

ADSORPCJA

W układach o silnie rozwiniętej powierzchni rozdziału faz oraz w układach zawierających substancje porowate ważną rolę odgrywają procesy powierzchniowe. Jednym z takich procesów jest pochłanianie substancji gazowych lub rozpuszczonych przez ciała stałe lub ciecze z otaczającego je ośrodka. Proces pochłaniania substancji gazowej lub rozpuszczonej, zaczynający się na powierzchni ciała stałego i rozprzestrzeniający się na całą jego objętość nazywa się pochłanianiem objętościowym albo **absorpcją**. Gdy substancja pochłaniana nie przechodzi do wnętrza ciała pochłaniającego, a tylko koncentruje się na granicy rozdziału faz., proces nazywa się pochłanianiem powierzchniowym albo **adsorpcją**.

Adsorpcja polega więc na powstawaniu różnicy stężeń między przeciętnym składem ośrodka gazowego lub ciekłego, a składem warstw przylegających do powierzchni rozdziału faz. Ogólnie proces pochłaniania substancji jakimkolwiek pochłaniaczem nazywamy sorpcją. W układzie ciało stałe - gaz (para), adsorpcja polega na gromadzeniu się cząsteczek gazu (pary) na powierzchni ciała stałego. W układzie ciało stałe - roztwór, adsorpcja polega na gromadzeniu się na powierzchni ciała stałego, adsorbowanego składnika roztworu. **Adsorbentem** nazywamy substancję, na powierzchni której zachodzi adsorpcja. **Adsorbatem** nazywamy substancję, która ulega adsorpcji.

Wielkość adsorpcji zależy od:

- natury adsorbentu,
- natury adsorbatu,
- wielkości powierzchni właściwej adsorbentu (powierzchnia właściwa, czyli powierzchnia 1 g adsorbentu),
- tekstury adsorbentu (objętości i powierzchni kapilar, promieni kapilar adsorbentu),
- temperatury krytycznej adsorbentu oraz jego temperatury wrzenia,
- temperatury, w której zachodzi adsorpcja.

Wielkość adsorpcji (ilość zaadsorbowanej substancji) najczęściej oznacza się symbolem a [mol/g]. Stosuje się także symbol v określający objętość zaadsorbowanego gazu [cm³/g]. Czasami ilość moli zaadsorbowanej substancji oznacza się symbolem n_a .

Adsorpcja fizyczna i chemiczna

Adsorpcja fizyczna spowodowana jest siłami oddziaływań międzycząsteczkowych. Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja) związana jest z przejściem elektronów pomiędzy ciałem stałym (adsorbentem) a substancją adsorbującą się (adsorbatem).

Różnice między adsorpcją fizyczną i chemiczną:

- Ciepło adsorpcji jest małe w wypadku adsorpcji fizycznej, tego samego rzędu co ciepło odpowiedniej reakcji chemicznej dla chemisorpcji.
- Odwracalność procesu. Substancję zaadsorbowaną fizycznie można łatwo usunąć z powierzchni, chemisorbowaną natomiast usunąć jest bardzo trudno (np. wysoka temperatura).
- Grubość warstw adsorpcyjnych. W wypadku adsorpcji fizycznej mogą się tworzyć warstwy adsorpcyjne o grubości odpowiadającej kilku średnicom cząsteczek adsorbatu; w toku chemisorpcji powstają warstwy jednocząsteczkowe.

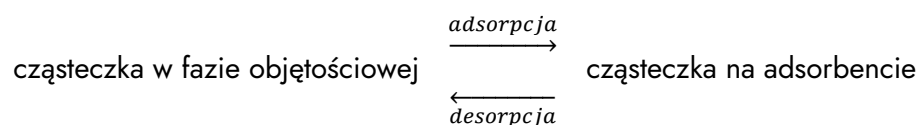
Adsorpcja fizyczna spowodowana jest działaniem przyciągających się sił międzycząsteczkowych. W większości przypadków podstawowy wkład w siły przyciągania wnoszą siły dyspersyjne. Cząsteczki dowolnego adsorbatu mają fluktuujące dipole i kwadrupole powodujące powstanie chwilowych odchyłeń w rozkładzie gęstości elektronowej od rozkładu średniego. Przy zbliżaniu się cząsteczek adsorbatu do atomów lub cząsteczek adsorbentu, ruch fluktuujących dipoli (kwadrupoli) nabiera charakteru systematycznego i ściśle uporządkowanego, warunkującego powstawanie przyciągania między nimi.

