

# **ADSORPCIJA**

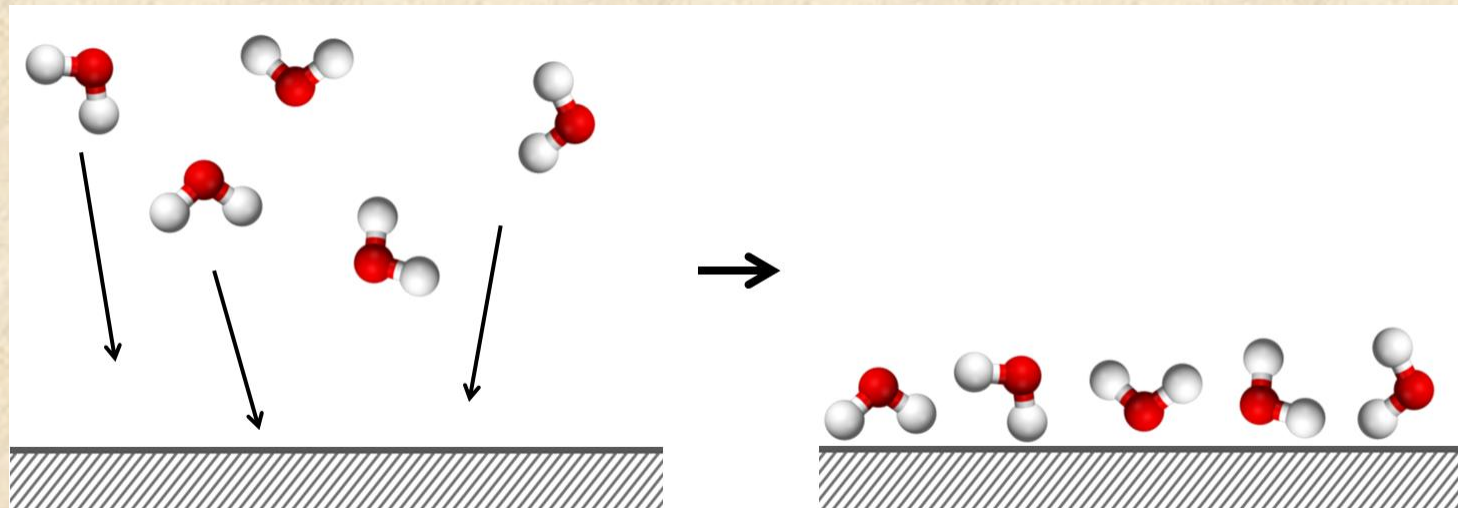
# Adsorpcija

---

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

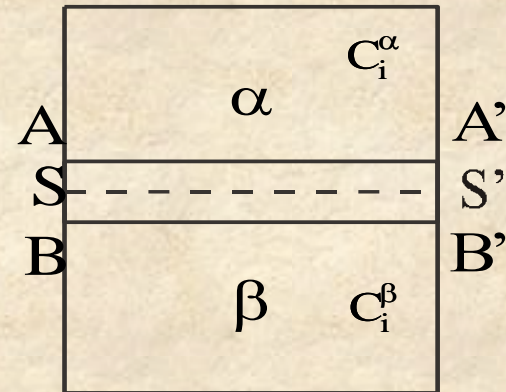
**Adsorbens** – supstancija na kojoj se vrši adsorpcija

**Adsorbat** – supstancija koja se adsorbuje



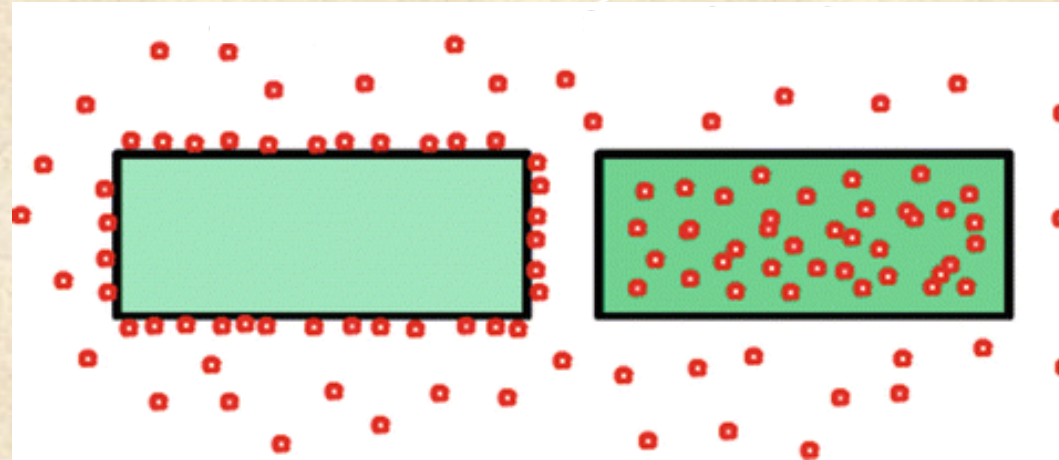
# Granična površina

---



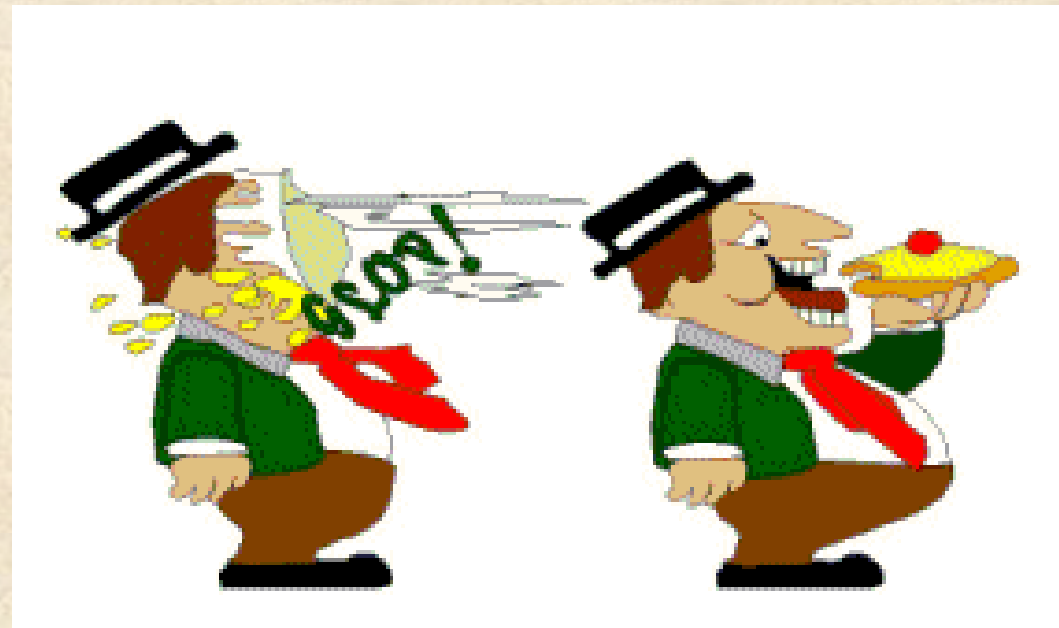
# Adsorpcija i apsorpcija

---



adsorpcija

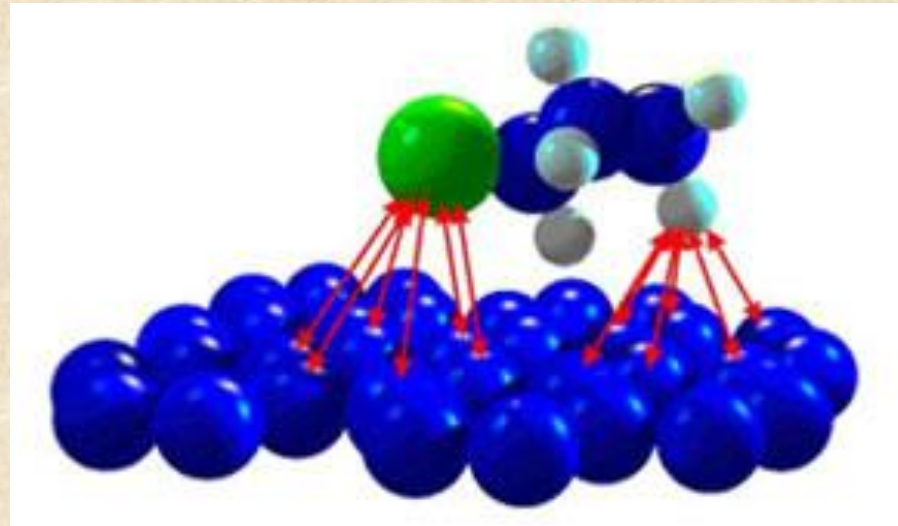
apsorpcija



# Zašto dolazi do adsorpcije?

---

Adsorpcijom se smanjuje površinska slobodna energija.



