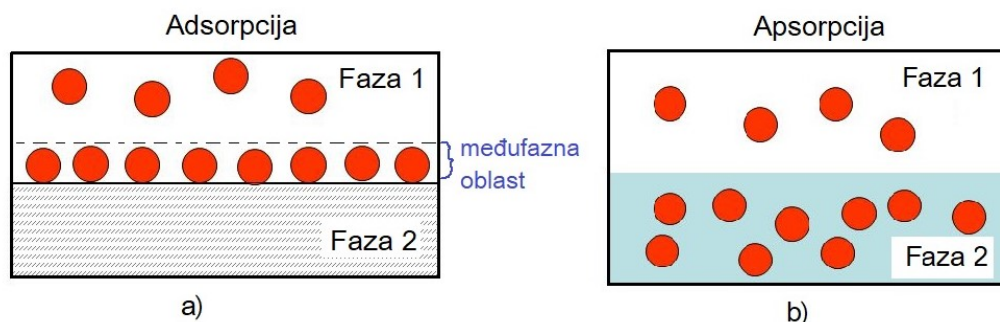


21. Adsorpcija

Adsorpcija je povećanje količine (akumulacija) neke komponente (supstancije) u međufaznoj oblasti, u odnosu na njenu količinu u ostalom delu sistema. **Međufazna oblast** ima debljinu približno nekoliko molekulskih prečnika, slika 1. Supstancija na kojoj se vrši adsorpcija (tj. koja adsorbuje) zove se **adsorbens**, a supstancija koja se adsorbuje zove se **adsorbat**.



Slika 1. Adsorpcija a) i apsorpcija b). Međufazna oblast na slici a) je prikazana veoma uvećana u odnosu na faze. Čestice komponente prikazane su crvenim kružićima (molekuli adsorbata u slučaju adsorpcije). Faza 2 kod adsorpcije predstavlja adsorbens.

Adsorpciju treba razlikovati od apsorpcije. Kod apsorpcije čestice komponente ulaze u glavninu faze (slika 1b), dok su kod adsorpcije akumulirane samo na površini faze (slika 1a).

Adsorpcija gasova na čvrstim supstancijama

Razmatraćemo adsorpciju gasa na čvrstoj supstanciji. Neka je faza 2 sa slike 1 čvrsta faza, a faza 1 gasna faza. Unutar same faze molekuli imaju isto okruženje, dok u regionu na kontaktu faza 1 i 2 molekuli imaju drugačije molekulsko okruženje u odnosu na molekule unutar svake od faza. Trodimenziona oblast kontakta između faza 1 i 2 u kojoj molekuli komponente interaguju sa molekulima obeju faza zove se međufazna oblast (međufazni region, površinski sloj). Međufazna oblast je prelazna oblast između faza 1 i 2 i nije homogena.

Neki od uobičajenih čvrstih adsorbenasa su: metali, metalni oksidi, silikagel, ugljenik, a najčešće korišćeni gasovi kao adsorbati su N_2 , H_2 , O_2 , He, CO, CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 .

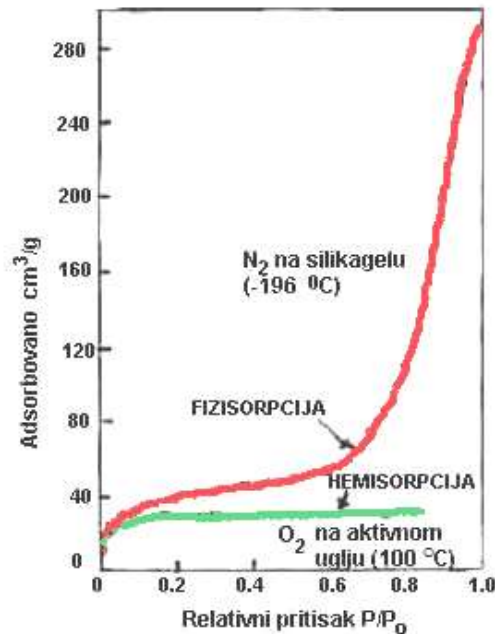
Razlikujemo dva osnovna tipa adsorpcije na čvrstim supstancijama: **fizičku i hemijsku adsorpciju** (skraćeno, fisorpcija i hemisorpcija). Oštra granica između njih se ne može uvek povući, odnosno postoje slučajevi kod kojih je teško definisati tip adsorpcije. Primer fizičke adsorpcije je adsorpcija N_2 na silikagelu (na $-196\text{ }^\circ\text{C}$), a adsorpcija O_2 na aktivnom uglju (na $100\text{ }^\circ\text{C}$) je primer hemijske adsorpcije.

