

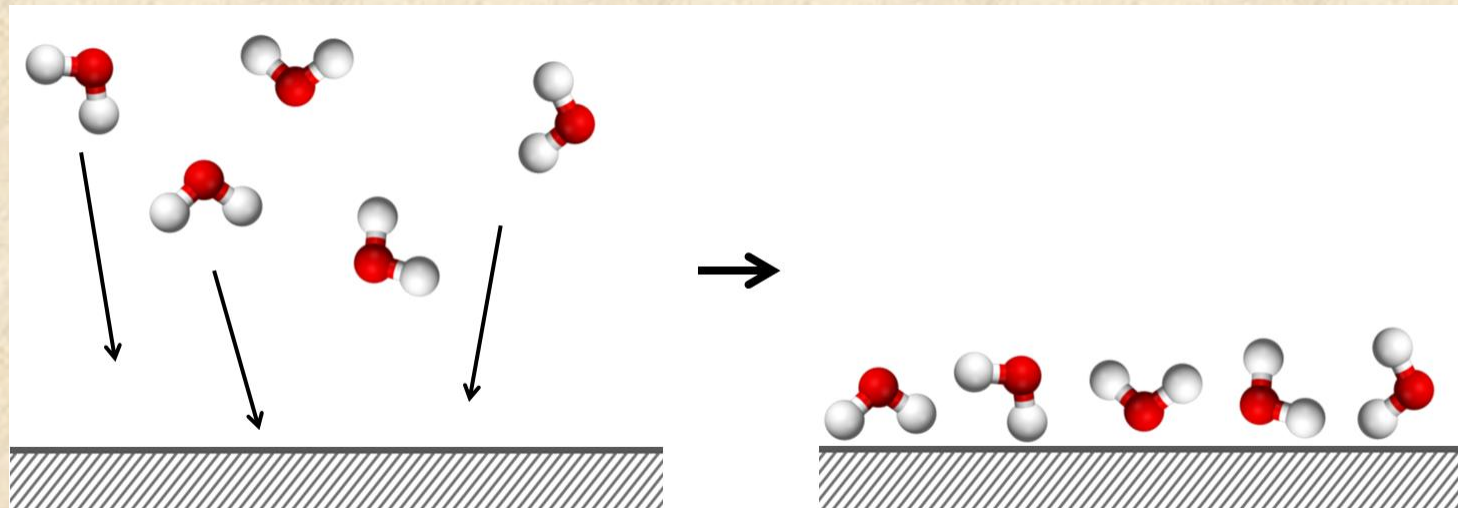
ADSORPCIJA

Adsorpcija

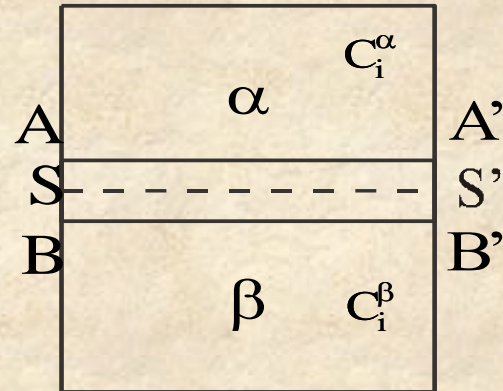
Adsorpcija – pojava da se na površini čvrste ili tečne faze povećava koncentracija pojedinih komponenata.

Adsorbens – supstancija na kojoj se vrši adsorpcija

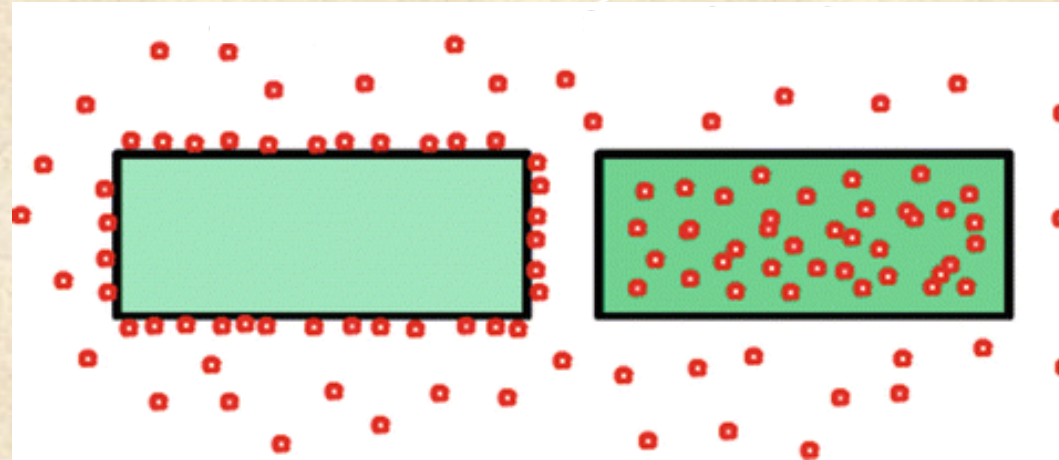
Adsorbat – supstancija koja se adsorbuje



Granična površina



Adsorpcija i apsorpcija



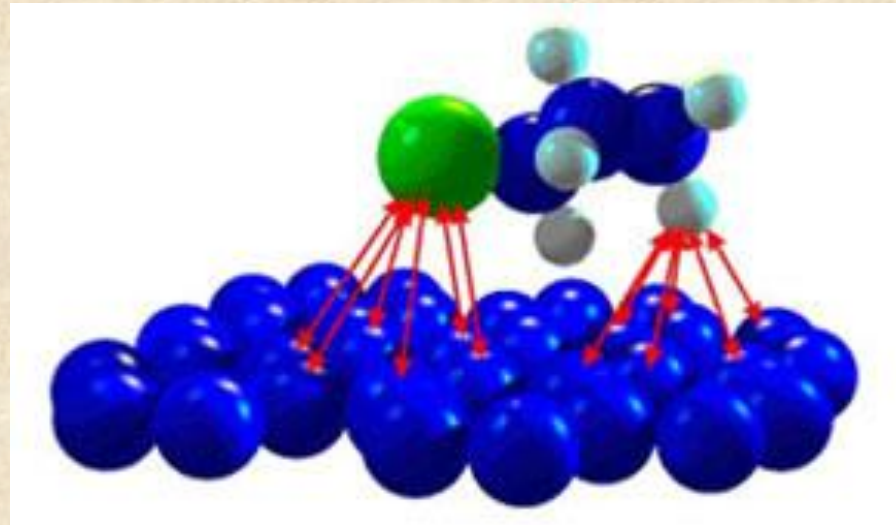
adsorpcija

apsorpcija



Zašto dolazi do adsorpcije?

Adsorpcijom se smanjuje površinska slobodna energija.



Prekrivenost površine i brzina adsorpcije

Prekrivenost površine θ : odnos između broja zaposednutih adsorpcionih mesta i broja raspoloživih adsorpcionih mesta.

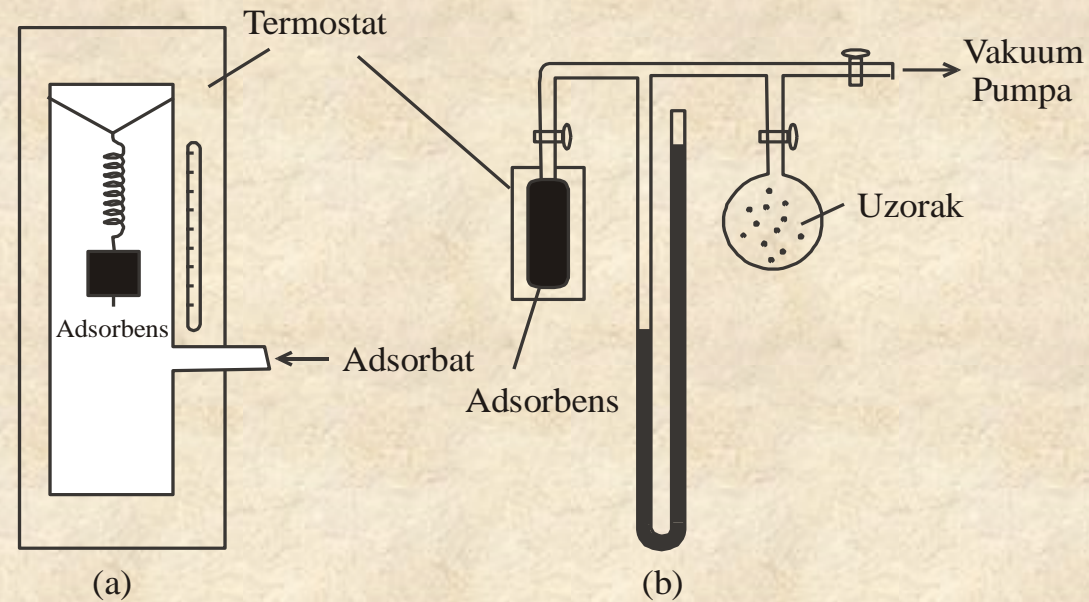
Izražava se kao:

- odnos broja molova (ili mase) adsorbata i površine adsorbena;
- odnos broja molova (ili mase) adsorbata i mase adsorbensa;
- odnos zapremine adsorbata i zapremine adsorbata koji u monosloju potpuno prekriva površinu.

Brzina adsorpcije v_{ad} : promena prekrivenosti površine u jedinici vremena:

$$v_{ad} = \frac{d\theta}{dt} \qquad \theta = \int_0^t v_{ad} dt$$

Metode za određivanje prekrivenosti površine



- gravimetrijska
- volumetrijska
- protočna
- fleš desorpcija
- merenjem radioaktivnosti

Priroda adsorbensa

Adsorpcija se dešava na površini

- čvrste faze
- tečne faze

iz gasne ili tečne faze.