# Prekrivenost površine

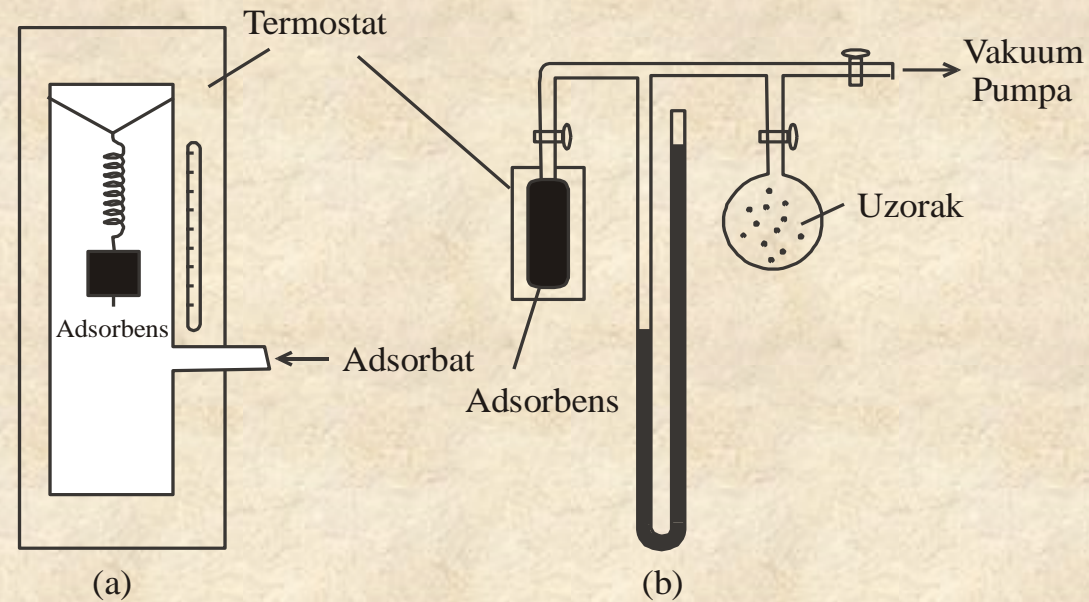
---

**Prekrivenost površine**  $\theta$ : odnos između broja zaposednutih adsorpcionih mesta i broja raspoloživih adsorpcionih mesta.

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

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

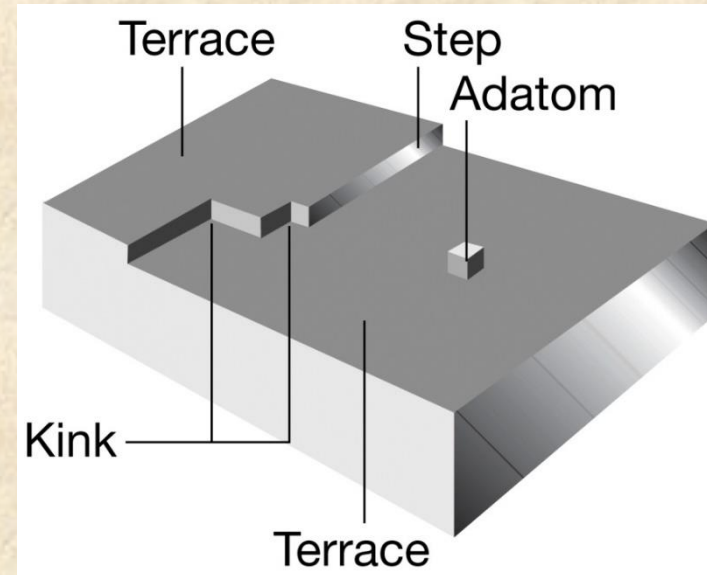
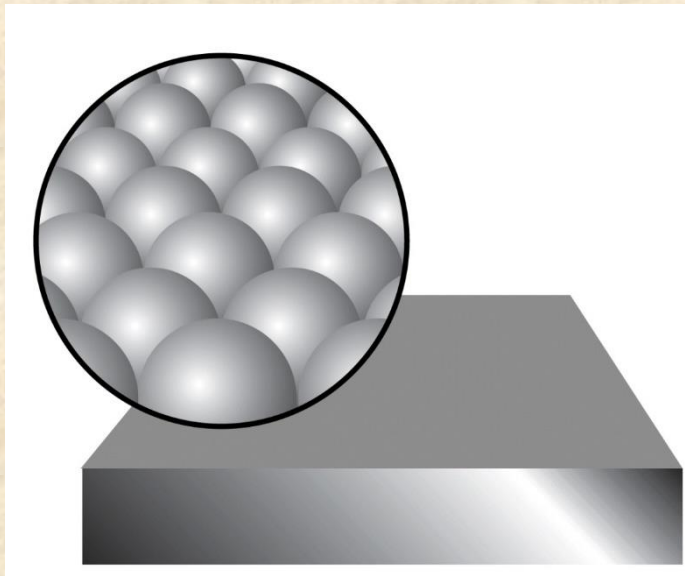
# Metode za određivanje prekrivenosti površine



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

# Idealna i realna površina

---



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



# Priroda adsorbensa

---

Adsorpcija se dešava na površini

- čvrste faze
- tečne faze

iz gasne ili tečne faze.

# Priroda adsorbensa

---

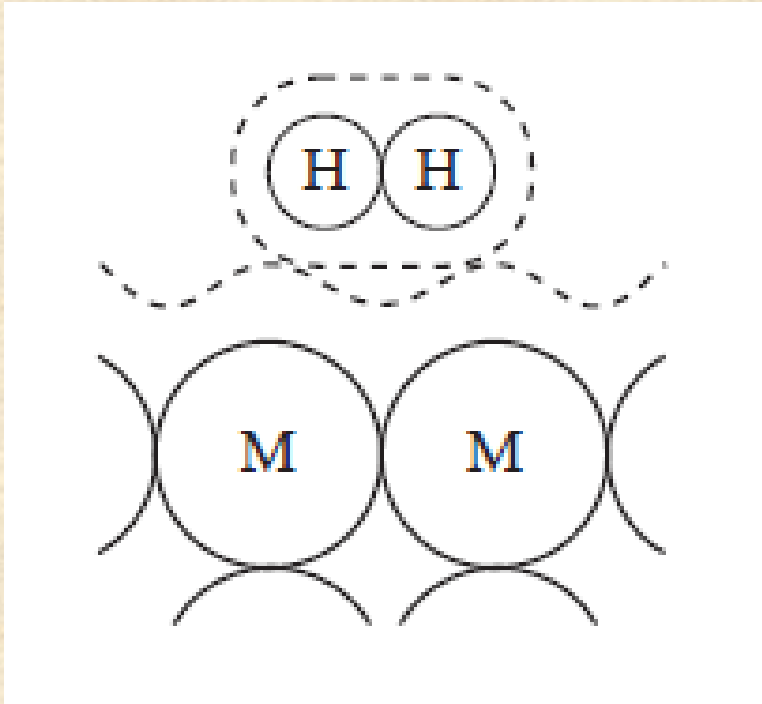
Adsorpcija se dešava na površini

- čvrste faze
- tečne faze

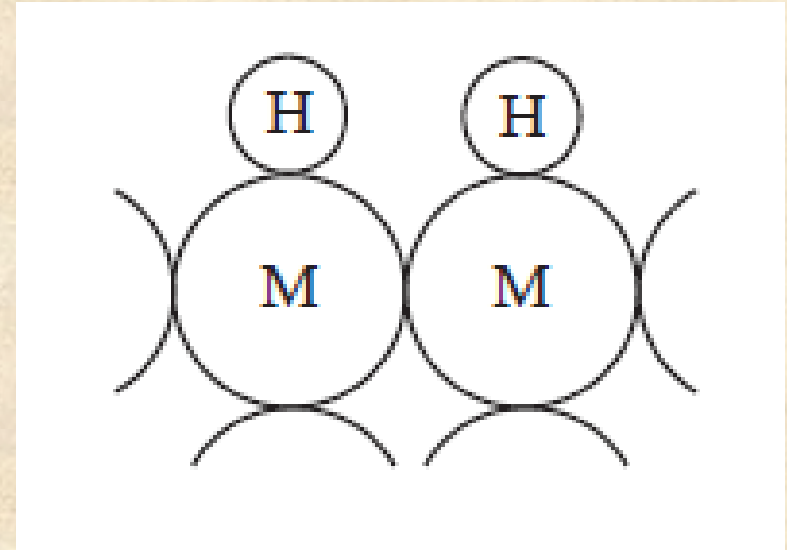
iz gasne ili tečne faze.