Karakteristike **fizičke adsorpcije** su sledeće:

1. Sile između čvrstog adsorbensa i molekula adsorbata su slične *van der Waals-ovim silama*. Ove sile na kraju dovode do kondenzacije pare kada pritisak P

- postane jednak **naponu pare** tečnog adsorbata na temperaturi izoterme, P_0 (odnosno $P/P_0 = 1$)
2. Fizička adsorpcija *nije specifična*, što znači da se, na primer, N_2 može fizički adsorbovati na bilo kom adsorbensu ako je temperatura odgovarajuća, tj. dovoljno niska
 3. Promene entalpije ΔH za fizisorpciju su obično znatno manje nego kod hemisorpcije i iznose od (-4 do -40) kJ/mol
 4. Fizisorpcija je *višeslojna*
 5. Fizisorpcija je u opštem slučaju *reverzibilna*, tj. smanjenjem pritiska adsorbovani gas se desorbuje duž izotermske krive.

Adsorpciona izoterma je kriva zavisnosti količine adsorbata od pritiska gasa, za određenu konstantnu temperaturu, slika 2. Umesto ravnotežnog pritiska na apscisu se obično nanosi **relativni pritisak P/P_0** . Tipična adsorpciona izoterma za fizisorpciju prikazana je na slici 2 (N_2 na silikagelu). Obično je fizička adsorpcija neznatna sve dok relativni pritisak ne dostigne neku znatniju vrednost (oko 0,05). Za veće vrednosti P/P_0 adsorpcija naglo raste i na kraju dolazi do kondenzacije na površinama. Čak i pre nego što dođe do kondenzacije, na primer za relativne pritiske od oko 0,8, može na površini postojati *nekoliko slojeva adsorbata*.



Slika 2. Adsorpcione izoterme u slučaju hemisorpcije i fizisorpcije.

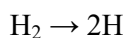
Karakteristike **hemijske adsorpcije** su sledeće:

1. Nasuprot fizisorpciji, hemisorpcija je rezultat *mnogo jačih sila vezivanja* koje se mogu porediti sa onima koje dovode do stvaranja hemijskih jedinjenja. Adsorpcija se u ovom slučaju može smatrati stvaranjem neke vrste površinskog jedinjenja.
2. hemisorpcija je *specifična* (na primer N_2 se hemijski adsorbuje na Fe i Ca, ali ne na Ni, Zn...)

- Promene entalpije ΔH za hemisorpciju su (-40 do -800) kJ/mol
- hemisorpcija je *monoslojna*, tj. hemisorpcija je završena kada se površina adsorbensa prekrije adsorbovanim monomolekulskim slojem.
- Hemisorpcija je uglavnom ireverzibilna. Da bi se adsorbovani gas uklonio, čvrsto telo (adsorbent) se mora zagrejati do visoke temperature i ispumpavati pri visokom vakuumu.

Primer adsorpcione izoterme za slučaj hemisorpcije dat je na slici 2. Ponekad se iznad hemisorbovanog sloja stvara fizički adsorbovani sloj. Postoje i slučajevi kada isti sistem pokazuje fisisorpciju na jednoj, a hemisorpciju na drugoj temperaturi (npr. N_2 na Fe, na $-190^\circ C$ gvožđe se fizički adsorbuje, a na $500^\circ C$ se hemijski adsorbuje uz stvaranje površinskog nitrida gvožđa). Hemijska adsorpcija je posebno važna u kontaktnoj (heterogenoj) katalizi. **Primeri reakcija hemisorpcije su:**

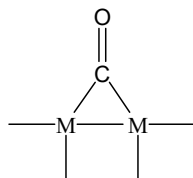
1. Adsorpcija vodonika na metalu (M) je primer *disocijativne adsorpcije* kod koje se adsorbuju atomi vodonika nakon disocijacije molekula H_2



2. Adsorpcija etana C_2H_6 na metalu, je takođe *disocijativna adsorpcija*. U zavisnosti od toga da li se raskida C-H ili C-C veza etana mogu nastati sledeće hemisorbovane strukture:



3. Adsorpcija ugljen monoksida CO na metalnom oksidu je primer *nedisocijativne adsorpcije*, pri čemu nastaje npr. struktura:



Kod određivanja **adsorpcione izoterme** meri se **količina adsorbovanog gasa kao funkcija pritiska gasa, na određenoj temperaturi**. Za različite početne pritiske meri se **broj molova adsorbovanog gasa, n**, kao funkcija ravnotežnog pritiska gasa P, na konstantnoj temperaturi. Često je izražavanje i preko **zapremine adsorbovanog gasa po gramu adsorbenta V (cm³/g)** u funkciji od ravnotežnog pritiska gasa P.