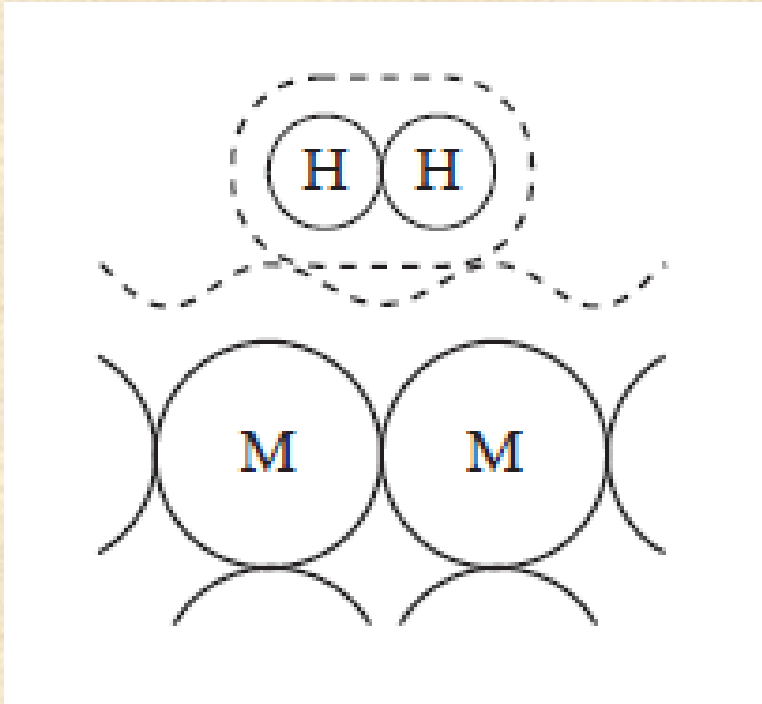
Priroda adsorbensa

Adsorpcija se dešava na površini

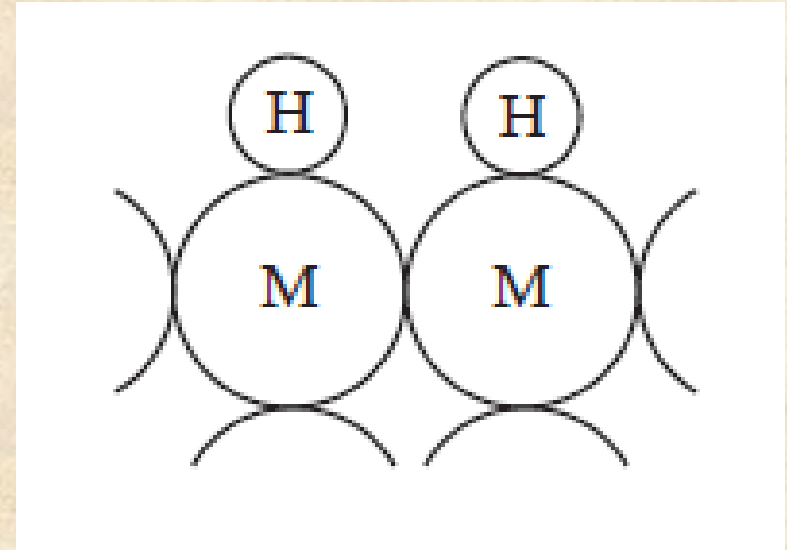
- čvrste faze
- tečne faze

iz gasne ili tečne faze.

Adsorpcija na čvrstoj površini



fizisorpcija



hemisorpcija

Fizisorpcija i hemisorpcija

Fizička adsorpcija

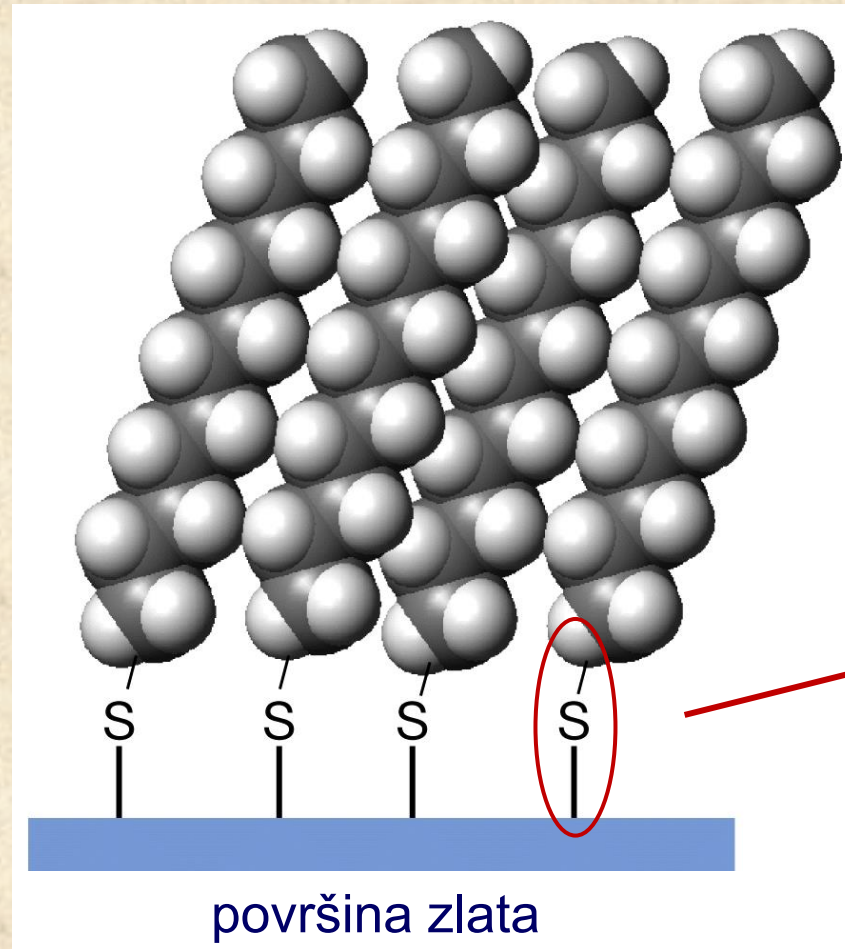
- van der Valsove sile
- višeslojna
- najčešće reverzibilna
- $\Delta H_{ads} > -20$ kJ/mol
- samo na $T < T_{klj}$ adsorbata
- energija aktivacije nije uključena

Hemijska adsorpcija

- hemijske veze
- monoslojna
- ireverzibilna
- $\Delta H_{ads} < -200$ kJ/mol
- i na visokim T
- energija aktivacije može biti uključena

Fizisorbovani sloj se može javiti preko hemisorbovanog.

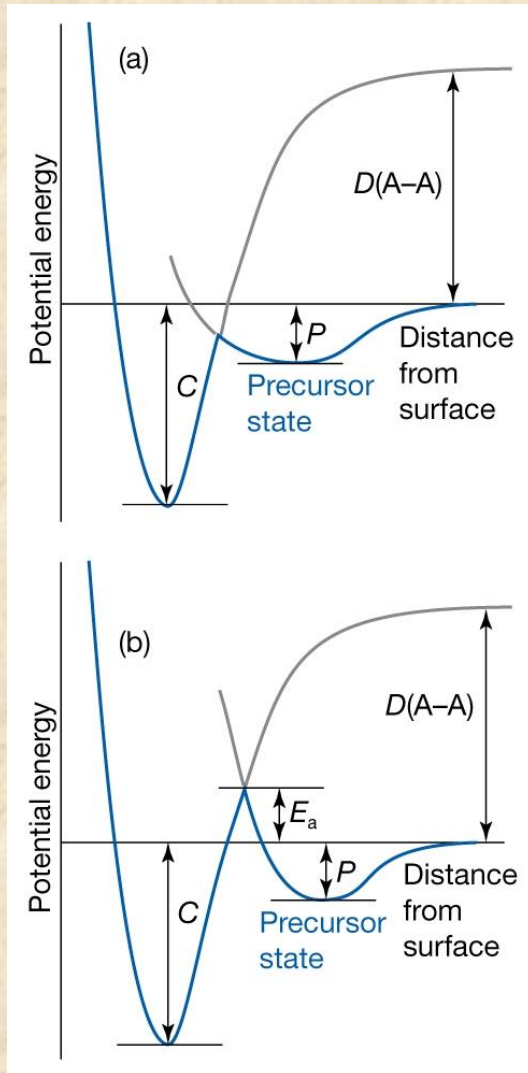
Primer



Monoslojevi alkiltiola formirani na površini zlata hemisorpcijom.

Priroda veze između adsorbata i adsorbensa određuje tip adsorpcije

Hemisorpcija



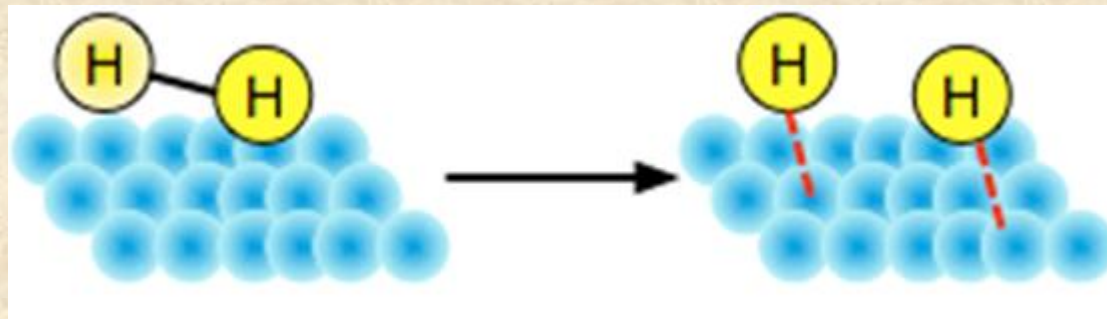
Ako hemisorpcija ne zahteva energiju aktivacije, proces adsorpcije se odigrava brzo.

Energija aktivacije $> 0 \rightarrow$ *aktivirana adsorpcija* (znatno sporija od neaktivirane).

Toplota adsorpcije

Najčešće $\Delta H_{ads} < 0$.