# Adsorpcija na čvrstoj površini

---



fizisorpcija



hemisorpcija

# Fizisorpcija i hemisorpcija

---

## Fizička adsorpcija

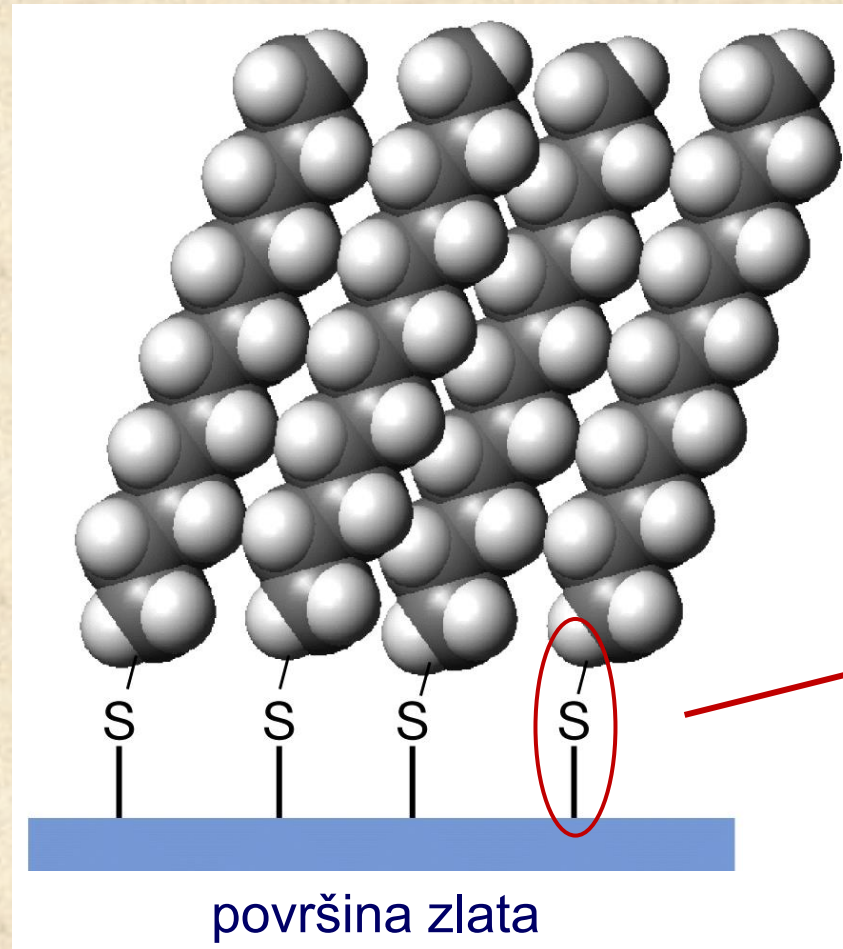
- van der Valsove sile
- višeslojna
- najčešće reverzibilna
- $\Delta H_{ads} > -20$  kJ/mol
- samo na  $T < T_{klj}$  adsorbata
- zavisi pretežno od karakteristika adsorbata
- energija aktivacije nije uključena

## Hemijska adsorpcija

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

Fizisorbovani sloj se može javiti preko hemisorbovanog.

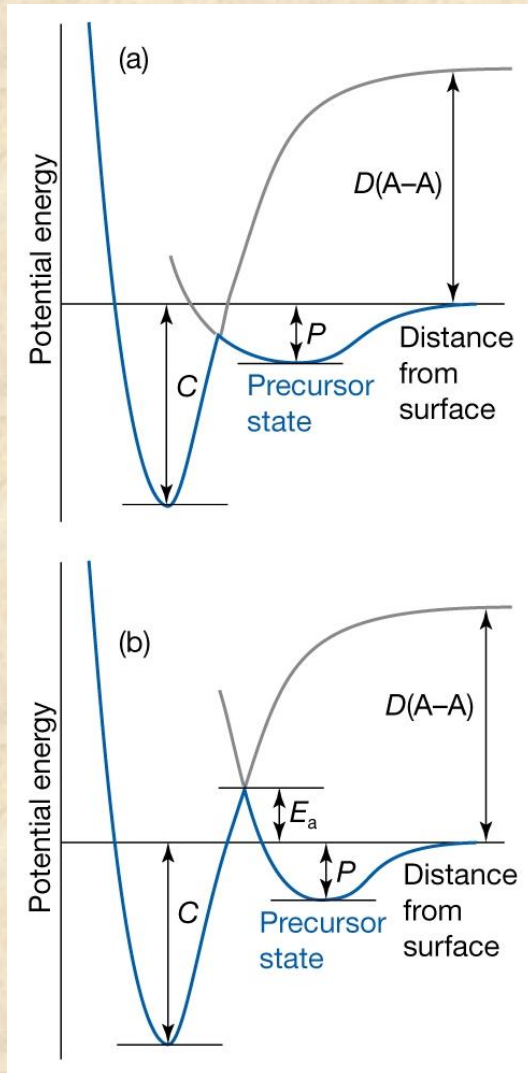
# Primer



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.

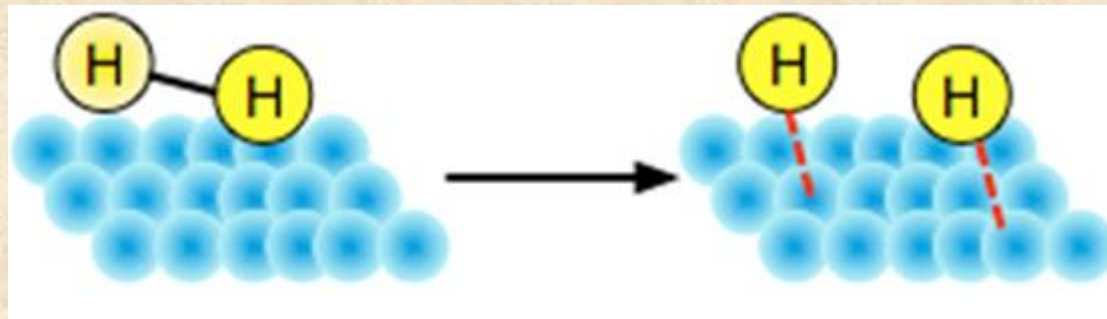
Energija aktivacije  $> 0 \rightarrow$  *aktivirana adsorpcija* (znatno sporija od neaktivirane).

# Toplota adsorpcije

---

Najčešće  $\Delta H_{ads} < 0$ .

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

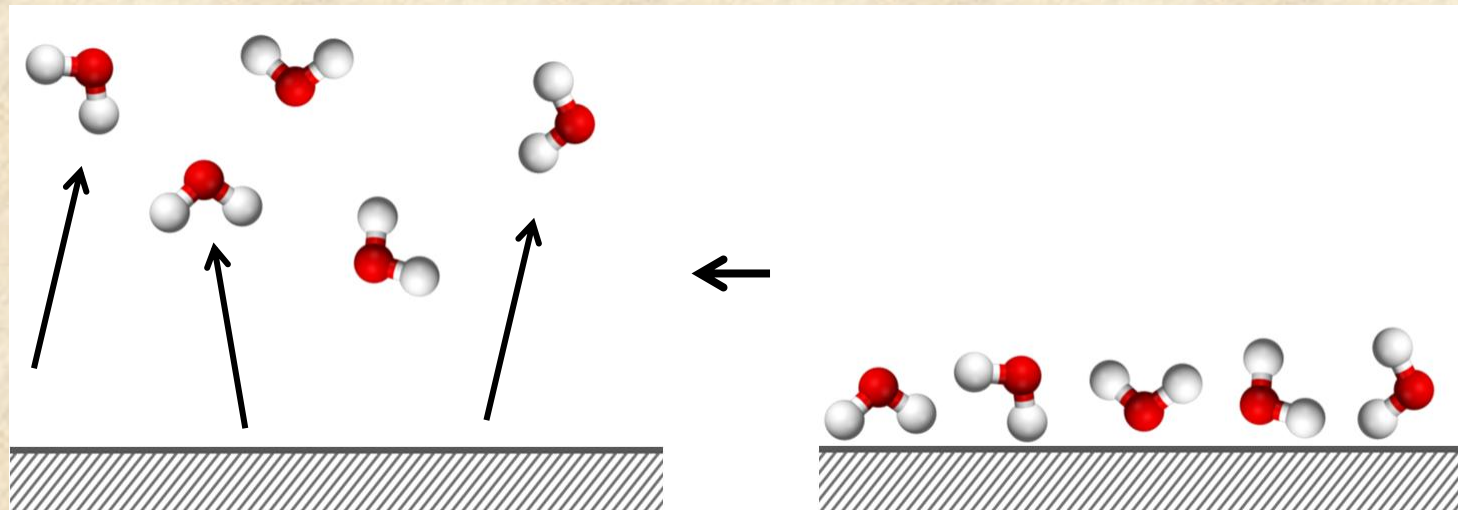


Fizisorpcija može da se javi u jednoj oblasti temperatura, a hemisorpcija u drugoj (npr. azot se fizisorbuje na gvožđu na 78 K, a hemisorbuje formiranjem površinskog gvožđe-nitrida na 800 K)