Siły dyspersyjne nie zależą od charakteru rozkładu gęstości elektronowej cząsteczek adsorbatu; ich wielkość jest w przybliżeniu stała dla adsorbentów o dowolnym charakterze chemicznym i dlatego oddziaływanie wywoływane przez nie ma charakter niespecyficzny. W wielu wypadkach siły dyspersyjne są wzmacniane przez siły elektrostatyczne - orientacyjne i indukcyjne.

Siły orientacyjne powstają przez oddziaływanie cząsteczek polarnych z powierzchnią zawierającą ładunki elektrostatyczne (jony, dipole), a siły indukcyjne są wywołane powstawaniem w cząsteczkach adsorbentu momentów dipolowych indukowanych przez adsorbent lub powstawaniem w adsorbencie momentów dipolowych indukowanych przez cząsteczki adsorbentu. Oddziaływanie wywołane przez siły elektrostatyczne zależy od natury chemicznej adsorbentu, a zatem jest specyficzne. W niektórych przypadkach oddziaływanie specyficzne może być spotęgowane przez powstawanie wiązania wodorowego.

Równowaga adsorpcyjna

Po zetknięciu się adsorbentu z powierzchnią adsorbentu ustala się równowaga zwana równowagą adsorpcyjną, którą można przedstawić w następujący sposób:



W stanie równowagi tyle samo cząsteczek w jednostce czasu ulegnie adsorpcji, ile ulegnie desorpcji. Desorpcja to przejście cząsteczek z powierzchni adsorbentu do fazy objętościowej.

Proces adsorpcji w stanie równowagi można zapisać w formie ogólnego równania:

$$f(a, p, T) = 0$$

lub

$$f(a, c, T) = 0$$

gdzie:

a - ilość substancji zaadsorbowanej, czyli ilość substancji w warstwie powierzchniowej 1 g adsorbentu [mol/g],

p - ciśnienie równowagowe gazu w fazie objętościowej,

c - stężenie (dla roztworów) adsorbentu w objętości roztworu (stężenie równowagowe).

Powyższe równania można zapisać w postaci:

$$a = f(p, T)$$

lub

$$a = f(c, T)$$

stąd, dla $T = \text{const}$, równowagę można przedstawić równaniem izotermy adsorpcji:

$$a = f(p)_T$$

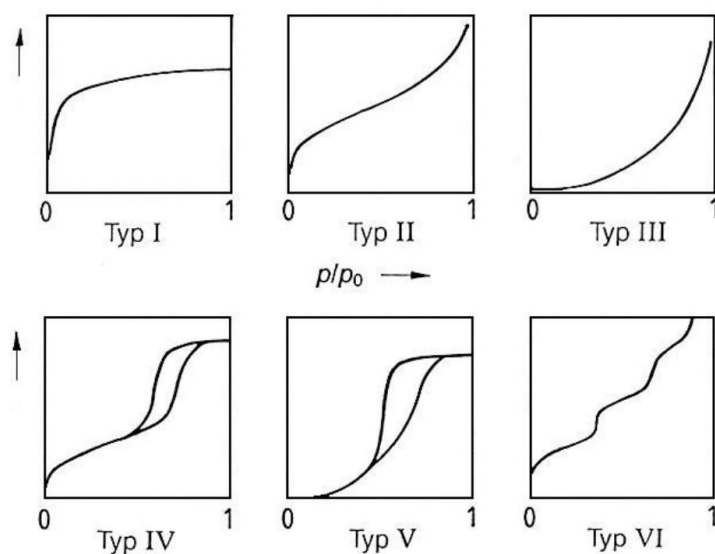
lub

$$a = f(c)_T$$

Dla $p = \text{const}$ i dla $c = \text{const}$ równowaga będzie opisana równaniem izobary adsorpcji, natomiast przy $a = \text{const}$, to będziemy mieli do czynienia z równaniem izostery adsorpcji:

Izotermy adsorpcji

Wyniki badań adsorpcji przedstawia się najczęściej za pomocą izoterm adsorpcji. Przebieg typowych izoterm adsorpcji gazu lub pary na stałym adsorbencie porowatym przedstawiono na Rysunku 1:

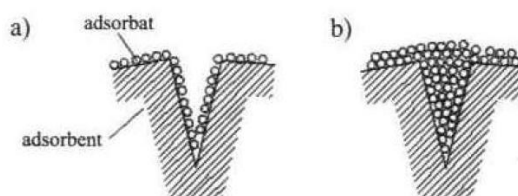


Rysunek 1. Klasyfikacja izoterm adsorpcji wg IUPAC.