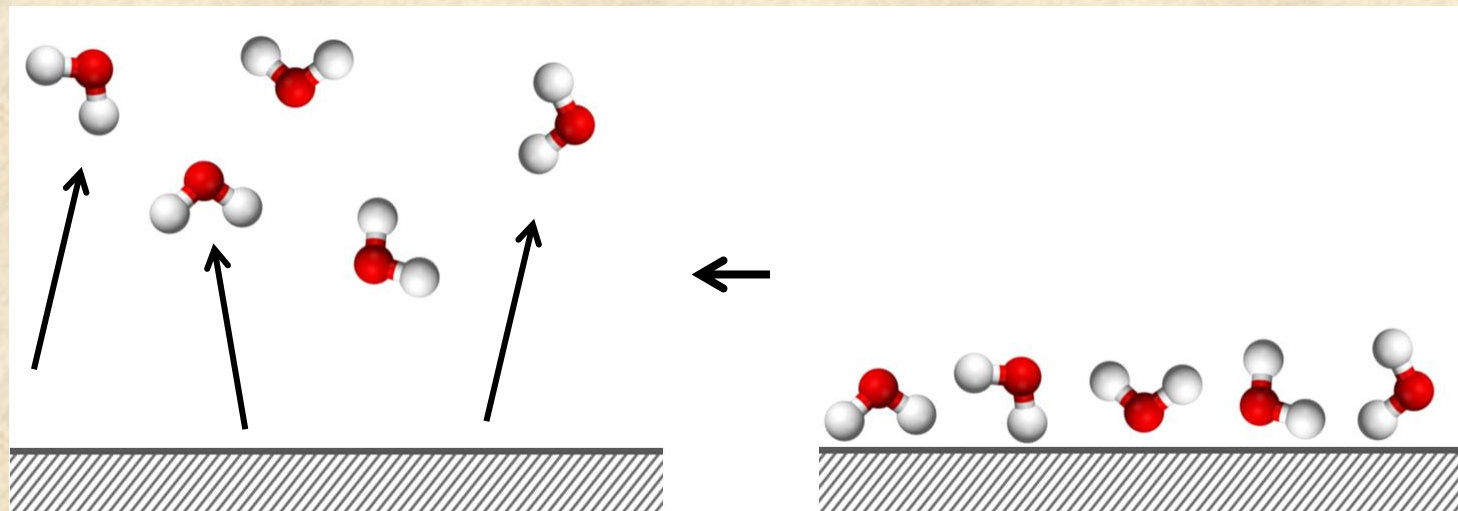
Hemisorpcija i disocijacija → može biti spontan proces, iako je slabo endoterman (npr. adsorpcija vodonika na staklu).



Fizisorpcija može da se javi u jednoj oblasti temperatura, a hemisorpcija u drugoj (npr. azot se fizisorbuje na gvožđu na 78 K, a hemisorbuje formiranjem površinskog gvožđe-nitrida na 800 K)

Desorpcija

- uvek aktivirani proces
- sa povećanjem temperature, srednje vreme života naglo opada



Određivanje tipa adsorpcije

Ranije – na osnovu vrednosti toplote adsorpcije ili brzine adsorpcije

Danas – osetljive metode za ispitivanje površina

Adsorpcione ravnoteže

Adsorpciona ravnoteža je dinamička i može se matematički izraziti opštom funkcijom:

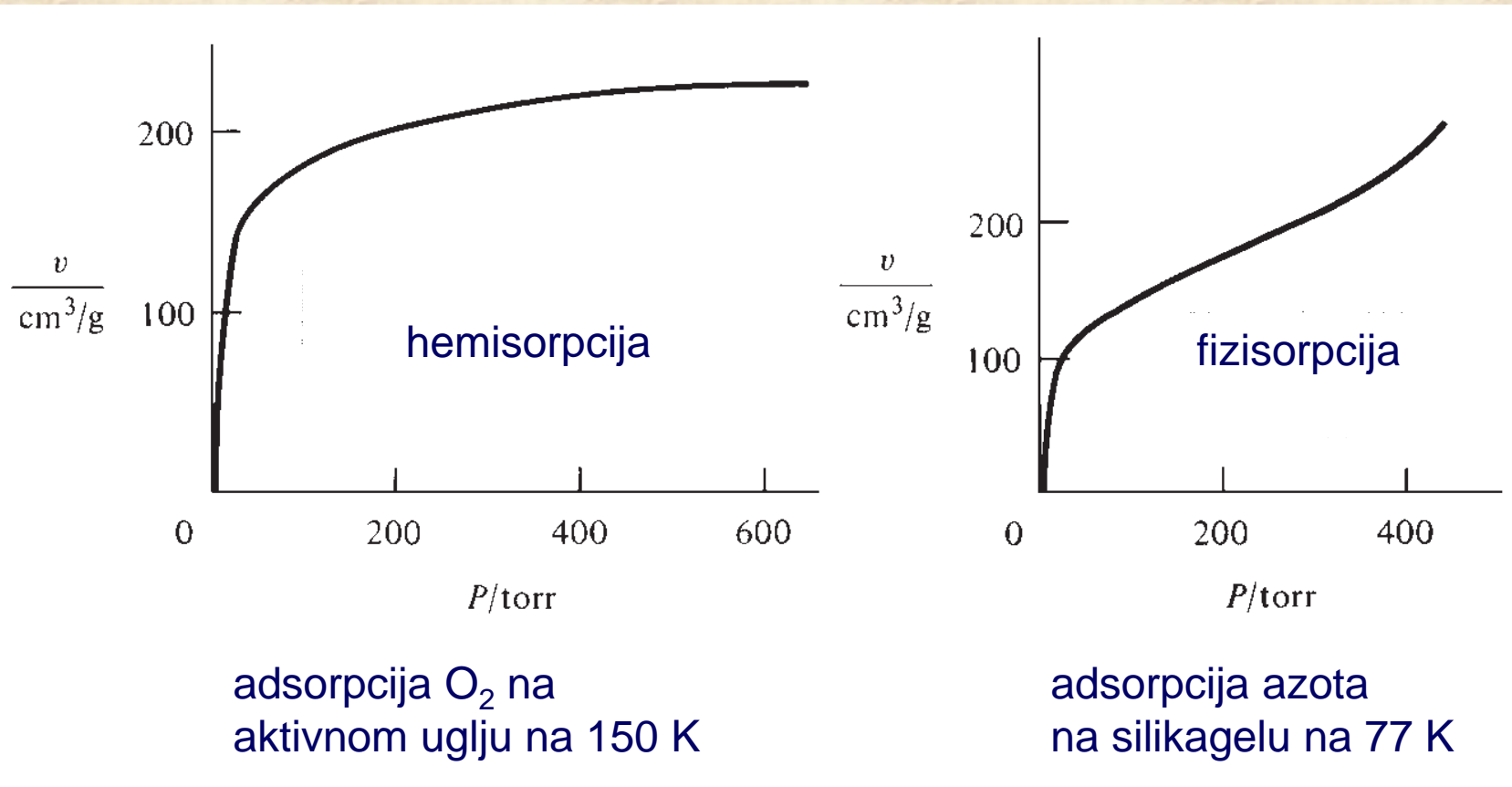
$$n_{ad} = n_{ad}(P), \quad T = \text{const} - \textit{izoterma}$$

$$f(n_{ad}, P, T) = 0$$

$$n_{ad} = n_{ad}(T), \quad P = \text{const} - \textit{izobara}$$

$$P = P(T), \quad n_{ad} = \text{const} - \textit{izostera}$$

Adsorpciona izoterma



Adsorpciona izoterma – matematička formulacija

monoslojna adsorpcija

Frojdlihova izoterma (empirijska)

$$\frac{x_a}{m} = kP^{1/n}$$

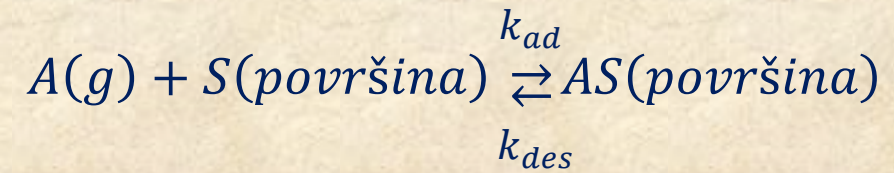
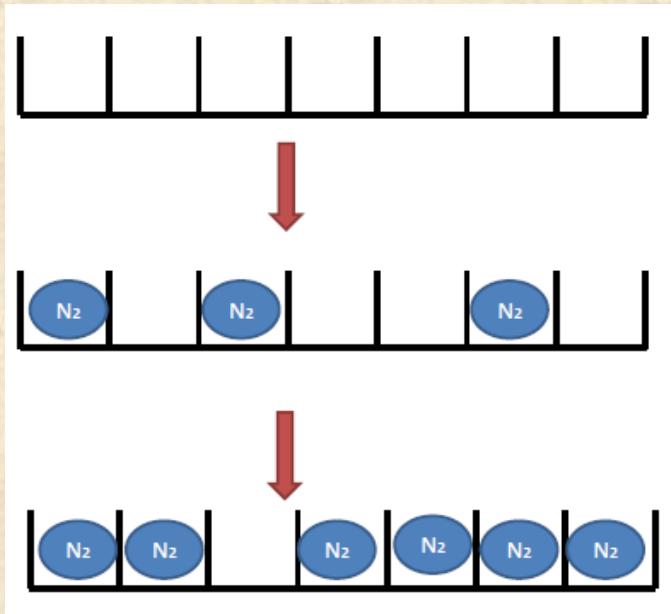
Langmirova izoterma (teorijska)

$$\frac{x_a}{m} = k \frac{KP}{1 + KP}$$

Langmirova izoterma – pretpostavke

- a) adsorbat je u idealnom gasnom stanju;
- b) čvrsta površina je uniformna;
- c) formira se monosloj;
- d) između adsorbovanih molekula nema interakcije
- e) verovatnoća da se molekul veže za slobodno mesto ili ga napusti ne zavisi od zauzetosti ostalih mesta;
- f) adsorpciona mesta ekvivalentna → toplota adsorpcije je konstantna, nezavisna od broja zaposednutih mesta.