Langmuir-ova adsorpciona izoterma

Prvu osnovnu teoriju o adsorpciji gasova na čvrstim telima dao je Langmuir (1916 g). On je pretpostavio da 1. adsorbovani molekuli mogu pokrivati površinu sve dok se ne stvori potpun monomolekulski sloj, posle čega dalje ne dolazi do adsorpcije; 2. da nema međusobne interakcije adsorbovanih molekula i 3. da je površina adsorbenta uniformna. Ova izoterma opisuje **hemisorpciju**.

Neka je θ (teta) **frakcija površine adsorbensa koja je pokrivena adsorbovanim molekulima** u nekom trenutku. Tada je **brzina desorpcije** molekula sa površine srazmerna θ odnosno jednaka $k_d \theta$, gde je k_d konstanta pri stalnoj temperaturi. **Brzina adsorpcije** srazmerna je veličini površine koja još nije pokrivena, **(1- θ)**, kao i brzini kojom molekuli udaraju o površinu, a koja je za datu temperaturu srazmerna pritisku gasa P. Stoga je brzina adsorpcije jednaka $k_a P(1-\theta)$. **Uravnoteži, brzina adsorpcije jednaka je brzini desorpcije:**

$$k_a P(1-\theta) = k_d \theta$$

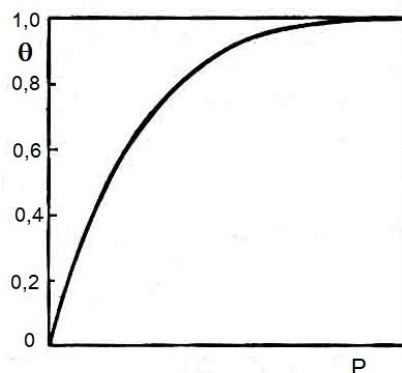
odnosno

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P}$$

Kada se uvede da je $k_a / k_b = b$ poslednji izraz postaje jednak:

$$\theta = \frac{bP}{1+bP}$$

Langmuir-ova izoterma prikazana je na slici 3.



Slika 3. Langmuir-ova adsorpciona izoterma

Često su od posebnog interesa dva granična slučaja Langmuir-ove adsorpcione izoterme.

1) Niski P, $\Theta \rightarrow bP$.

Pri **niskim pritiscima** član bP je malo u odnosu na 1 tako da $(1 + bP)$ može da se aproksimira sa 1 i ceo izraz za Θ teži bP . To znači da je zavisnost pokrivena površine od pritiska **linearna za niske pritiske** (što se i vidi ako pogledamo Langmuir-ovu izotermu u oblasti niskih P, slika 3).

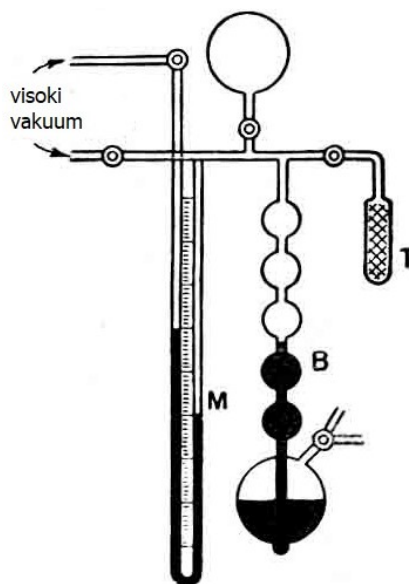
Drugi granični slučaj su **visoki pritisci**, kada je površina uglavnom zasićena i dalje povećanje pritiska ima mali efekat na količinu adsorbovanog gasa. Ovo odgovara **ravnoj oblasti izoterme, slika 3.**

2) Visoki P, $\Theta \rightarrow 1$

Iz jednačine izoterme za visoke pritiske je bP mnogo veće od 1, izraz $(1 + bP)$ teži bP , odnosno Θ teži jedinici.