Zmierzone izotermy można zakwalifikować do ogólnie przyjętej i obecnie stosowanej klasyfikacji wg IUPAC obejmującej VI typów izoterm adsorpcji:

- Typ I - charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych, nazywany izotermą Langmuira;
- Typ II - charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych (najczęściej spotykany);
- Typ III - charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych (bardzo rzadko występujący);
- Typ IV - charakterystyczny dla adsorbentów mezoporowatych (rozpowszechniony);
- Typ V - charakterystyczny dla adsorbentów mezoporowatych (rzadko występujący);
- Typ VI - adsorpcja wielowarstwowa na powierzchni jednorodnej.

Istotne znaczenie dla adsorpcji gazów na ciałach stałych ma tzw. kondensacja kapilarna przedstawiona na Rysunku 2.

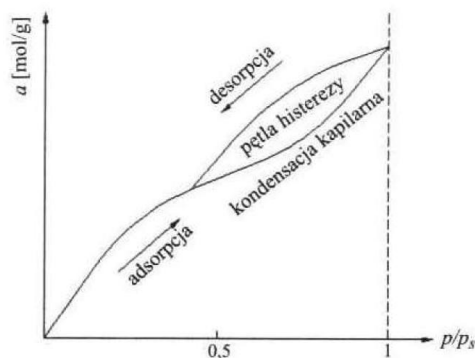


Rysunek 2. Adsorpcja (a) i kondensacja kapilarna (b).

Mechanizm tego zjawiska zbliżony jest do mechanizmu skraplania. Przyczyną jest fakt różnej prężności par nad krzywizną powierzchni adsorpcji. Nad cieczą o powierzchni wypukłej prężność pary nasyconej jest większa niż odpowiednia prężność pary nad powierzchnią płaską. Odwrotnie jest, gdy powierzchnia cieczy jest wklęsła. Wtedy prężność pary jest mniejsza niż nad powierzchnią płaską, a tym bardziej wypukłą. W zależności od charakteru porów przy obniżaniu ciśnienia adsorbentu jego desorpcja z porów może nastąpić przy niższym ciśnieniu niż kondensacja. Zjawisko to nazywane jest histerezą kapilarną (Rys. 3).

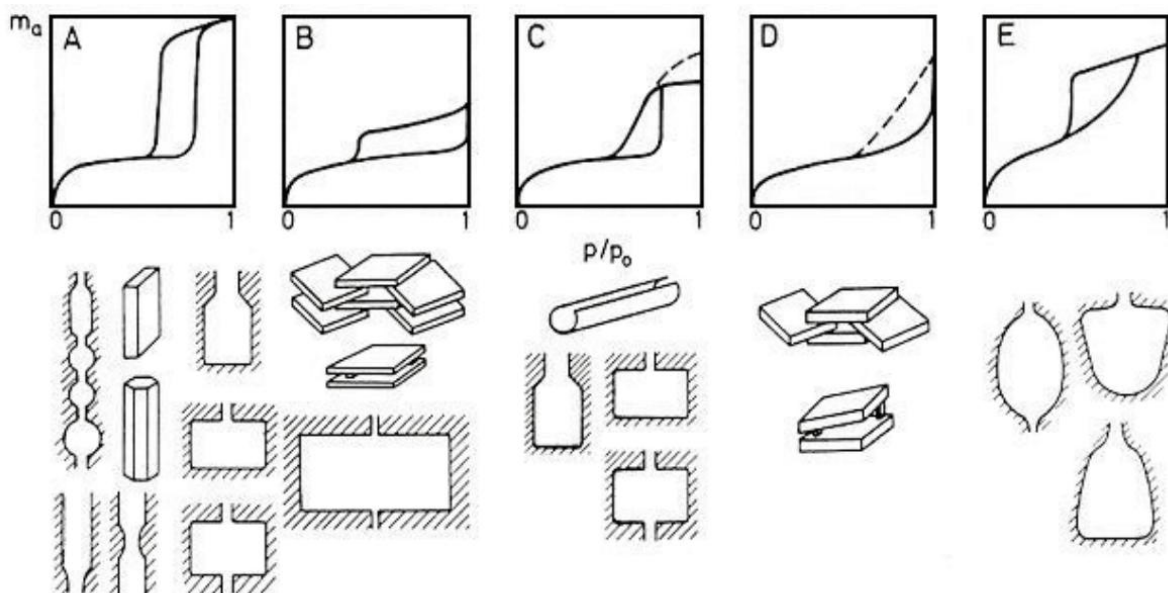
Obserwuje się go, gdy w procesie desorpcji kształt menisku adsorbentu jest inny niż przy adsorpcji. Początkowy odcinek izotermy odpowiada procesowi adsorpcji na powierzchni adsorbentu. Przy zwiększaniu ciśnienia równowagowego grubość warstwy adsorpcyjnej zwiększa się, osiągając wartość kilku średnic cząsteczek adsorbentu, w związku z czym izoterma zakrzywia się ku górze. Jeżeli adsorbent zawiera kapilary, następuje skroplenie się w nich adsorbentu, czyli kondensacja kapilarna. Po osiągnięciu ciśnienia względnego $p/p_s = 1$ (p_s - ciśnienie pary nasyconej