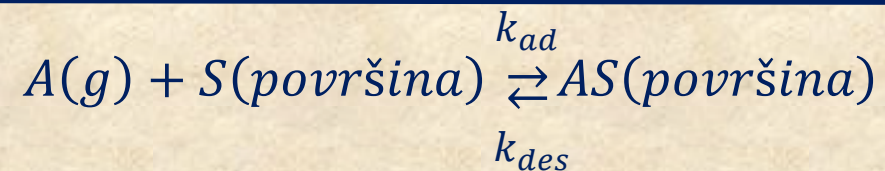
Langmirova izoterma



brzina adsorpcije: $v_{ad} = k_{ad}PN(1 - \theta)$

brzina desorpcije: $v_{des} = k_{des}N\theta$

Langmirova izoterma



$$\left. \begin{array}{l} \text{brzina adsorpcije: } v_{ad} = k_{ad}PN(1 - \theta) \\ \text{brzina desorpcije: } v_{des} = k_{des}N\theta \end{array} \right\} \text{dinamička ravnoteža: } v_{ad} = v_{des}$$

$$\theta = \frac{k_{ad}P}{k_{des} + k_{ad}P} = \frac{\frac{k_{ad}}{k_{des}}P}{1 + \frac{k_{ad}}{k_{des}}P} = \frac{KP}{1 + KP}$$

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} = \frac{KP}{1 + KP}$$

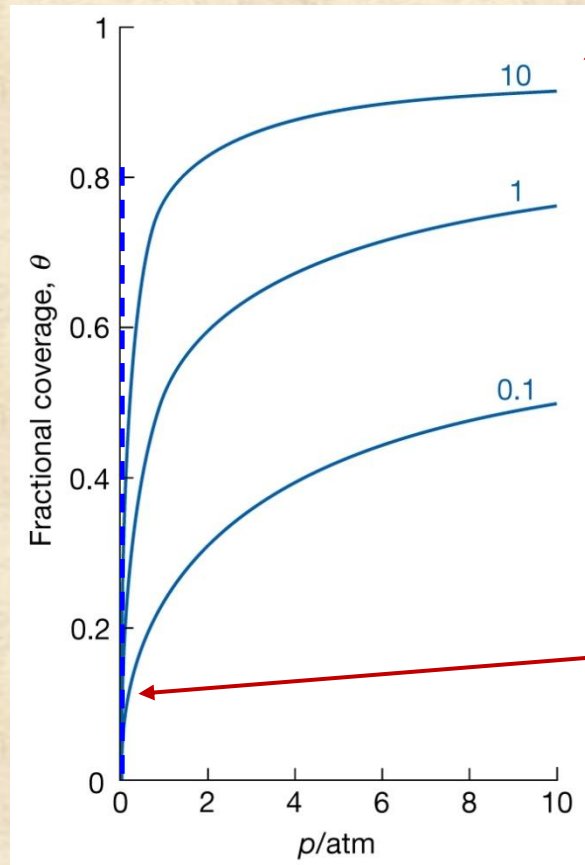
$$\theta = k' \frac{x_a}{m}$$

$$\frac{1}{k'} = k$$

$$\frac{x_a}{m} = \frac{kKP}{1 + KP}$$

Langmirova izoterma

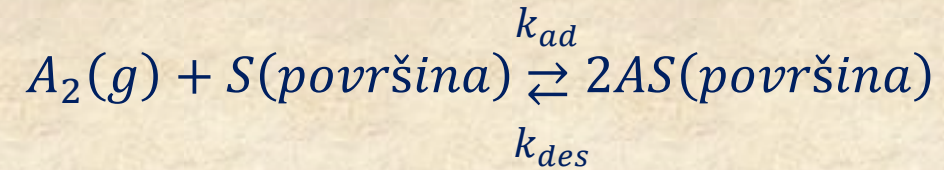
Langmirove izoterme za različito K .



$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \xrightarrow{KP \gg 1} \theta \approx 1$$

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \xrightarrow{KP \ll 1} \theta \approx KP$$

