

# Adsorpce

Pochody na rozhraní dvou fází pevné a plynné nazýváme adsorpcí. Pevná fáze má pravidelné uspořádání částic a ovlivňuje molekuly plynu (tekutiny) v blízkosti rozhraní zejména hustotu částic, strukturu a orientaci molekul. Praktický význam: katalýza, separace.

Fenomenologický popis rozlišuje fyzisorpci a chemisorpci. Fyzisorpce je rychlý děj pod kritickou teplotou,  $\Delta H^{ads} < 50 \text{ kJmol}^{-1}$ , zahřátím desorbuje neporušená molekula. Chemisorpce může následovat po fyzisorpci,  $\Delta H^{ads} > 50 \text{ kJmol}^{-1}$ , a dochází při ní k tvorbě chemické vazby mezi molekulami pevné a plynné fáze. Desorbují pak molekuly jiného typu než adsorbující se molekuly plynu, proběhla tedy chemická přeměna.

Na popis těchto jevů byly vytvořeny jednoduché mřížkové teorie, kde se konstatuje vznik kvazimolekuly, které tvoří adsorpční centrum a naadsorbovaná molekula. Kvazimolekuly se vzájemně neovlivňují! Výsledné vztahy jsou empiricky adjustovány na experimentální adsorpční data, nejsou určovány z vlastností individuálních molekul plynu a pevné látky.

Pro adsorpci lze rozlišit dvě mezní situace

- molekula plynu (tekutiny) interaguje se stěnou jako s kontinuem a potenciál stěny závisí pouze na vzdálenosti od ní
- molekula plynu (tekutiny) interaguje s jednotlivými místy stěny (realističtější).

V druhém případě se může na jednom centru vázat jedna molekula (chemisorpce, Langmuirova isoterma závislosti naadsorbované tekutiny na tlaku) nebo být na jednom centru vázáno více molekul (fyzisorpce, Brunauer-Emmett-Tellerova izoterma).

## Langmuirova izoterma

Tekutina se považuje za ideální plyn. Pro chemický potenciál jednoatomového plynu platí

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \Lambda^3 \rho = \ln P + \ln \frac{\Lambda^3}{kT}. \quad (1)$$

Partiční funkce pro adsorbovanou vrstvu je dána výrazem

$$Q_m = \binom{M}{N} q^N = \frac{q^N M!}{N!(M-N)!}, \quad (2)$$

kde  $M$  je počet míst schopných adsorpce,  $N$  počet naadsorbovaných molekul,  $N/M$  stupeň pokrytí  $\Theta$ , kvazimolekuly jsou nerozlišitelné, a partiční funkce  $q$  se skládá ze tří vibračních příspěvků a exponenciální funkce zahrnující energii vazby mezi molekulou a centrem adsorbce. Detailní znalost partiční funkce  $q$  však není pro odvození Langmuirovy izotermy nutná. Pro Helmholtzovu funkci můžeme psát

$$\frac{A_m}{kT} = -M \ln M + N \ln N + (M-N) \ln(M-N) - N \ln q. \quad (3)$$

Z derivace podle počtu naadsorbovaných molekul  $N$  při stálém počtu adsorpčních center  $M$ , což je podmínka konstantního objemu, dostaneme

$$\frac{\mu_m}{kT} = \ln \frac{N}{M-N} - \ln q = \ln \frac{\Theta}{1-\Theta} - \ln q. \quad (4)$$

Z podmínky rovnosti chemických potenciálů plyne vztah mezi zlomkem pokrytí a tlakem