Langmuirova izoterma važi za većinu slučajeva hemisorpcije. U mnogim slučajevima eksperimentalne izoterme ne pokoravaju se Langmuirovom izrazu.

Umesto da pri visokim P dođe do poravnanja vrednosti za Θ , dobija se izoterma S oblika.



Slika 4. Volumetrijska metoda za ispitivanje adsorpcije gasova.

Osnovne eksperimentalne metode za merenje adsorpcije gasova na čvrstim telima su *gravimetrijska i volumetrijska metoda*.

Gravimetrijska koristi tzv. adsorpcionu vagu kod koje se adsorbens nalazi u platinskoj posudi koja je okačena o spiralu od kvarcne niti. Adsorbat se nalazi na dnu staklene cevi u kojoj se nalazi i spirala sa posudom. Spirala je kalibrisana tako da bilo koja elongacija odgovara određenoj masi. Princip metode je da se adsorbat zagreva pomoću posebne peći i količina adsorbovanog gasa se direktno meri povećanjem mase adsorbenta (istezanjem opruge). Merenja se vrše za niz pritisaka da bi se dobila adsorpciona izoterma.

Kod volumetrijske metode (Slika 4) para adsorbata nalazi se u kalibrisanoj gasnoj bireti (B) i njen pritisak se meri pomoću manometra (M). Adsorbens se nalazi u termostatisiranoj epruveti (T) koja je od adsorbata odvojena slavinom. Sve zapremine u aparaturi su kalibrisane. Kada se para upusti u deo sa adsorbensom, adsorbovana količina se može izračunati iz čitanja pritiska posle uspostavljanja ravnoteže. Niz merenja pri različitim pritiscima daje adsorpcionu izotermu.

Veličina θ može se izraziti kao odnos zapremine V adsorbata koja je adsorbovana na pritisku P i zapremine V_m koja je adsorbovana na pritisku formiranja monosloja, tj.

$$\theta = \frac{V}{V_m}$$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1+bP}$$

Ako $V_m b$ predstavlja konstantu c , dobija se

$$V = \frac{cP}{1+bP}$$

Freundlich-ova adsorpciona izoterma

Freundlichova izoterma opisuje **hemisorpciju**. Ona često bolje od Langmirove opisuje eksperimentalnu krivu u oblasti **srednjih pritisaka**, ali ne važi za visoke pritiske. Ova izoterma data je izrazom:

$$V = k P^a \quad 0 < a < 1 \quad (k, a \text{ konstante})$$

Freundlich-ova izoterma se često koristi kod opisivanja adsorpcije komponenta iz rastvora na čvrstom adsorbensu, gde se koristi koncentracija c u izrazu, umesto pritiska P .

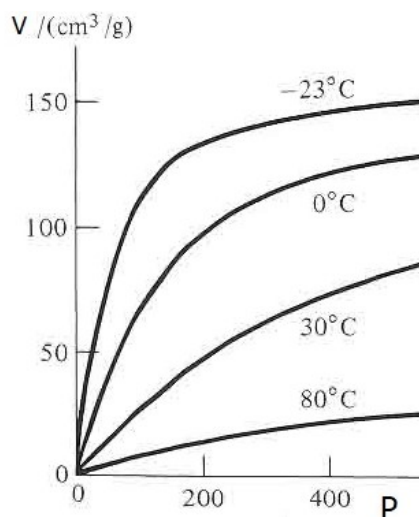
BET-izoterma

Ova izoterma je dobila naziv prema početnim slovima imena naučnika (Brunauer, Emmet i Teller) i dobro opisuje višeslojnu fizisorpciju. Ako je sa P_0 označen napon pare adsorbata na temperaturi eksperimenta, a P je ravnotežni pritisak, izraz za BET-ovu izotermu je

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1) P}{V_m c P_0} \quad (c \text{ je konstanta})$$

Zavisnost adsorpcionih izoterma od temperature

Adsorpcija je skoro uvek **egzotermna**, stoga **porast temperature vodi smanjenju adsorbovane količine gasa**, na datom pritisku, slika 5, prema Le Chatelier-ovom principu.



Slika 5. Zavisnost adsorpcionih izoterma od temperature.