Adsorpcija sa disocijacijom

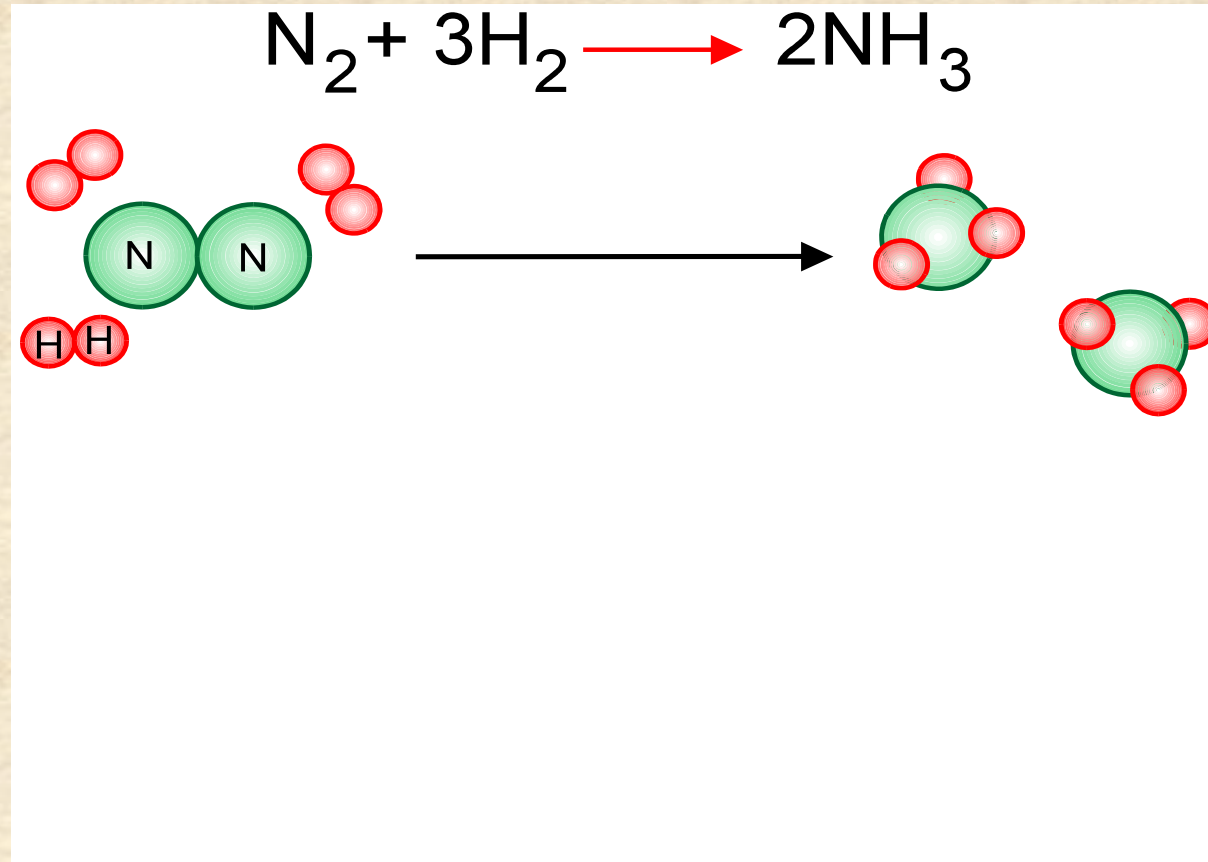


$$v_{ad} = k_{ad}P[N(1 - \theta)]^2$$

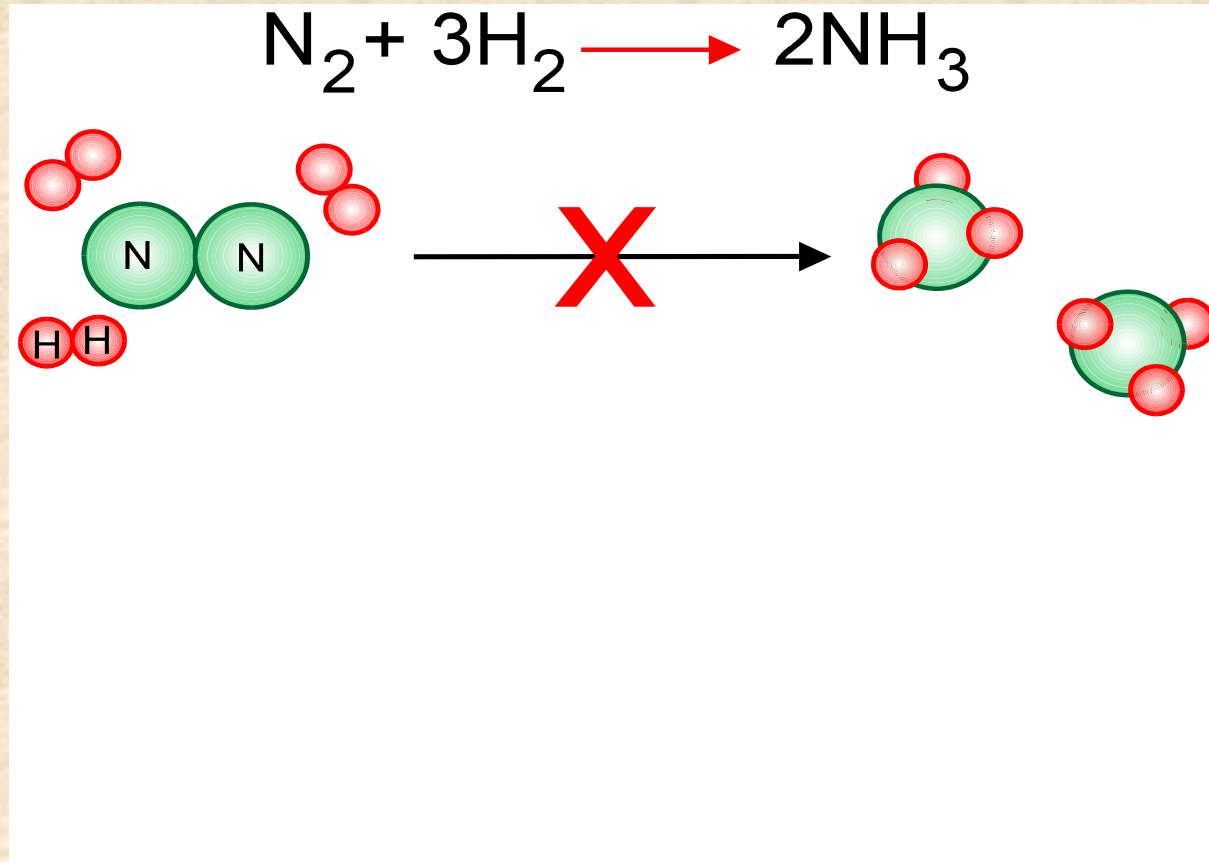
$$v_{des} = k_{des}(N\theta)^2$$

$$\theta = \frac{(KP)^{1/2}}{1 + (KP)^{1/2}}$$

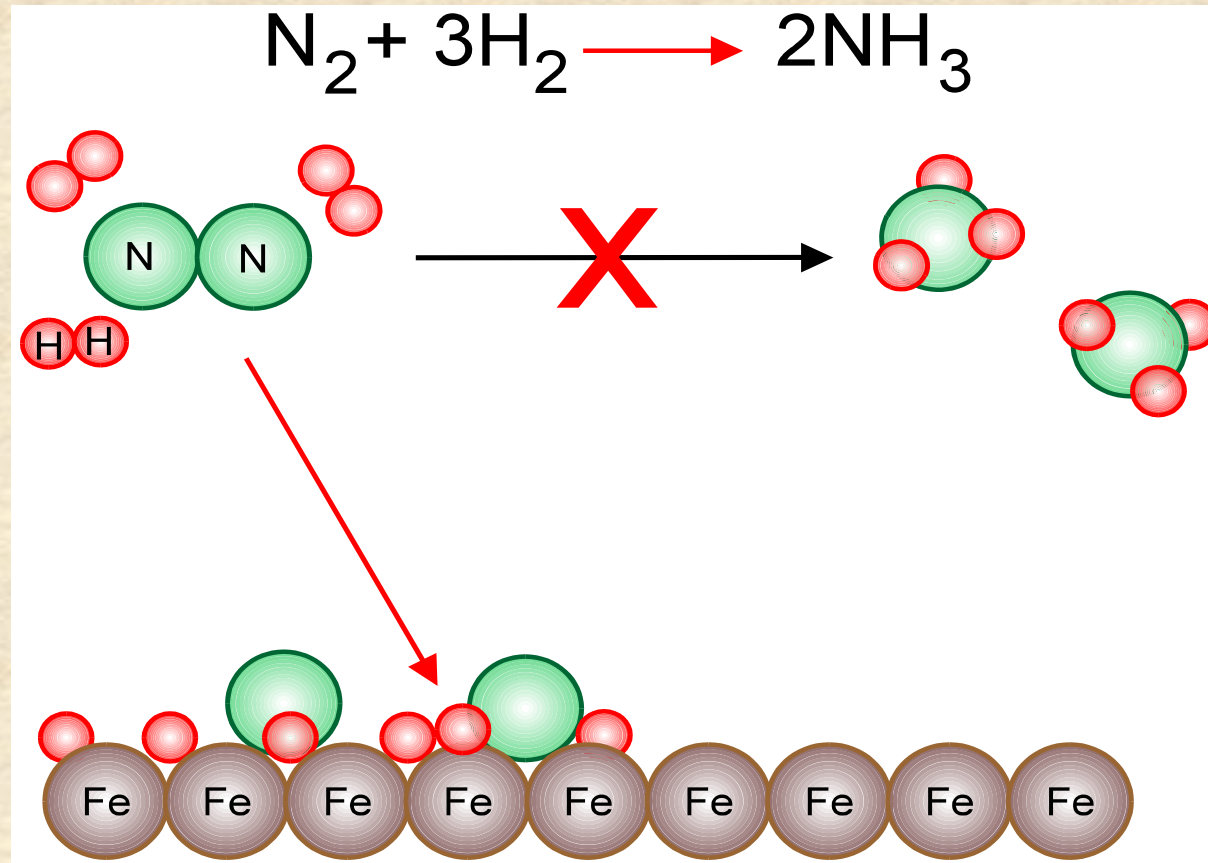
Sinteza amonijaka



Četvorostruki sudar?