adsorbentu w temperaturze pomiaru) proces kondensacji kapilarnej ulega zakończeniu i rozpoczyna się kondensacja pary w ciecz. Zmniejszenie ciśnienia powoduje desorpcję. Nie zawsze desorpcja zachodzi po tej samej drodze, co adsorpcja.



Rysunek 3. Izoterma adsorpcji i desorpcji na stałym adsorbacie porowatym.

Kształty histerezy adsorpcji uzależnione są od charakteru porów obecnych w adsorbencie. Porównując kształty pętli histerezy badanych adsorbentów z wzorcowymi zaproponowanymi przez de Boera w 1958 roku można określić teksturę adsorbentów. Dla odpowiedniego typu pętli histerezy odpowiada poszczególny kształt porów przedstawiony na Rysunku 4.



Rysunek 4. Pętla histerezy izoterm adsorpcji i przypisywane im kształty porów.

Pętle histerezy:

- Typ A - charakterystyczny dla porów o kształcie cylindrycznym o różnej formie przekroju poprzecznego (okrągły, trójkątny, wielokątny), ale o zbliżonym promieniu;
- Typ B - charakterystyczny dla porów o kształcie butelkowym (wąskie wejście do szerokiego wnętrza); również dla porów powstałych między dwoma płaszczyznami o różnym wzajemnym nachyleniu;
- Typ C, D - rzadziej spotykane, pochodne odpowiednio typów A i B; Typ C- kształt porów stożkowy; Typ D - kształt porów powstałych z dwóch nierównoległych płaszczyzn;
- Typ E - kształt porów sferyczny z licznymi przewężeniami i otwartymi końcami oraz różne formy „kałamarza”. Typ E jest najczęściej spotykany

Do opisu izoterm adsorpcji stosowane są liczne równania, które dają dobrą zgodność z doświadczeniem, szczególnie w zakresie niskich i średnich ciśnień czy stężeń względnych.

Izoterma adsorpcji Freundlicha

Jest to równanie empiryczne. które można przedstawić w postaci:

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

Lub

$$a = k \cdot c^{1/n}$$

gdzie:

- a - ilość zaadsorbowana [mol/g],
- p, c - ciśnienie lub stężenie równowagowe,
- k, n - stałe

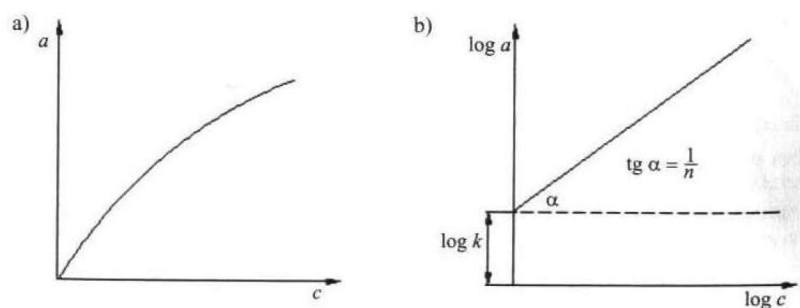
Wartości $1/n$ zmieniają się w granicach 0,2 do 0,9 i zwiększają się wraz ze wzrostem temperatury, natomiast k zmienia się w szerokich granicach w zależności od rodzaju adsorbentu i adsorbentu.

Równanie Freundlicha w liniowej formie przybiera następującą postać:

$$\log a = \frac{1}{n} \log c + \log k$$

Jeżeli dane doświadczalne spełniają równanie Freundlicha, graficznym obrazem zależności $\log a = f(\log c)$ jest linia prosta. Na tej podstawie możemy wyznaczyć wartości stałych k i n .