# 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:

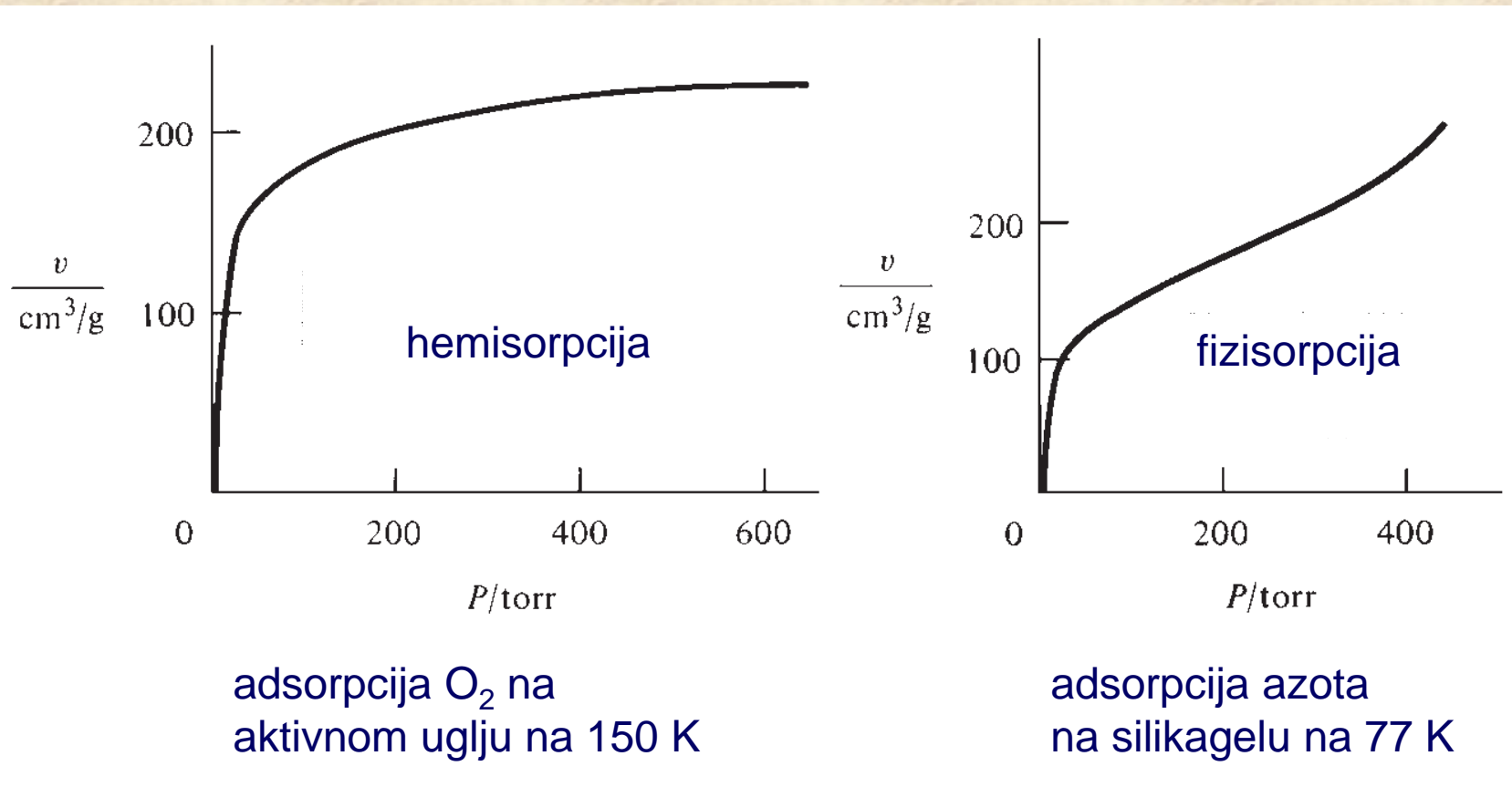
$$n_{ad} = n_{ad}(P), \quad T = \text{const} - \textit{izoterma}$$

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

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

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

# Adsorpciona izoterma



# Adsorpciona izoterma – matematička formulacija

---

monoslojna adsorpcija

Frojdlihova izoterma (empirijska)

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

Langmirova izoterma (teorijska)

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

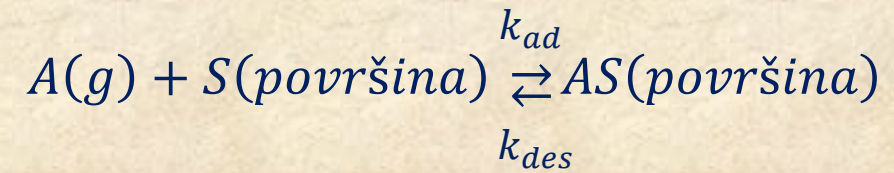
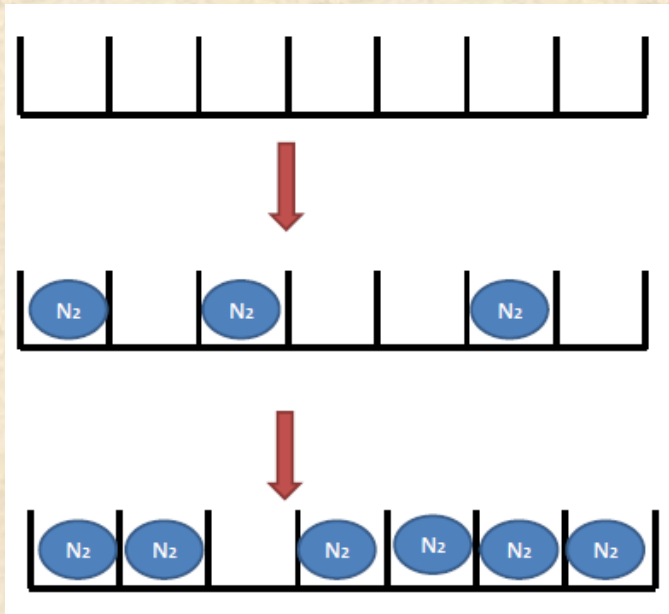
# Langmirova izoterma – pretpostavke

---

- a) adsorbat je u idealnom gasnom stanju;
- b) čvrsta površina je uniformna;
- c) formira se monosloj (hemijska adsorpcija);
- 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

---

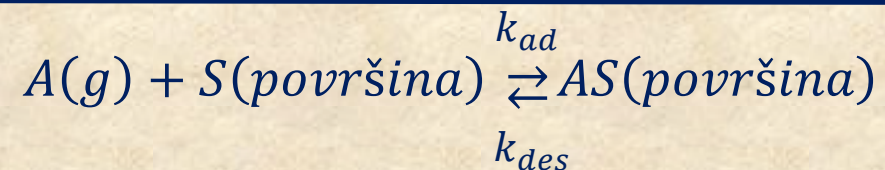


brzina adsorpcije:  $v_{ad} = k_{ad}PN(1 - \theta)$

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

# Langmirova izoterma

---



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

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

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

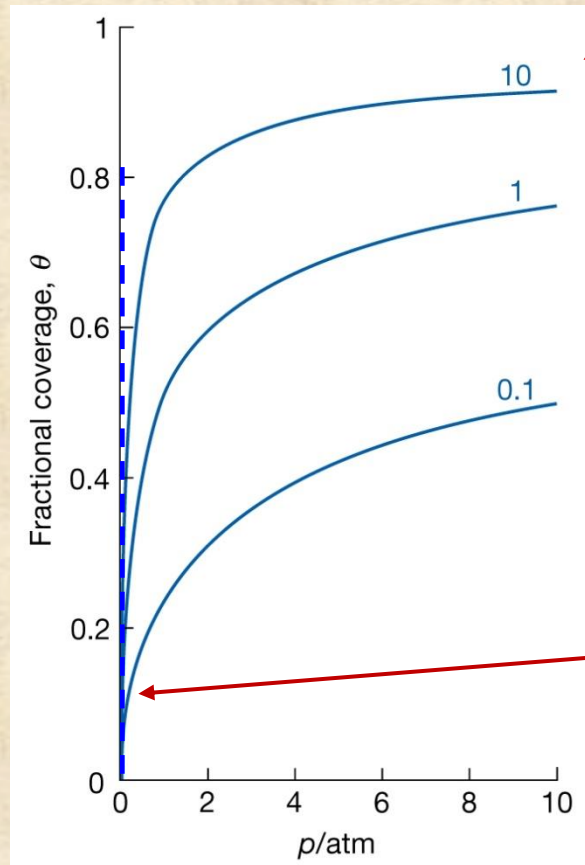
$$\theta = k' \frac{x_a}{m}$$

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

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

# Langmirova izoterma

Langmirove izoterme za različito  $K$ .



