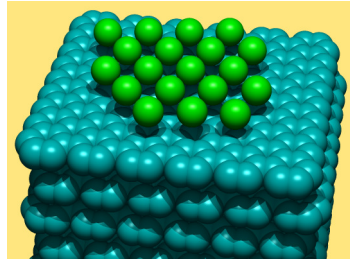


↑ Ar na grafitu →

- molekularní adsorpce: (g) → (s), (l) → (s)/(l), ...
- iontová adsorpce Paneth-Fajans
- výměnná iontová adsorpce, protiony v aluminosilikátech



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

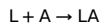
| | fyzikální adsorpce | chemisorpce |
|----------------------|---|--|
| působící síly | fyzikální síly (relativně slabé: van der Waals, vodíkové vazby) | sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem |
| specifičnost | nespecifická (nejvíce se adsorbují plyny nejsnáze zkvalitnitelné) | specifická |
| adsorpční teplo | -20 až -40 kJ mol ⁻¹ (obdobu kondenzačních tepel) | -40 až -400 kJ mol ⁻¹ (obdobu 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 ≪ 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:

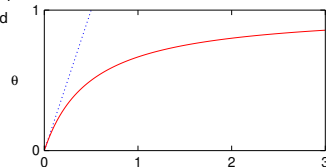


$$[LA] + [L] = c_{L0}, \quad \frac{[LA]}{a_A[L]} = K_{ad}$$

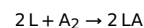
Stupeň pokrytí (nasycení):

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

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

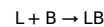


- Disociativní adsorpce



$$\theta = \frac{bp_A^{1/2}}{1 + bp_A^{1/2}}$$

- Kompetitivní adsorpce (2 látky):



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

Stephen Brunauer
Paul Hugh Emmett
Edward Teller*

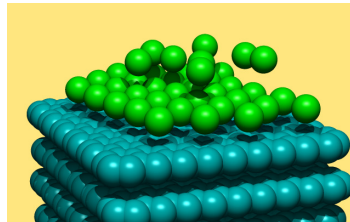
Použití: stanovení měrného povrchu adsorbentu

Předpoklady:

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

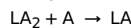
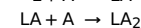
Známe: aktivitu adsorbované molekuly a_A
rovnovážné konstanty adsorpce K_{ad} (1. vrstva) a K (další vrstvy)

* známý též jako „otec vodíkové bomby“



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

Bilance: $\sum_{n=0}^{\infty} [LA_n] = c_{L0}$, pokrytí: $\theta = \frac{1}{c_{L0}} \sum_{n=0}^{\infty} n [LA_n] \in (0, \infty)$



⋮

$$[LA] = K_{ad}a_A[L]$$

$$[LA_2] = K a_A [LA]$$

$$[LA_3] = K a_A [LA_2]$$

⋮

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

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

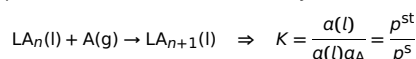
$$\theta = \frac{1}{c_{L0}} K_{ad}a_A [L] [1 + 2K a_A + 3(K a_A)^2 + \dots] = \frac{K_{ad}a_A [L]}{(1 - K a_A)^2}$$

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

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

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

K odpovídá adsorpci do dalších vrstev, z „rovnováhy“ za tlaku nasycených par p^s :



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

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

Pro C platí:

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

kde $\Delta_{ad,n} = -\Delta_{vyp}$

$C \gg 1$: 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

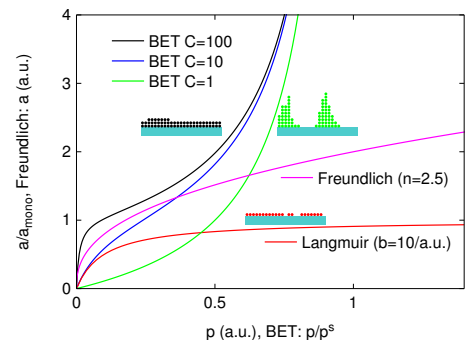
- empirická
- heterogenní povrchy
- selhává pro tlaky blízko p^s

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

a = adsorbované množství
 k = konstanta (klesá s rostoucí teplotou)

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

Srovnání izoterm

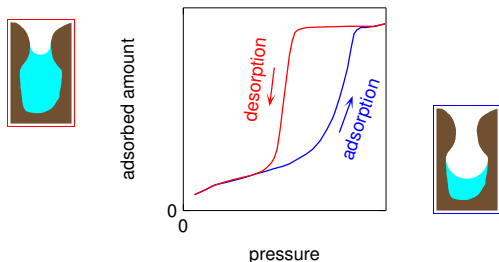


Kapilární kondenzace a hystereze

[cd pic:mz capillarycond.gif] 9/16
k11

V hydrofilních/lyofilních pórech (kontaktní úhel < 90°) 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 složitě tvaru pórů (dutiny, propletená vlákna aj.) dochází k **hysterezi** – různý průběh izotermy při adsorpci a desorpci, např. pro lahvovité póry:

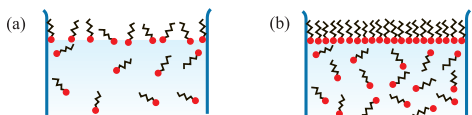
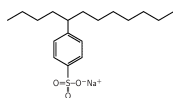


Povrchově aktivní látky (surfaktanty)

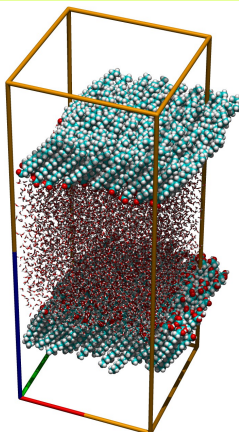
[show/palmitate.sh] 11/16
k11

surface active (acting) agent

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

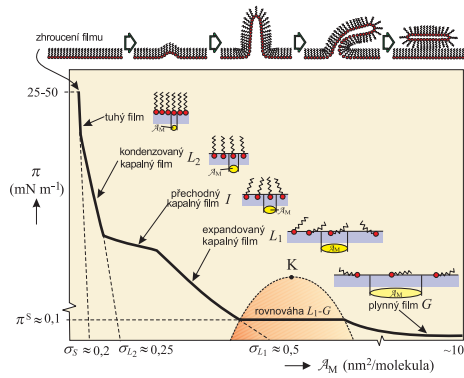


- delší molekuly se již (téměř) nerozpouštějí a jsou pouze na povrchu (filmy):
 - „košaté“ hydrofobní řetězce (fosfolipidy) ⇒ 2D kapalina
 - „rovné“ hydrofobní řetězce (palmitát) ⇒ 2D krystal



Filmy povrchově aktivních látek

13/16
k11



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

credit: L. Bartovská

Příklad

[xmaple /home/jiri/vyuka/maple/langmuir.mw] 10/16
k11

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 vyhodnotte 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:

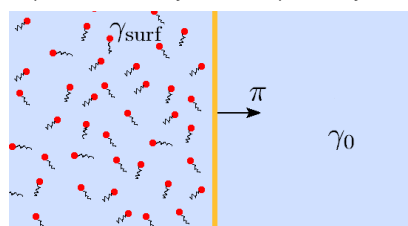
| $\frac{p}{\text{MPa}}$ | 0.1 | 0.2 | 0.28 | 0.41 | 0.98 | 1.39 | 1.93 | 2.75 | 3.01 | 3.51 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| a | 0.089 | 0.127 | 0.144 | 0.163 | 0.189 | 0.198 | 0.206 | 0.208 | 0.209 | 0.210 |

$\Gamma_{2,1}^{\text{max}} = 0.219, b = 6.84 \text{ MPa}^{-1}, A^{\text{spec}} = 19.006 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Povrchový tlak

[jkv pic:pepr+surfaktant?.jpg] 12/16
k11

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 ⇒ zvětšuje plochu pokrytou surfaktantem ⇒ povrchový tlak

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

Jednotka: N/m

Termodynamický popis adsorpcí na povrchu

14/16
k11

- 1 = rozpouštědlo
- 2 = povrchově aktivní látka

Povrchový přebytek (surface excess):

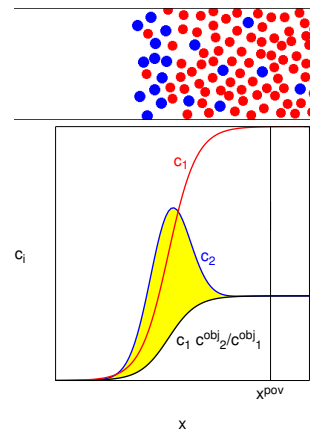
$$\Gamma_{2,1} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[c_2(x) - \frac{c_2^{\text{obj}}}{c_1^{\text{obj}}} c_1(x) \right] dx$$

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

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

c_i^{obj} = koncentrace i v objemové fázi

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



Gibbsova adsorpční izoterma

15/16
k11

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

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

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

Podobně pro povrch (do x^{pov}):

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

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

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

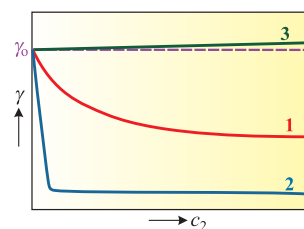
$$-d\mu_2 \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} n_1^{\text{pov}} + \mu_2 dn_2^{\text{pov}} + \mu_1 dn_1^{\text{pov}} + \mu_2 dn_2^{\text{pov}} + \mu_1 dn_1^{\text{pov}} + d\gamma A = d\mu_2 \left(n_2^{\text{pov}} - \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} n_1^{\text{pov}} \right) + d\gamma A = 0$$

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

Povrchový přebytek vzniká u látky, která snižuje povrchovou energii

Koncentrační závislost povrchového napětí

16/16
k11



3 roztoky povrchově inaktivních látek
čistě rozpouštědlo

1 roztoky povrchově aktivních látek

2 roztoky micelárních koloidů

Atomic Layer Deposition (ALD)

Prekursor 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) → Al_2O_3
- odsát (vakuum), vypláchnout dusíkem aj.