$$qP \frac{\Lambda^3}{kT} = \frac{\Theta}{1-\Theta} = cP, \quad (5)$$

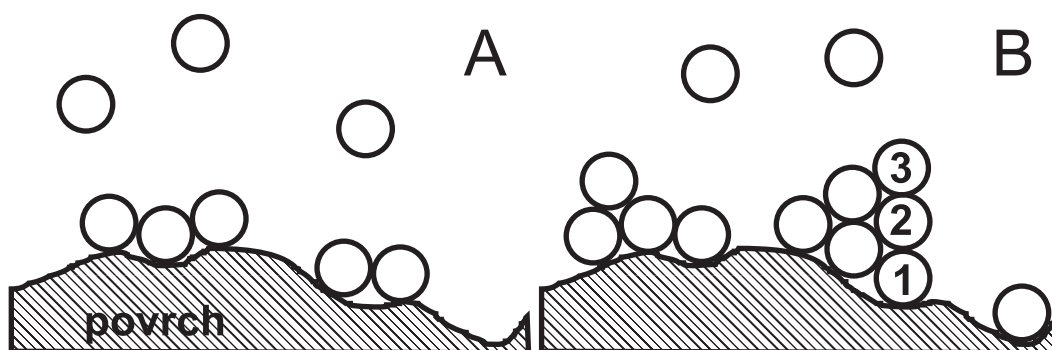
což je tvar Langmuirovy izotermy

$$\Theta = \frac{cP}{1+cP}. \quad (6)$$

Prakticky se považuje  $c$  za nastavitelný parametr z experimentálních adsorpčních dat.

**Cvičení 1** Znázorněte graficky Langmuirovu izotermu podle rovnice (6).

□



Obrázek 1: Představy o adsorpci pro odvození Langmuirovy (A) a BET (B) izotermy. Čísla označují jednotlivé vrstvy u modelu použitým při odvození BET izotermy.

## Izoterma BET

Je postavena na úvaze, že se může více molekul plynné fáze adsorbovat na jedno adsorpční centrum. Celkový počet center  $M$  je dán součtem center bez naadsorbované molekuly  $m_0$ , s jednou naadsorbovanou molekulou  $m_1$ , se dvěma naadsorbovanými molekulami  $m_2 \dots$  (srovnej obr. 1)

$$M = \sum_0^k m_i. \quad (7)$$

Celkový počet částic, které jsou naadsorbované, je dán výrazem

$$N = \sum_0^k i m_i. \quad (8)$$

Partiční funkce adsorbované fáze  $Q_N$  pak bude

$$Q_N = \sum_{\{m\}} \frac{M!}{m_0! m_1! m_2! \dots} q(0)^{m_0} q(1)^{m_1} q(2)^{m_2} \dots, \quad (9)$$

kde sumace probíhá přes všechna uspořádání, která splňují podmínku (7). Uvažujme nyní grandkanonickou partiční funkci systému ve tvaru (??), po dosazení za  $Q_N$  lze psát

$$\Xi = [q(0) + \lambda q(1) + \lambda^2 q(2) + \dots + \lambda^k q(k)]^M = \xi^M, \quad (10)$$

kde  $\xi$

$$\xi = \sum_{i=0}^k \lambda^i q(i). \quad (11)$$

Pro zjednodušení posledního výrazu se předpokládá, že od druhé vrstvy naadsorbování další molekuly na předchozí vrstvu přispívá stejně (např.  $q(3) = q_1 q_2 q_2$ ), jako naadsorbování molekuly na první vrstvu ( $q(2) = q_1 q_2$ ). Pak lze  $\xi$  vyjádřit jako součet geometrické řady,

$$\xi = 1 + q_1 \lambda (1 + q_2 \lambda + (q_2 \lambda)^2 + \dots) = 1 + \frac{q_1 \lambda}{1 - q_2 \lambda}, \quad (12)$$

s přihlédnutím, že  $q(0) = 1$  a  $q(1) = q_1$ .

Průměrný počet naadsorbovaných molekul  $\Theta$  na jednom centru lze získat jako podíl průměrného celkového počtu naadsorbovaných molekul  $\langle N \rangle$  ku počtu center  $M$

$$\Theta = \frac{\langle N \rangle}{M} = \frac{\lambda}{M} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial \ln \xi}{\partial \lambda}. \quad (13)$$

Po dosazení za  $\xi$  dostáváme pak

$$\Theta = \frac{q_1 \lambda}{(1 - q_2 \lambda + q_1 \lambda)(1 - q_2 \lambda)}. \quad (14)$$

Pokud dále vyjádříme absolutní aktivitu stejně jako při odvození Langmuirovy izotermy (1), což si můžeme dovolit, neboť v rovnováze jsou si chemické potenciály naadsorbované fáze i plynné fáze rovny, dostaneme konečný vztah pro izotermu BET

$$\Theta = \frac{c_1 P}{(1 - c_2 P + c_1 P)(1 - c_2 P)} = \frac{cx}{(1 - x + cx)(1 - x)}, \quad (15)$$

kde  $c_1 = q_1 \Lambda^3 / kT$ ,  $c_2 = q_2 \Lambda^3 / kT$ ,  $c = c_1 / c_2$  a  $x = c_2 P$ .

**Cvičení 2** Graficky znázorněte průběh izotermy BET podle rovnice (15).

□