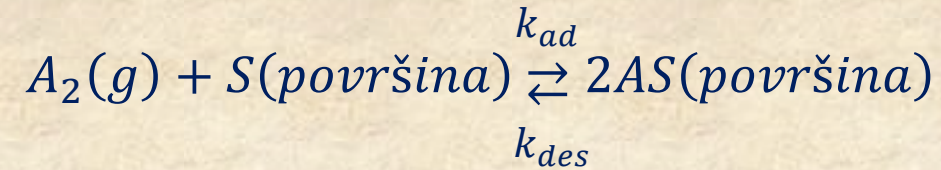
$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \xrightarrow{KP \gg 1} \theta \approx 1$$

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



# Adsorpcija sa disocijacijom

---



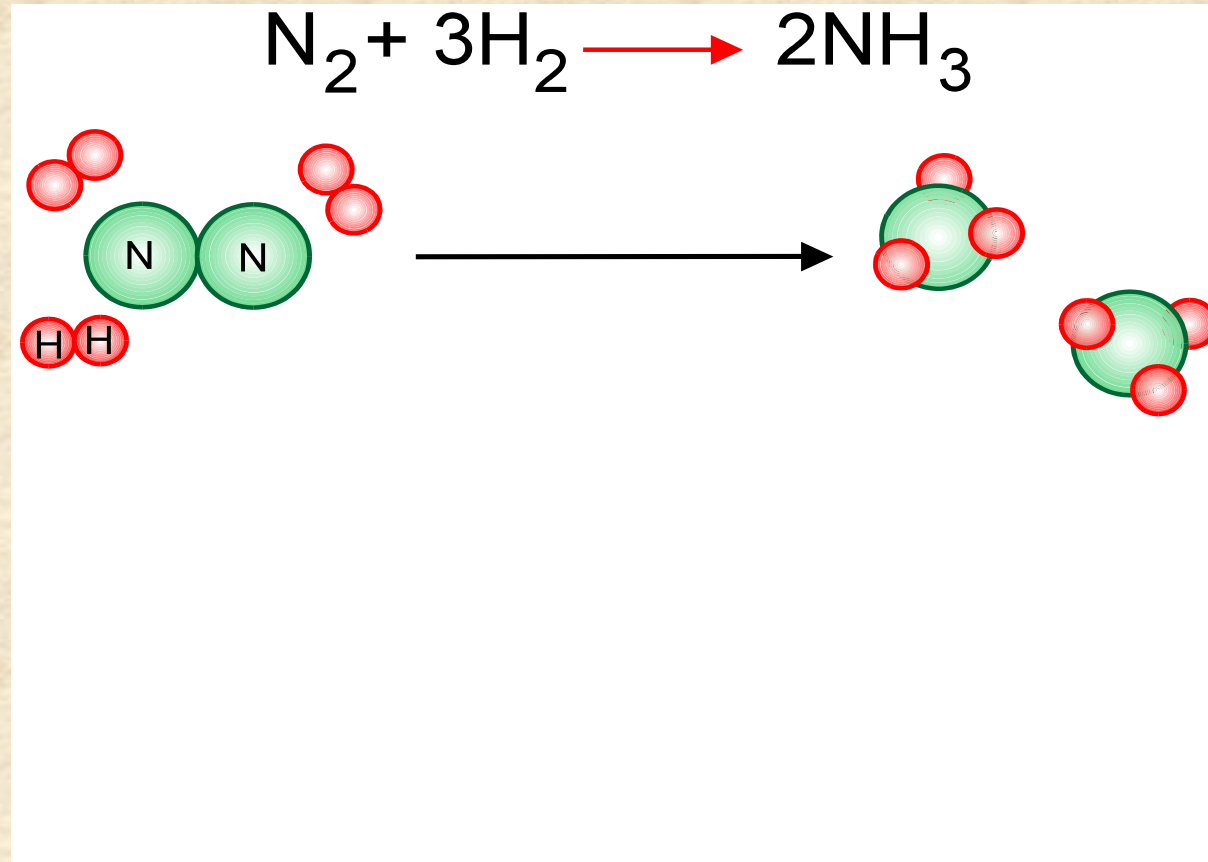
$$v_{ad} = k_{ad}P[N(1 - \theta)]^2$$

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

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

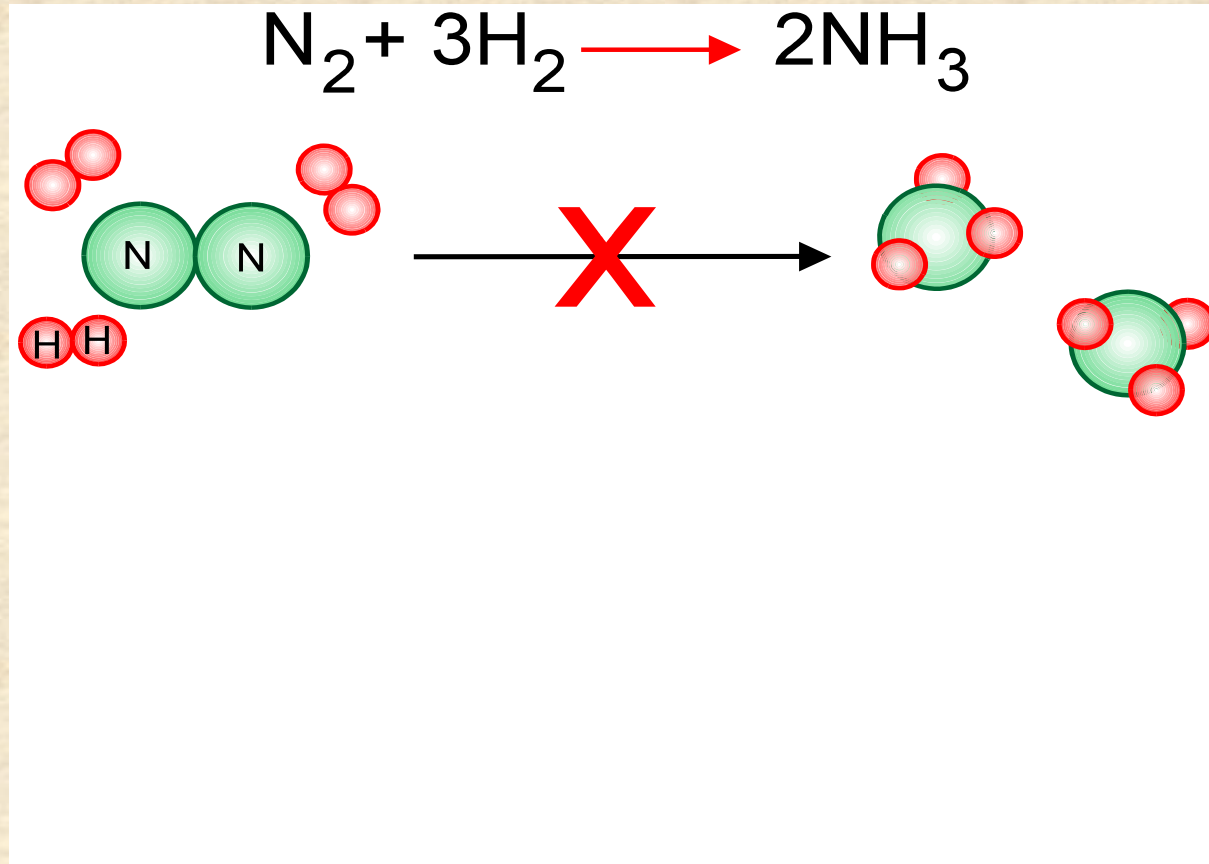
# Sinteza amonijaka

---

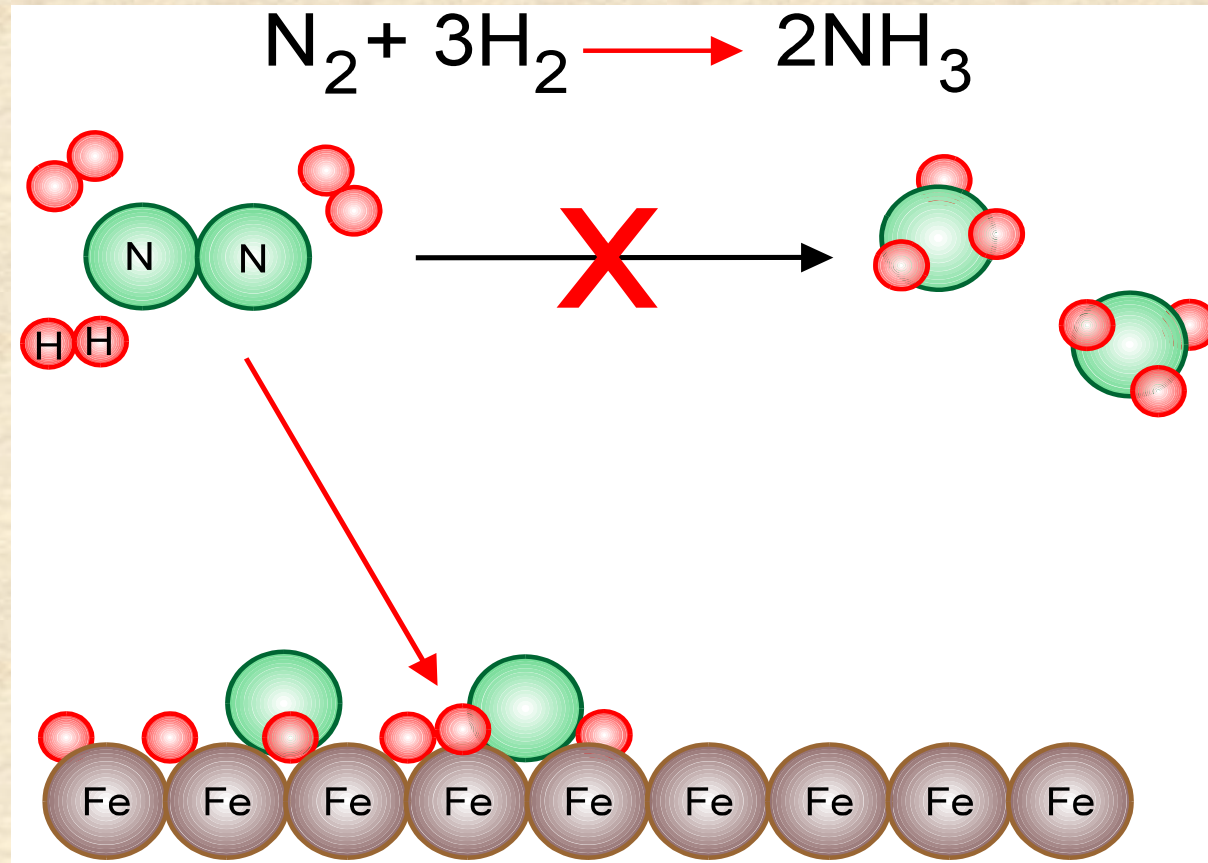