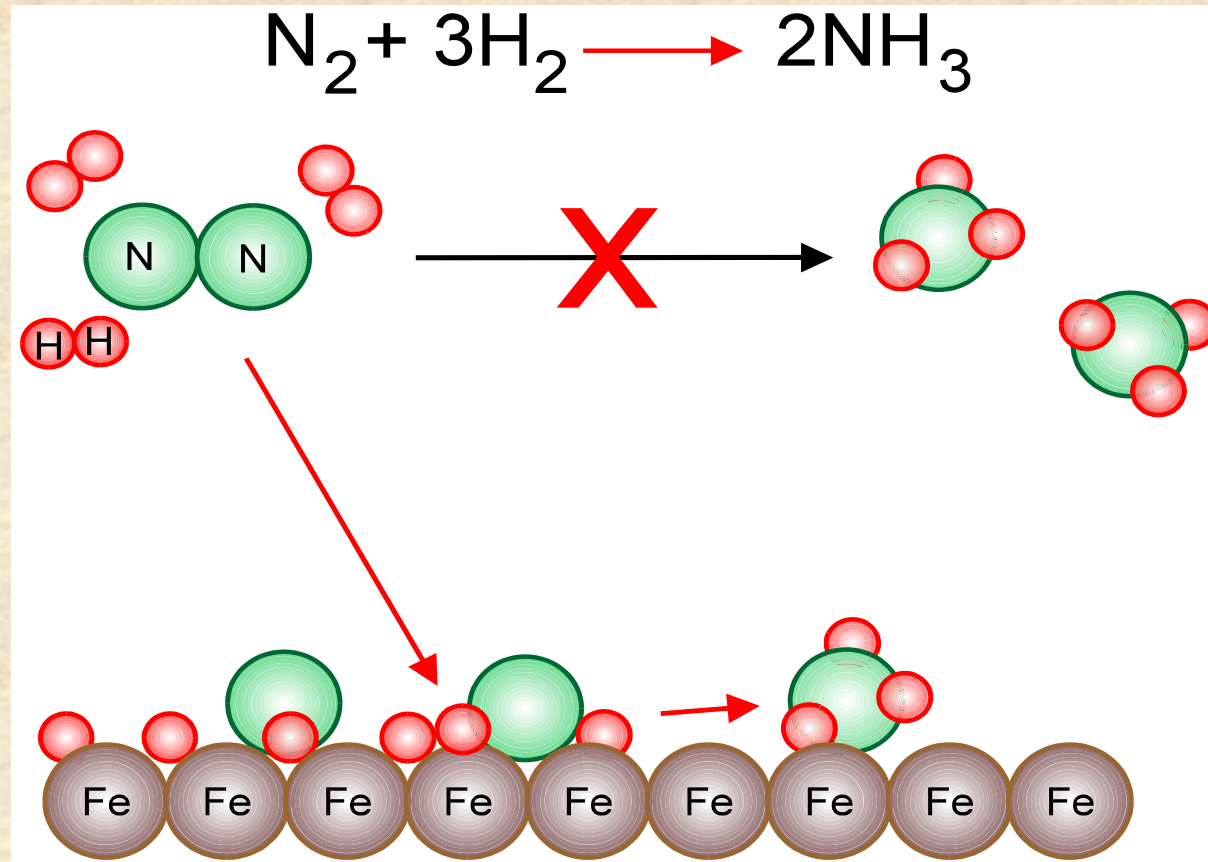


Haberova reakcija



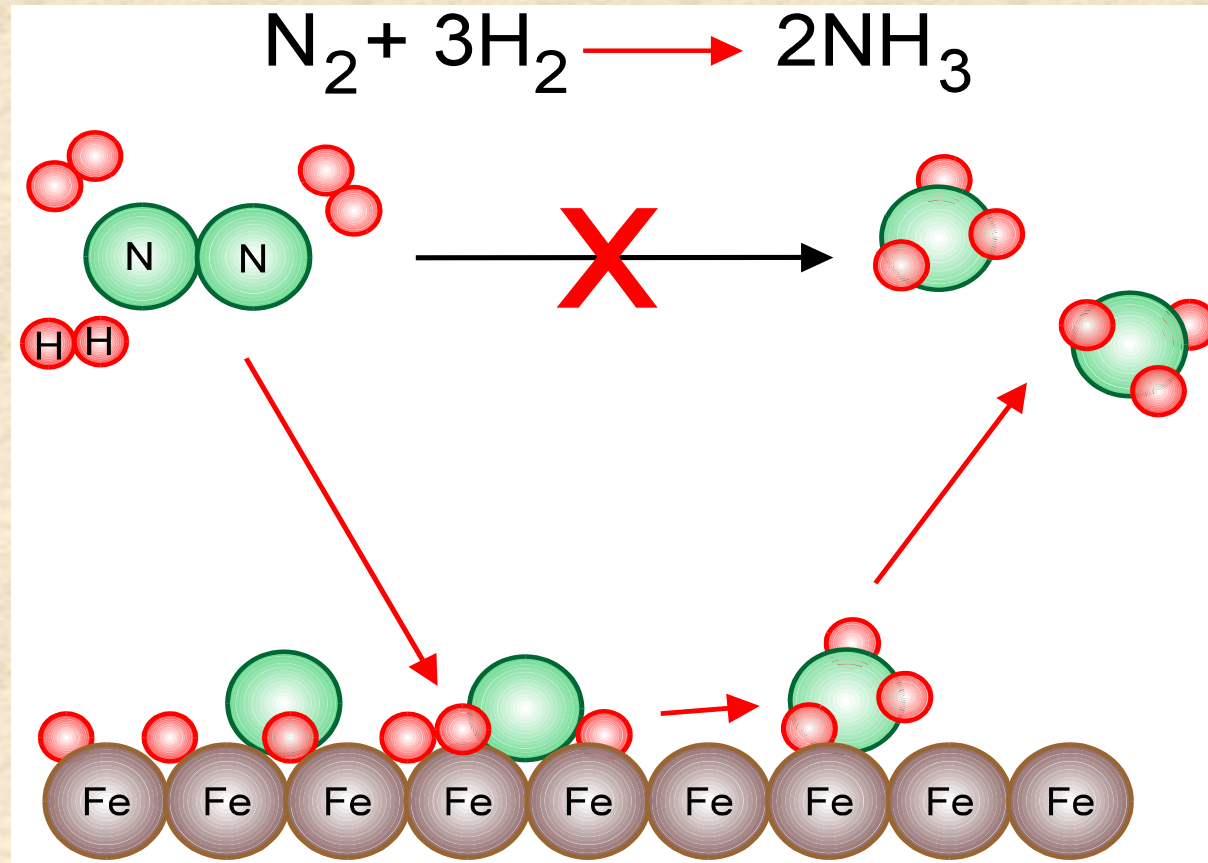
Fe + Fe oksidi
450-500°C, 300 bar

Haberova reakcija



Fe + Fe oksidi
450-500°C, 300 bar

Haberova reakcija



Fe + Fe oksidi
450-500°C, 300 bar

Adsorpcija dva gasa

$$k_{ad}^A NP_A (1 - \theta_A - \theta_B) = k_{des}^A N \theta_A$$

$$k_{ad}^B NP_B (1 - \theta_A - \theta_B) = k_{des}^B N \theta_B$$

$$\theta_A = \frac{(k_{ad}^A/k_{des}^A)P_A}{1 + (k_{ad}^A/k_{des}^A)P_A + (k_{ad}^B/k_{des}^B)P_B} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{(k_{ad}^B/k_{des}^B)P_B}{1 + (k_{ad}^A/k_{des}^A)P_A + (k_{ad}^B/k_{des}^B)P_B} = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

K_A i K_B koeficijenti adsorpcije gasova A i B.

Adsorpcija dva gasa

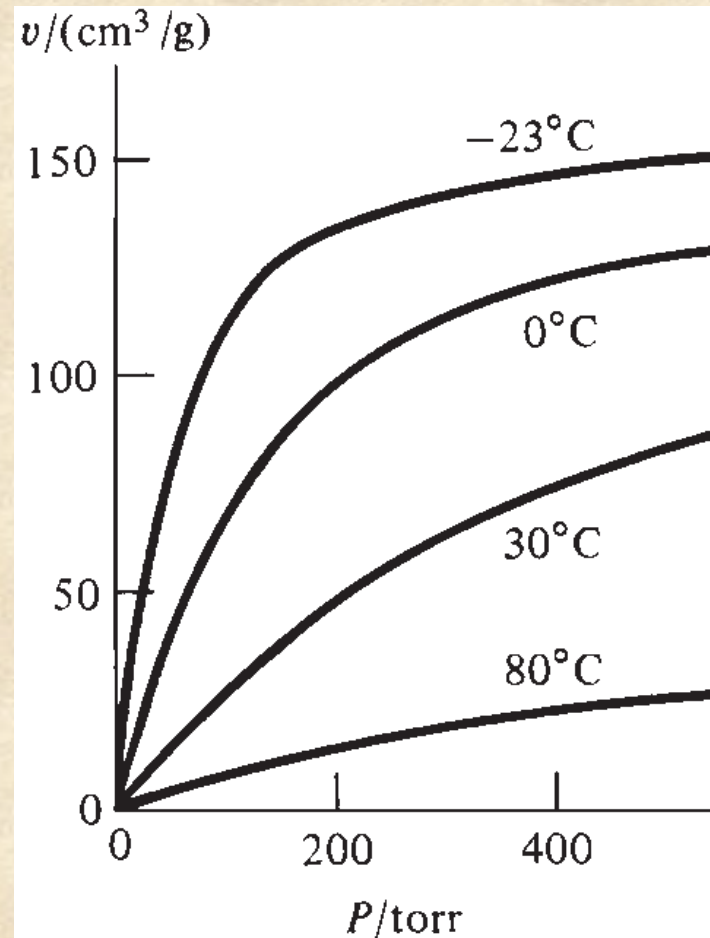
$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

Pokrivenost površine:

$$\theta = \theta_A + \theta_B = \frac{K_A P_A + K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

Adsorpcija i temperatura



Adsorpciona izostera

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad \rightarrow \quad KP = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

$$\theta = \text{const.} \quad \rightarrow \quad \ln K + \ln P = \text{const.}$$

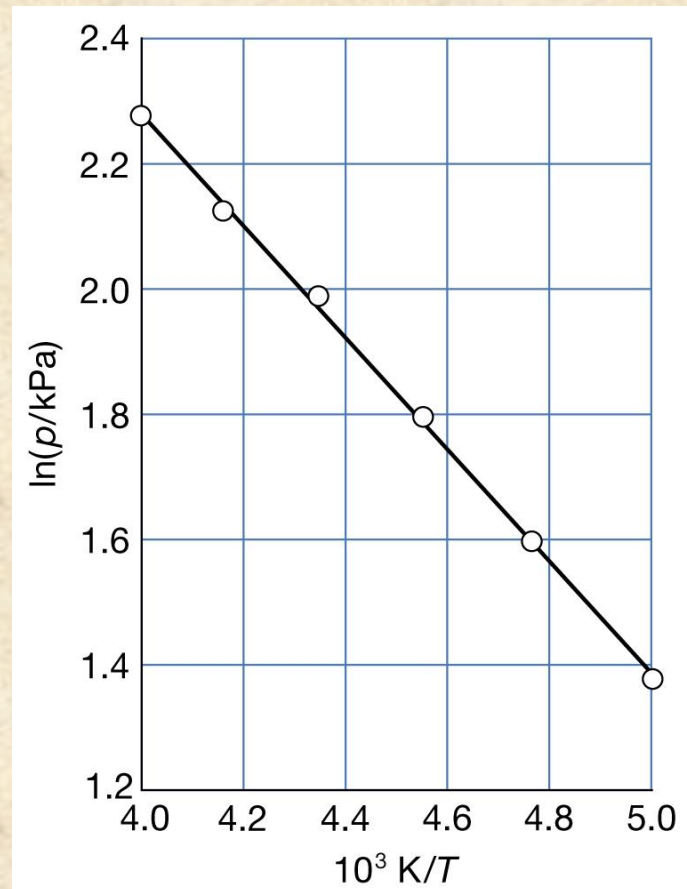
K – konstanta ravnoteže, ΔH_{ads} – izosterna toplota adsorpcije

Van't Hof:

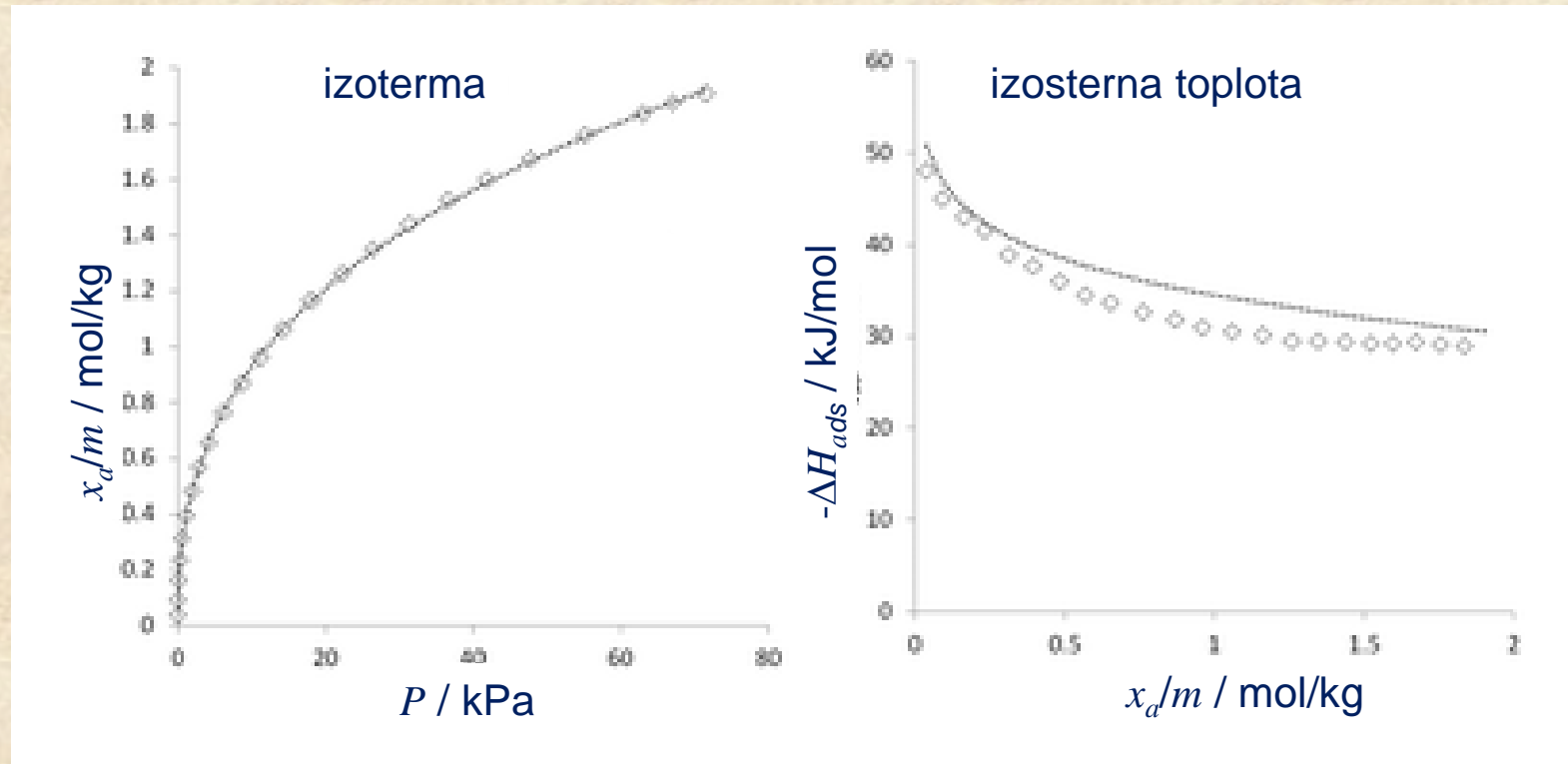
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{\theta} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\theta} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2}$$

