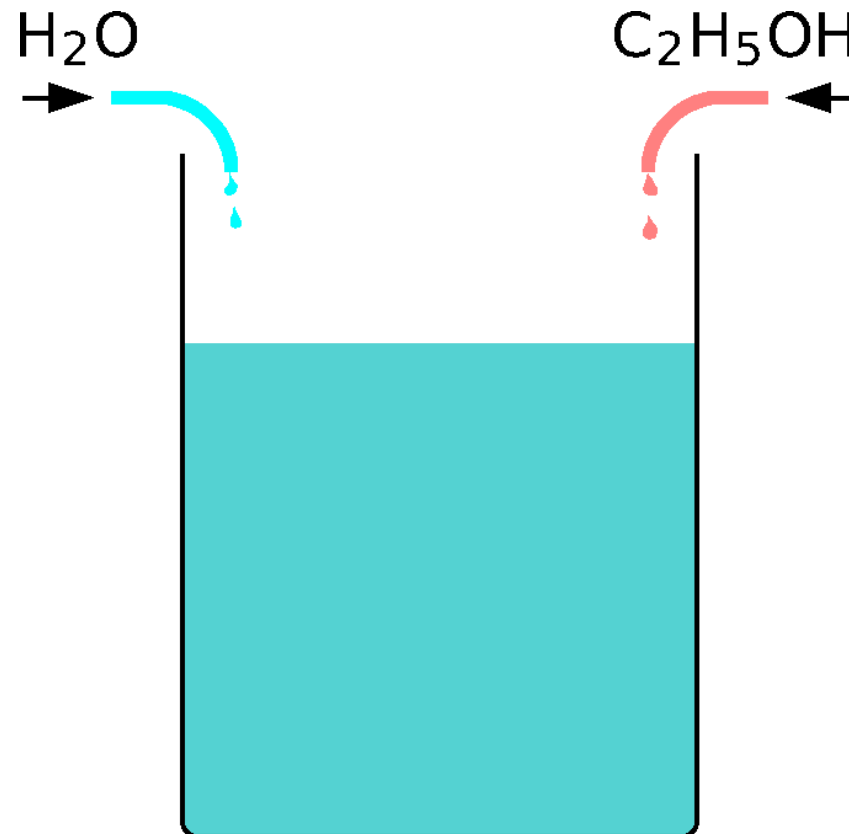
Pozn.: pro roztok NaCl platí $\Gamma_{\text{Na}^+,1} = \Gamma_{\text{Cl}^-,1} = \Gamma_{\text{NaCl},1}$ z důvodu nábojové neutrality x



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

$$\begin{aligned}dG^{\text{obj}} &= \mu_1 dn_1^{\text{obj}} + \mu_2 dn_2^{\text{obj}} = d(\mu_1 n_1^{\text{obj}} + \mu_2 n_2^{\text{obj}}) \\ \Rightarrow d\mu_1 n_1^{\text{obj}} + d\mu_2 n_2^{\text{obj}} &= 0 \Rightarrow d\mu_1 = -d\mu_2 \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}}\end{aligned}\quad (1)$$

Podobně pro povrch (do x^{pov}):

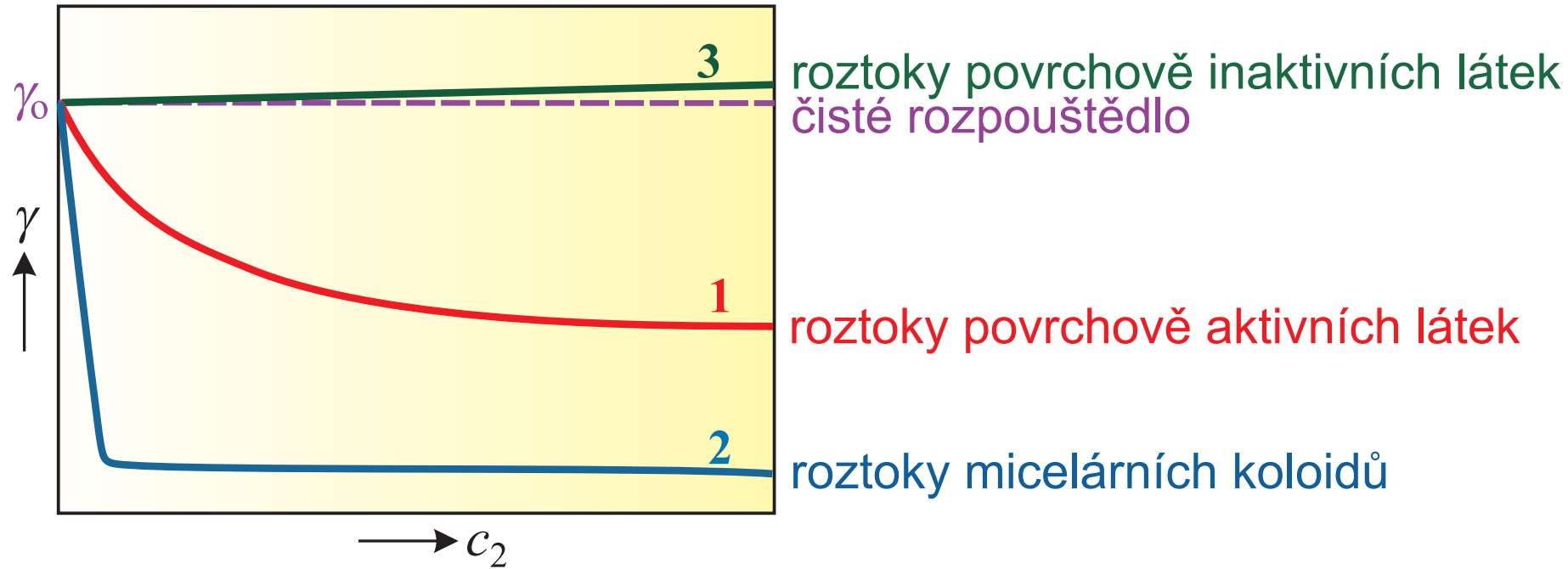
$$\begin{aligned}dG^{\text{pov}} &= \mu_1 dn_1^{\text{pov}} + \mu_2 dn_2^{\text{pov}} + \gamma d\mathcal{A} = d(\mu_1 n_1^{\text{pov}} + \mu_2 n_2^{\text{pov}} + \gamma \mathcal{A}) \\ \Rightarrow d\mu_1 n_1^{\text{pov}} + d\mu_2 n_2^{\text{pov}} + d\gamma \mathcal{A} &= 0\end{aligned}\quad (2)$$

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

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

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

Povrchový přebytek vzniká u látky, která snižuje povrchovou energii



Atomic Layer Deposition (ALD)

Prekurzor se adsorbuje do monomolekulární vrstvy. Příklad:

- páry $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ (trimethylaluminium – dimer): disociativní chemisorpce
- odsát (vakuum), vypláchnout dusíkem aj.
- vodní pára (příp. za zvýšené teploty) $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$
- odsát (vakuum), vypláchnout dusíkem aj.