# Četvorostruki sudar?

---

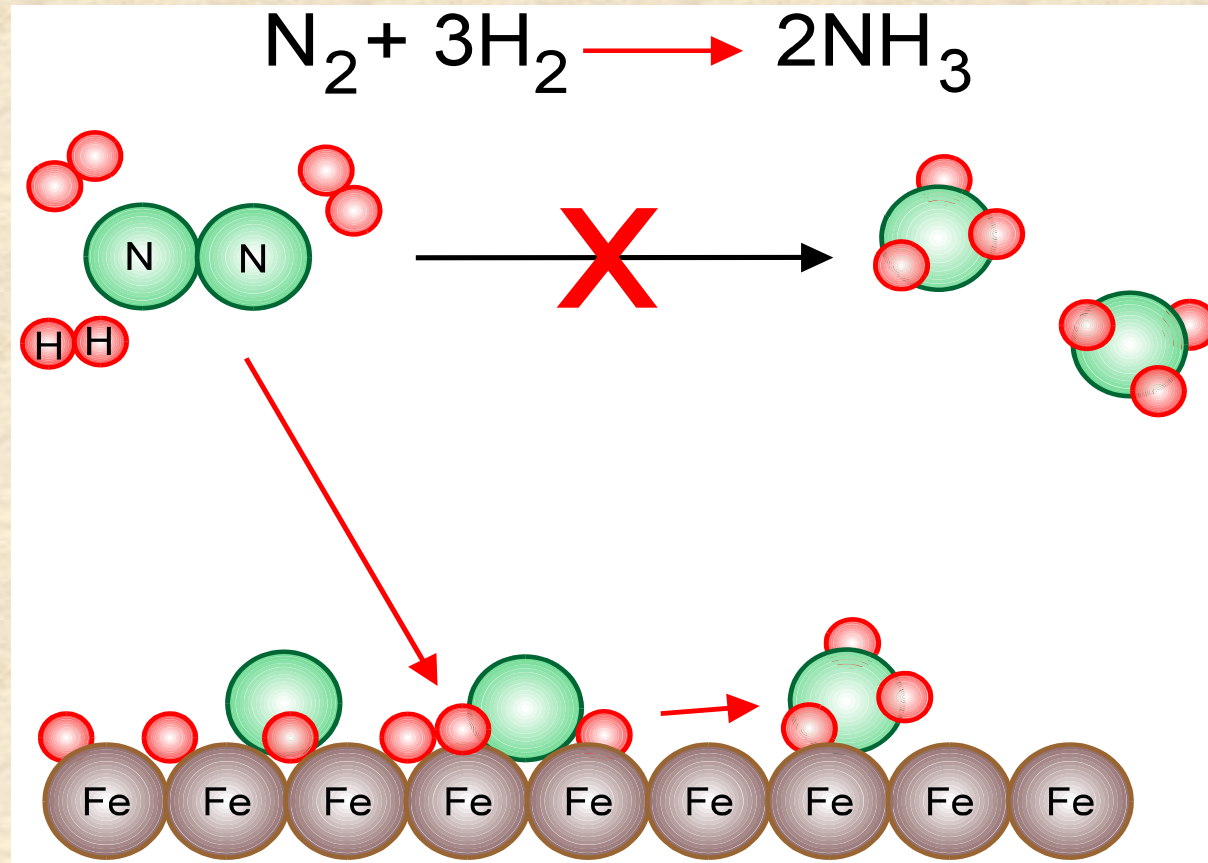


# Haberova reakcija



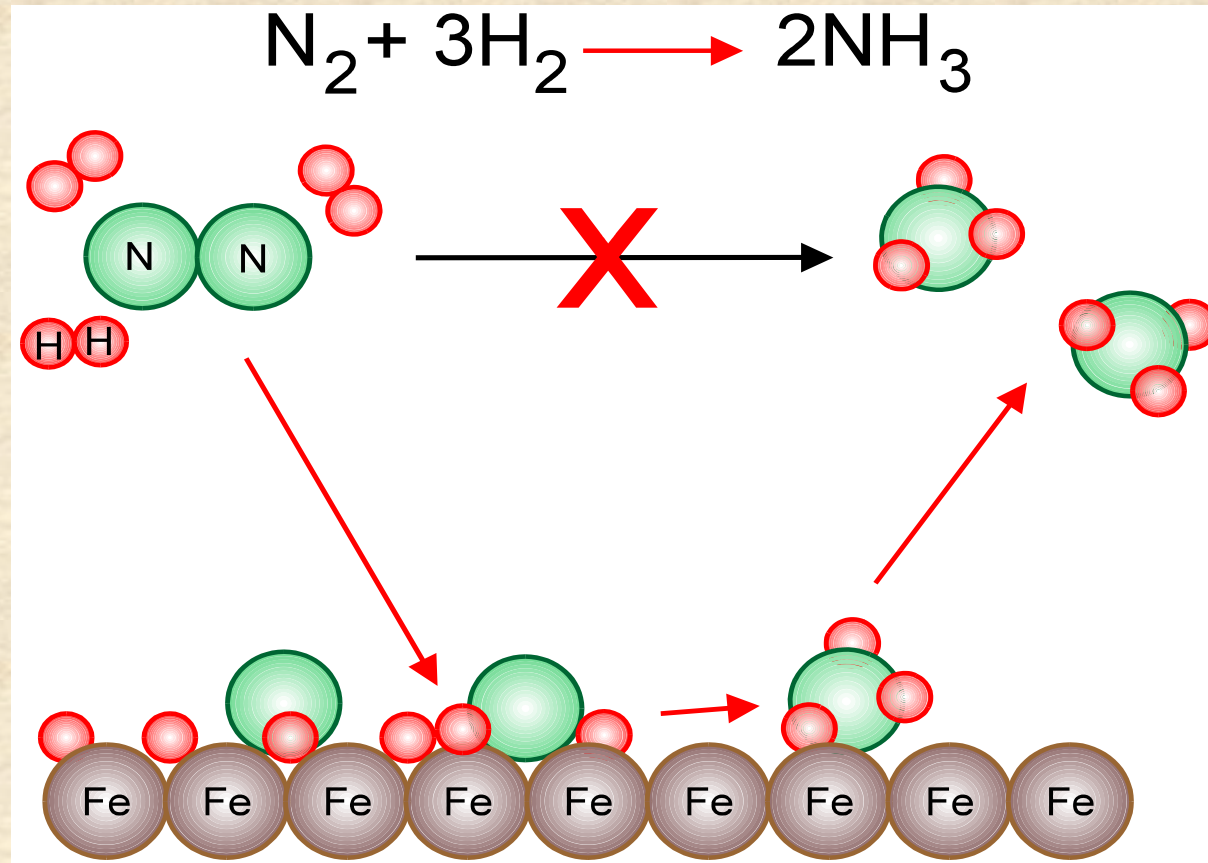
Fe + Fe oksidi  
450-500°C, 300 bar

# 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

---

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

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

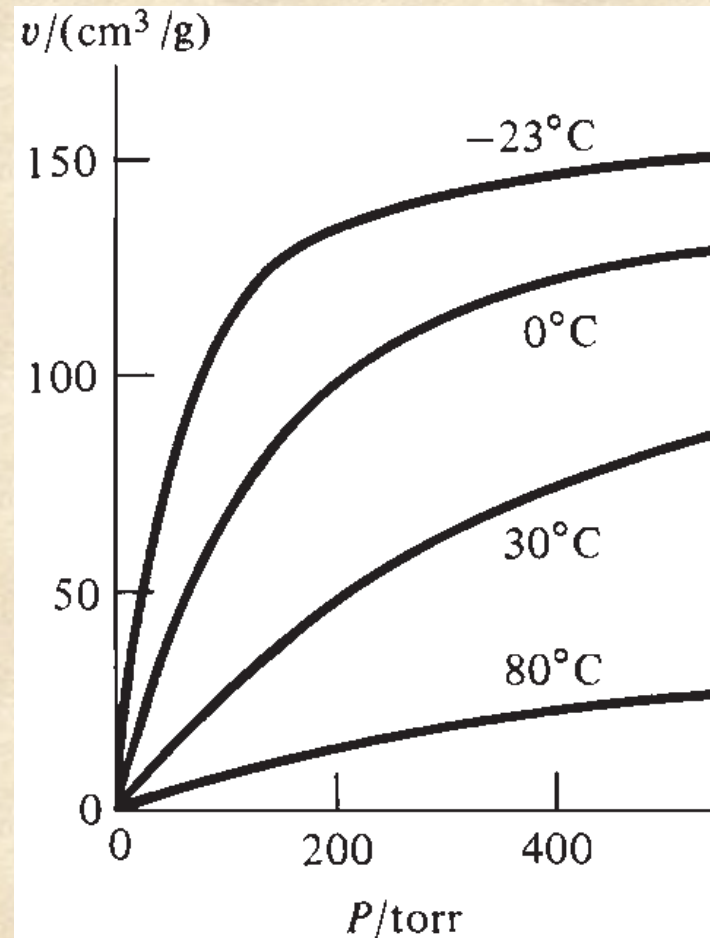
Pokrivenost površine:

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



# Adsorpcija i temperatura

---