Adsorpciona izostera

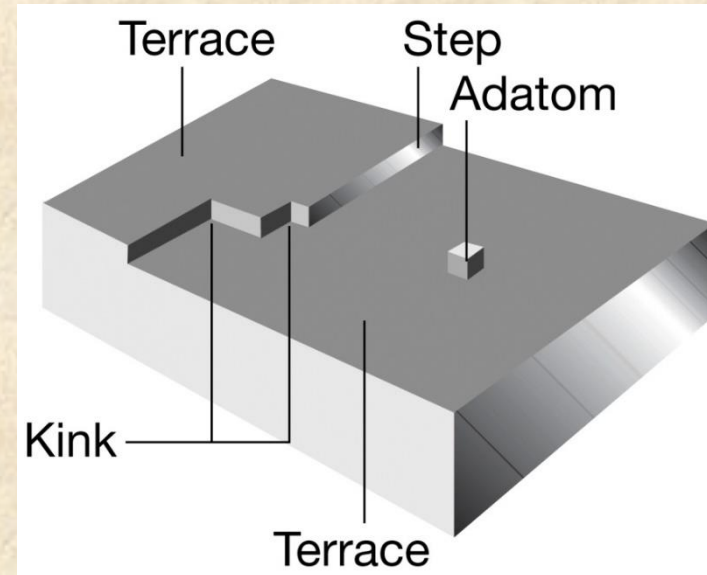
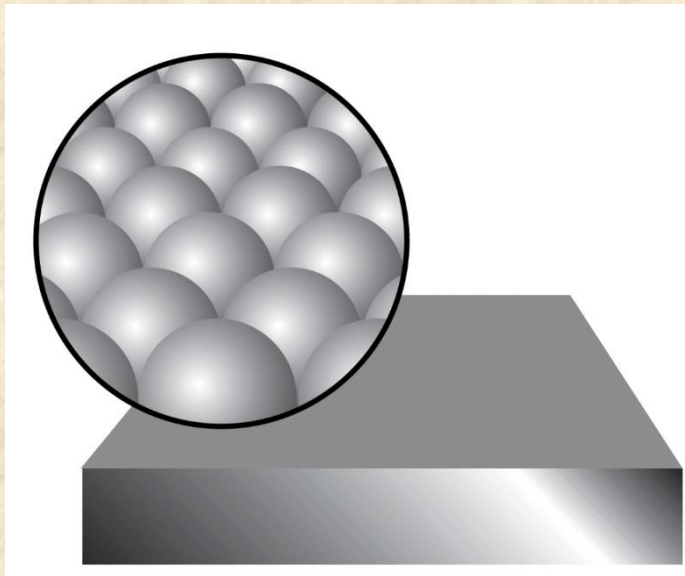
Entalpija izosterne adsorpcije: $\left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_{n_{ad}} = \frac{\Delta H_{m,ad}}{R}$



Izosterna entalpija adsorpcije

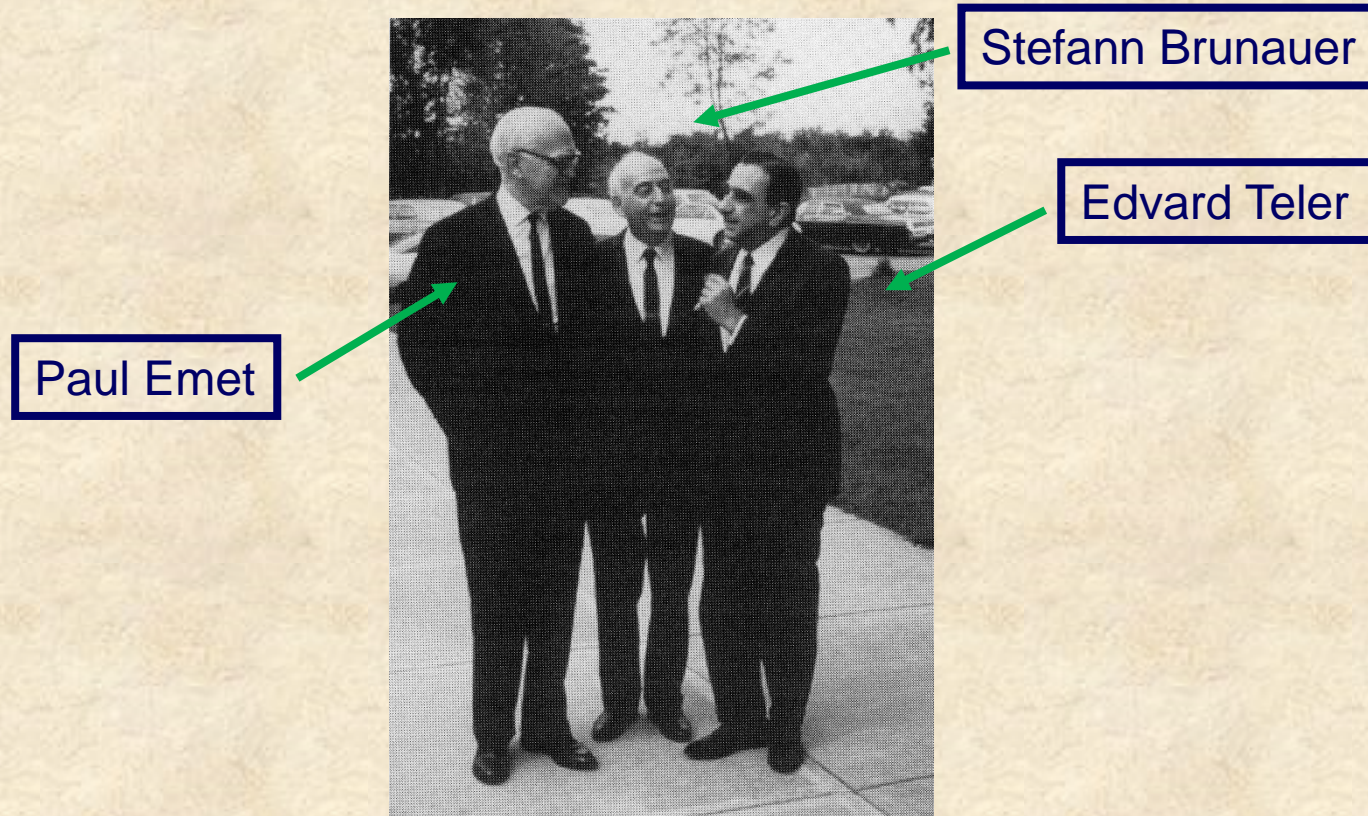


Idealna i realna površina



Na svakoj površini postoji nezasićeno polje sila, koje je uzrok adsorpcije.

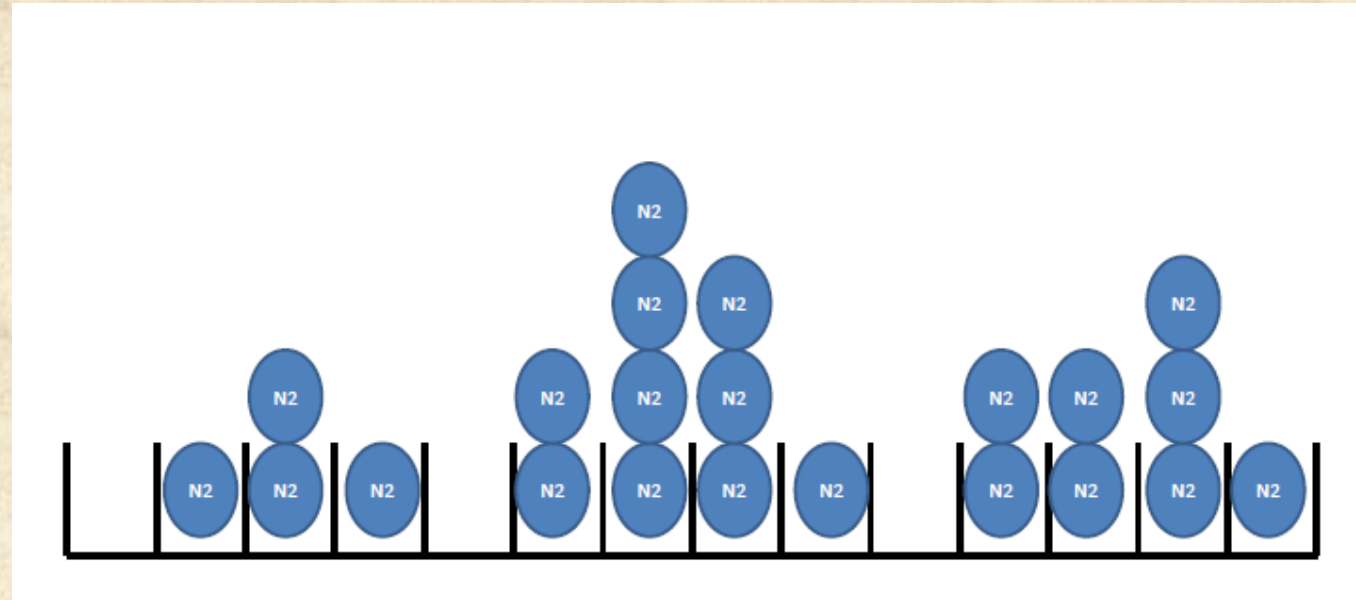
Višeslojna adsorpcija – Betova izoterma



Betova izoterma – pretpostavke

- a) adsorbat je u idealnom gasnom stanju;
- b) čvrsta površina je uniformna;
- c) formira se više slojeva (fizička adsorpcija), adsorbat u drugom i višim slojevima se tretira kao da je u tečnom stanju;
- d) između adsorbovanih molekula nema interakcije;
- e) verovatnoća da se molekul veže za slobodno mesto ili ga napusti ne zavisi od zauzetosti ostalih mesta;
- f) mesta ekvivalentna → toplota adsorpcije je konstantna, nezavisna od broja zaposednutih mesta.