Na Rysunku 5 przedstawiono izotermę Freundlicha w formie podstawowej i liniowej.



Rysunek 5. Izoterma Freundlicha (a) i jej postać liniowa (b)

Izoterma adsorpcji Langmuira

Równanie izotermy adsorpcji Langmuira wyprowadzone zostało przy następujących założeniach:

- na powierzchni adsorbentu istnieją centra adsorpcji, których ilość jest proporcjonalna do wielkości powierzchni;
- na każdym z tych centrów (miejsz aktywnych) zaadsorbować się może jedna cząsteczka adsorbentu;
- wiązanie z adsorbentem może być fizyczne lub chemiczne jednak musi być dostatecznie silne, aby cząsteczki nie przemieszczały się po powierzchni (adsorpcja zlokalizowana);
- nie uwzględnia się oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbentu;

- na powierzchni powstaje zatem jednocząsteczkowa (monomolekularna) warstwa adsorpcyjna;
- pomiędzy adsorbentem a otoczeniem ustala się stan równowagi charakteryzujący się tym, że w jednostce czasu tyle samo cząsteczek „siada” na powierzchni adsorbentu (adsorbuje się), ile z niej „paruje” (desorbuje).

Równowagę adsorpcyjną można przedstawić następująco:

cząsteczka adsorbentu + wolne miejsce aktywne \Leftrightarrow zlokalizowany kompleks

Stała równowagi tego procesu dla adsorpcji z fazy gazowej będzie się przedstawiać następująco:

$$k = \frac{a^s}{pa_0^s}$$

gdzie:

- a_0^s - stężenie wolnych miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu;
- a^s - stężenie zajętych miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu;
- p - ciśnienie równowagowe (proporcjonalne do stężenia cząsteczek adsorbentu w fazie gazowej)

Ponieważ:

$$a^s + a_0^s = a_m^s$$

gdzie a_m^s - stężenie wszystkich miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu, można zapisać:

$$a^s = \frac{a_m^s kp}{1 + kp}$$

W tym wypadku a_s , jest równoważne ilości substancji zaadsorbowanej a , natomiast a_m^s odpowiada granicznej maksymalnej ilości adsorbentu a_m , która może się zaadsorbować w warstwie o grubości jednej cząsteczki na powierzchni danego adsorbentu.

Równanie izotermy adsorpcji Langmuira możemy więc zapisać w postaci:

$$a^s = \frac{a_m kp}{1 + kp}$$

lub w odniesieniu do adsorpcji w roztworze:

$$a^s = \frac{a_m kc}{1 + kc}$$

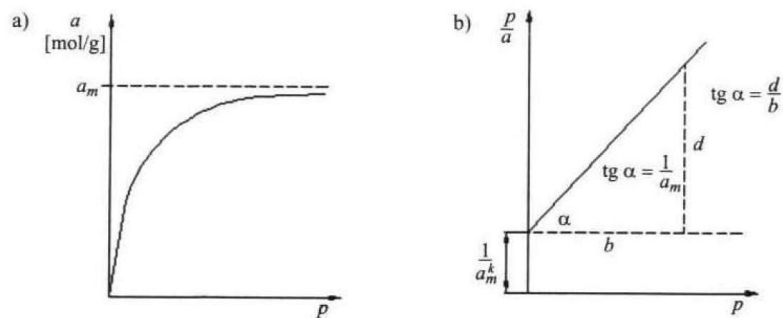
gdzie: c - stężenie równowagowe adsorbentu

Równanie izoterm adsorpcji Langmuira można przedstawić w postaci równania prostej:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m} p + \frac{1}{a_m k}$$

Z liniowej formy równania Langmuira można wyliczyć stałe k i a_m .

Izotermę Langmuira oraz jej liniową postać przedstawiono na Rysunku 6.



Rysunek 6. Izoterma Langmuira (a) i jej postać liniowa (b).

Wielkość a_m , tj. ilość adsorbentu [mol/g] pokrywającego powierzchnię adsorbentu warstwą jednocząsteczkową, nazywamy pojemnością monowarstwy. Wielkość ta pozwala oznaczyć powierzchnię właściwą adsorbentu S , jeżeli znamy powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę w monowarstwie, czyli tzw. powierzchnię „siadania” ω_m :

$$S = a_m N_A \omega_m$$