# Adsorpciona izostera

---

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

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

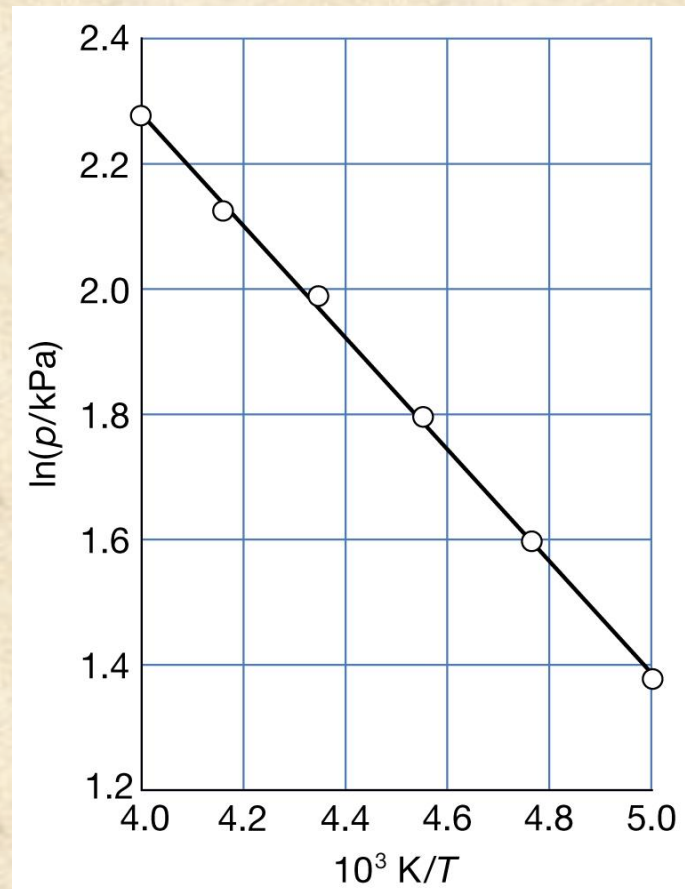
$K$  – konstanta ravnoteže,  $\Delta H_{\text{ads}}$  – izosterna toplota adsorpcije

Van't Hof:

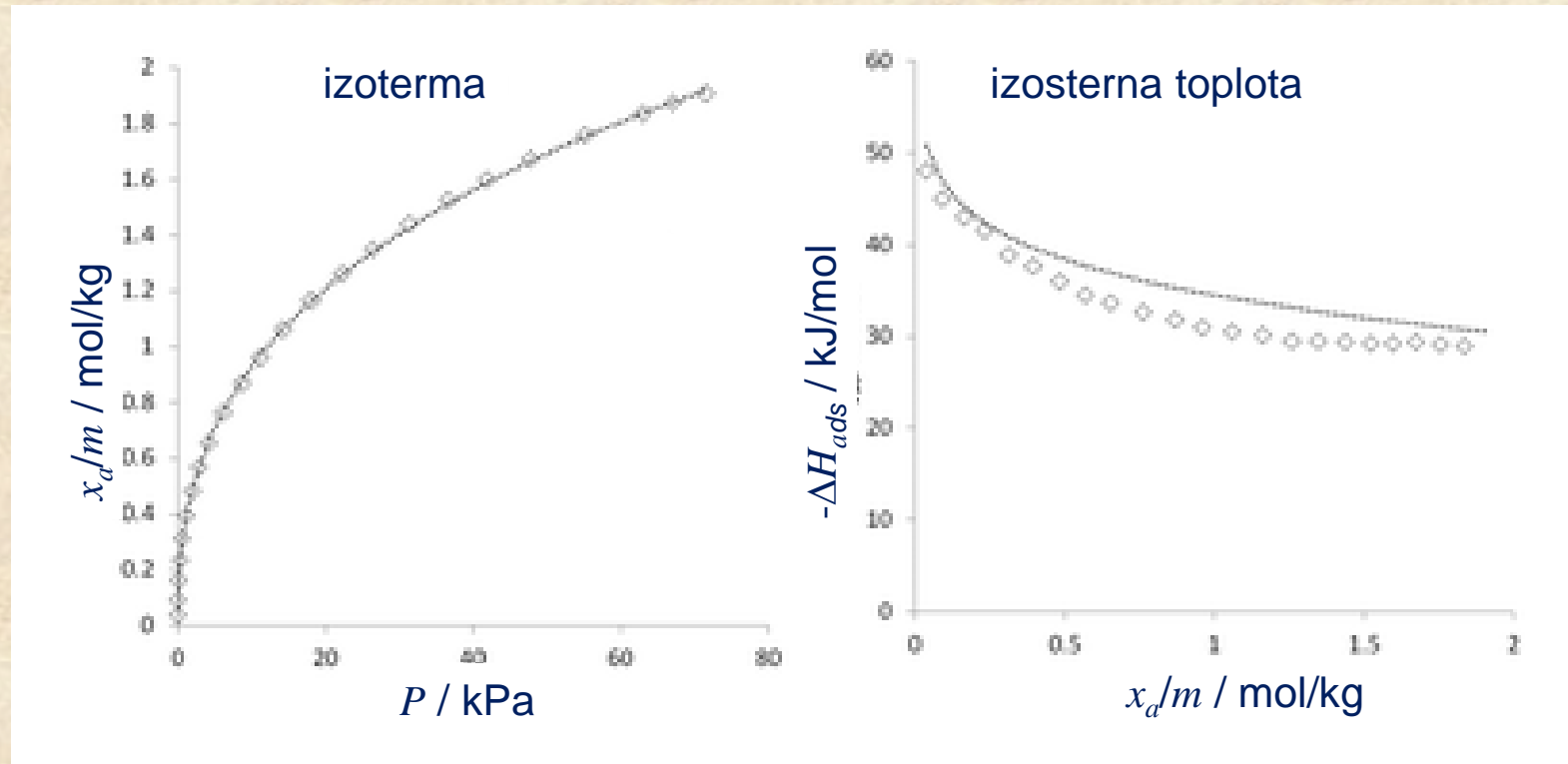
$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{\theta} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\theta} = - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2}$$