Višeslojna adsorpcija – zaposednutost i -tog sloja



$$\theta_i = \frac{\text{broj adsorpcionih centara sa } i \text{ adsorbovanih molekula}}{\text{ukupni broj adsorpcionih centara}}$$

Uslov za stanje dinamičke ravnoteže: $v_{ad,i} = v_{des,i}$

Betova izoterma – čvrsta površina

Sama površina:

$$\frac{d\theta_0}{dt} = v_{des,1} - v_{ad,0} = k_{des,1}N\theta_1 - k_{ad,1}PN\theta_0$$

Stanje ravnoteže:

$$\frac{d\theta_0}{dt} = 0 \quad \rightarrow \quad \theta_1 = P \frac{k_{ad,1}}{k_{des,1}} \theta_0$$

Betova izoterma – prvi sloj

Zaposednutost prvog sloja:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = (v_{ad,0} + v_{des,2}) - (v_{ad,1} + v_{des,1}) = (k_{ad,1}PN\theta_0 + k_{des,2}N\theta_2) - (k_{ad,2}PN\theta_1 + k_{des,1}N\theta_1)$$

Stanje ravnoteže:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = 0 \quad \rightarrow \quad \theta_2 = P \frac{k_{ad,2}PN\theta_1 + k_{des,1}N\theta_1 - k_{ad,1}PN\theta_0}{k_{des,2}N}$$

$$\theta_2 = P \frac{k_{ad,2}}{k_{des,2}} \theta_1 = P^2 \frac{k_{ad,2}}{k_{des,2}} \frac{k_{ad,1}}{k_{des,1}} \theta_0$$

Betova izoterma – drugi sloj

Zaposednutost drugog sloja:

$$\frac{d\theta_2}{dt} = (v_{ad,1} + v_{des,3}) - (v_{ad,2} + v_{des,2}) = (k_{ad,2}PN\theta_1 + k_{des,3}N\theta_3) - (k_{ad,3}PN\theta_2 + k_{des,2}N\theta_2)$$

Stanje ravnoteže:

$$\frac{d\theta_2}{dt} = 0 \quad \rightarrow \quad \theta_3 = P \frac{k_{ad,3}PN\theta_2 + k_{des,2}N\theta_2 - k_{ad,2}PN\theta_1}{k_{des,3}N}$$

$$\theta_3 = P \frac{k_{ad,3}}{k_{des,3}} \theta_2 = P^3 \frac{k_{ad,3}}{k_{des,3}} \frac{k_{ad,1}}{k_{des,1}} \theta_0$$

Betova izoterma – i -ti sloj

Zaposednutost i -tog sloja:

$$\theta_i = p^i \frac{k_{ad,i}}{k_{des,i}} \frac{k_{ad,i-1}}{k_{des,i-1}} \cdots \frac{k_{ad,2}}{k_{des,2}} \frac{k_{ad,1}}{k_{des,1}} \theta_0$$

Kondenzacija:

$$k_{ad,i} \approx k_{ad,i-1} \cdots k_{ad,2} \neq k_{ad,1}$$

$$k_{des,i} \approx k_{des,i-1} \cdots k_{des,2} \neq k_{des,1}$$

Betova izoterma

Bezdimenziona veličina f : $f = P \frac{k_{ad,i}}{k_{des,i}}$

$$\theta_i = P f^{i-1} \frac{k_{ad,1}}{k_{des,1}} \theta_0 = f^i \frac{P}{f} \frac{k_{ad,1}}{k_{des,1}} \theta_0, \quad i \neq 0,1$$

$$c = \frac{P}{f} \frac{k_{ad,1}}{k_{des,1}} \rightarrow \theta_i = f^i c \theta_0, \quad i \neq 0,1$$

Betova izoterma

Ukupna pokrivenost površine:

$$\theta = \frac{\text{ukupni broj adsorbovanih molekula}}{\text{ukupni broj adsorpcionih centara}} = \frac{n_a}{n}$$

$$n_a = \sum_{i=0}^{\infty} Ni\theta_i$$

$$n = \sum_{i=0}^{\infty} N\theta_i$$

$$\theta = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} Ni\theta_i}{\sum_{i=0}^{\infty} N\theta_i}$$

Betova izoterma

$$\theta = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} Ni\theta_i}{\sum_{i=0}^{\infty} N\theta_i} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} icf^i\theta_0}{\theta_0 + \sum_{i=1}^{\infty} cf^i\theta_0} = \frac{c \sum_{i=0}^{\infty} if^i}{1 + c \sum_{i=1}^{\infty} f^i}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} f^i = \frac{f}{1-f}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} if^i = f \sum_{i=1}^{\infty} if^{i-1} = f \sum_{i=1}^{\infty} \frac{d}{df} f^i = f \frac{d}{df} \sum_{i=1}^{\infty} f^i = f \frac{d}{df} \left(\frac{f}{1-f} \right) = \frac{f}{(1-f)^2}$$

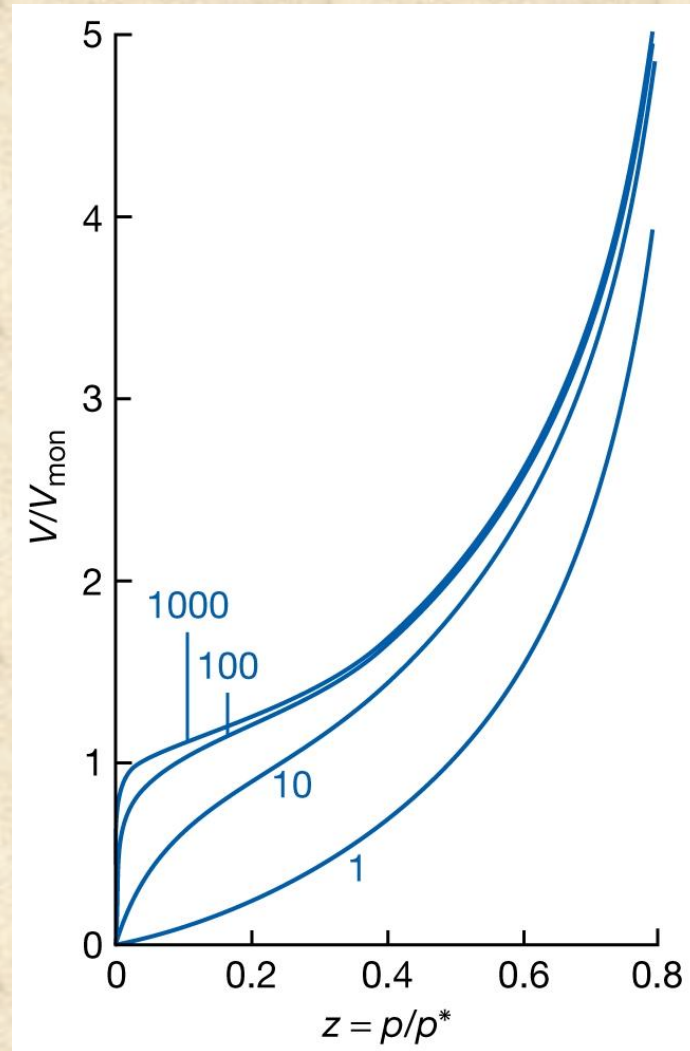
$$\theta = \frac{cf}{(1-f)[1+(c-1)f]}$$

Betova izoterma

$$\frac{V}{V_{\infty}} = \frac{cf}{(1-f)[1+(c-1)f]}$$

- $f = p/p_0$ odnos ravnotežnog pritiska, p , i napona pare adsorbata, p_0
- $c \approx \exp[(\Delta H_{m,1} - \Delta H_{m,kon})/RT]$
- $\Delta H_{m,1}$ molarna entalpija adsorpcije prvog adsorbovanog sloja
- $\Delta H_{m,kon}$ molarna entalpija kondenzacije adsorbata

Betova izoterma



Priroda adsorbensa

Adsorpcija se dešava na površini

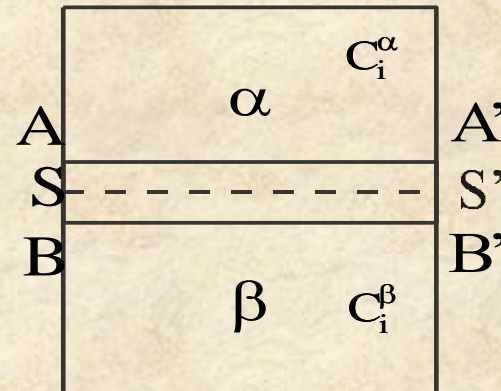
- čvrste faze
- **tečne faze**

iz gasne ili tečne faze.

Adsorpcija na površini tečnosti

Kvantitativno merilo za adsorbovanje supstancije na površini rastvora je *površinska aktivnost*, $d\gamma/dC$.

- površinski aktivne supstancije $d\gamma/dC < 0$
- površinski neaktivne supstancije $d\gamma/dC > 0$



Gibsova adsorpciona izoterma

Površinska koncentracija rastvorene supstancije Γ_2 :

$$\Gamma_2 = \frac{n_2 - n_2^0}{\mathcal{A}}$$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \gamma \mathcal{A}$$

$$dG = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 + \gamma d\mathcal{A} + \mathcal{A} d\gamma$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \gamma d\mathcal{A}$$

$$SdT - VdP + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \mathcal{A} d\gamma = 0$$

Gibsova adsorpciona izoterma

površinska faza:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \mathcal{A} d\gamma = 0$$

unutrašnjost faze:

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

$$(n_2 - n_1 n_2^0 / n_1^0) d\mu_2 + \mathcal{A} d\gamma = 0$$

$$\frac{d\gamma}{d\mu_2} = \frac{n_2 - n_1 n_2^0 / n_1^0}{\mathcal{A}}$$

$$\Gamma_2 = - \frac{d\gamma}{d\mu_2}$$

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} = - \frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2}$$

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$$

razblaženi rastvori

Primena adsorpcije

- postizanje niskih p i T
- uklanjanje otrovnih gasova iz vazduha (gas maske)
- uklanjanje rastvorene supstancije iz rastvora
- deterdženti
- kataliza
- ...