# Adsorpciona izostera

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

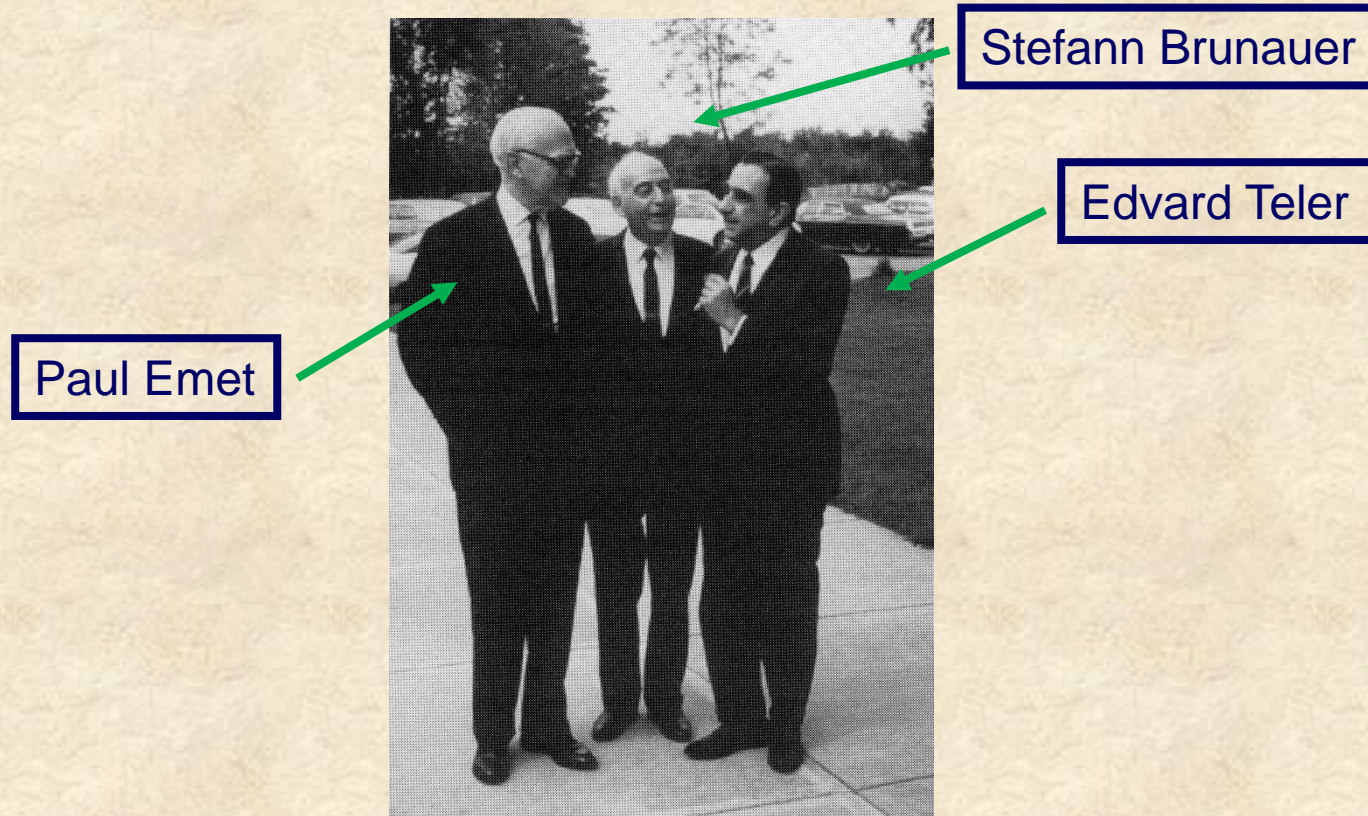


# Izosterna entalpija adsorpcije



# Višeslojna adsorpcija – Betova izoterma

---



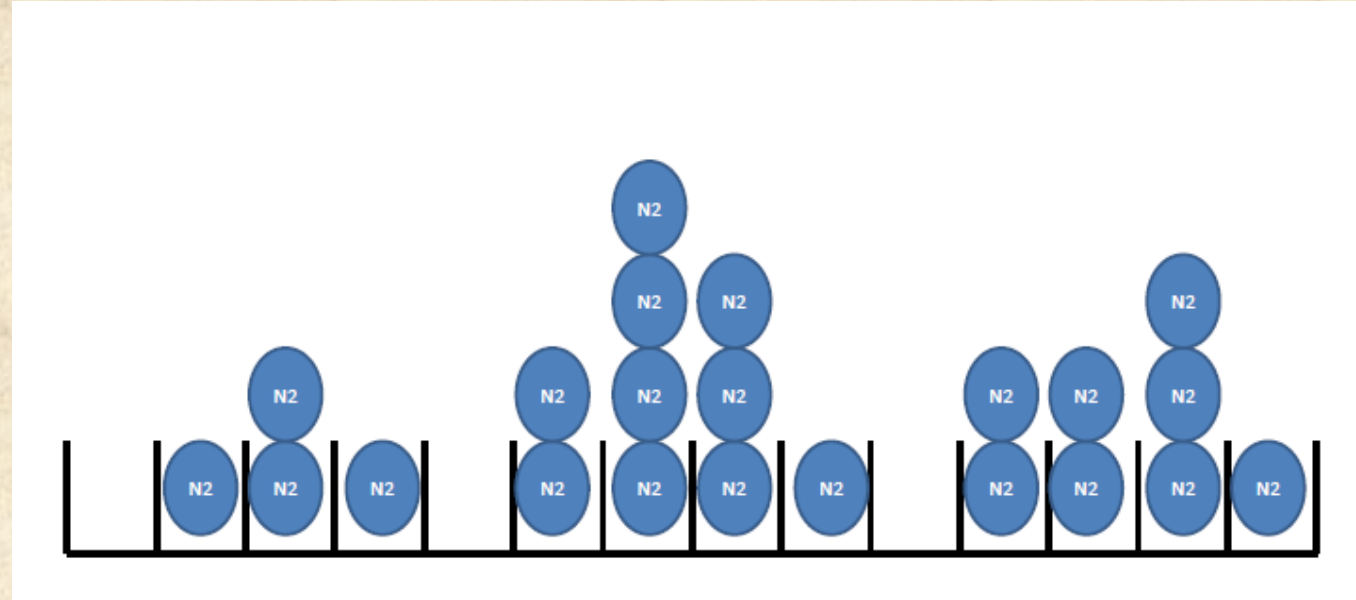
# Betova izoterma – pretpostavke

---

- 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

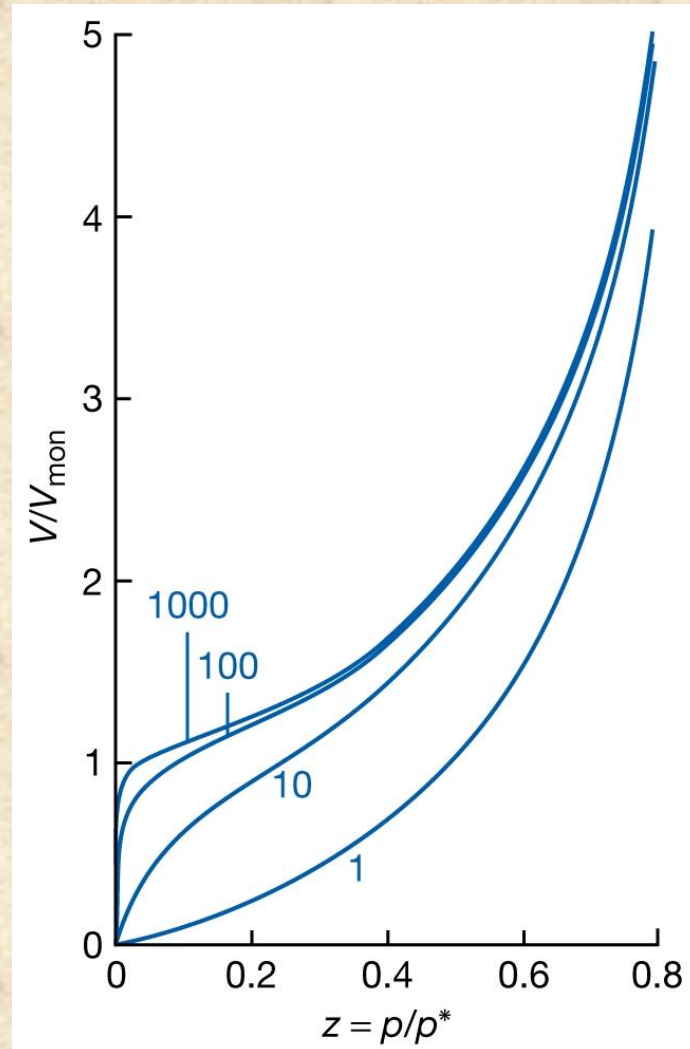
---

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

- $f = p/p_0$  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**

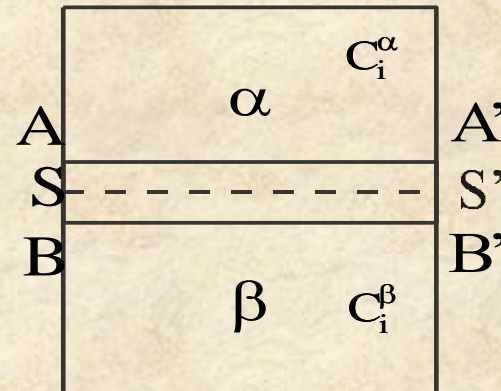
iz gasne ili tečne faze.

# 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  $\Gamma_2$  :

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

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

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

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

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

# Gibsova adsorpciona izoterma

---

površinska faza:

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

unutrašnjost faze:

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

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

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

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

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

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln x} = - \frac{x}{RT} \frac{d\gamma}{dx}$$

idealni rastvori

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

razblaženi rastvori

# Primena adsorpcije

---

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