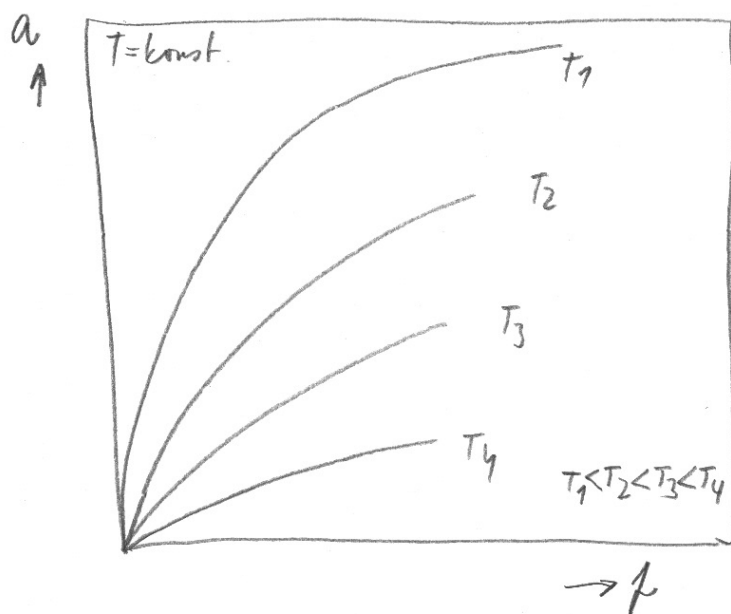


Rovnováhy na fázovém rozhraní - adsorpce

Základní definice heterogenní soustavy popisuje fázové rozhraní jako bezrozměrnou oblast mezi dvěma fázemi, kde se vlastnosti jedné fáze mění skokem na vlastnosti fáze druhé. Reálně ovšem fázové rozhraní má určitou, i když velmi malou tloušťku (na úrovni několika molekulárních vrstev), kde ke změně vlastností jedné fáze na vlastnosti fáze druhé dochází kontinuálně a ne skokem. Na tomto fázovém rozhraní pak může docházet k hromadění některé ze složek stýkajících se fází, takže výsledná koncentrace této látky bude ve fázovém rozhraní vyšší než v objemu stýkajících se fází. Tento jev se nazývá adsorpce a dochází k němu na rozhraní kondenzovaných fází resp. na rozhraní kondenzovaná fáze-plyn. Pro chemickou praxi je velmi důležitý případ rozhraní tuhá fáze-plyn, resp. tuhá fáze-roztok, který hraje zásadní roli v heterogenní katalýze. Další část textu bude věnovaná situaci adsorpce na rozhraní tuhá látka-plyn, přičemž výsledné vztahy jsou snadno aplikovatelné i na rozhraní tuhá látka-roztok, postačí jen nahradit tlak adsorbující se plynné složky koncentrací látky, adsorbující se z roztoku.

Tuhá látka, na niž dochází k adsorpci, se nazývá adsorbent (zjednodušeně sorbent) a látka, která se adsorbuje, se nazývá adsorbát. Adsorpci nesmíme zaměňovat s absorpcí, která sice také znamená hromadění látky (nebo záření), ale uvnitř (v objemu) dané fáze a ne pouze na fázovém rozhraní. Adsorbuje se tak například sirovodík na povrchu aktivního uhlí, ale absorbuje se oxid uhličitý v roztoku hydroxidu vápenatého.

Již zmíněné aktivní uhlí je jeden z nejrozšířenějších adsorbentů v praxi, včetně průmyslové praxe. Adsorpci plynů na aktivním uhlí si můžeme zjednodušeně představit jako kondenzaci plynu na povrchu tuhé fáze za vytvoření velmi tenké vrstvy kapaliny, pokrývající tento povrch. Tato představa napovídá, že pokud budeme chtít adsorbovanou látku z povrchu adsorbentu odstranit, stačí celý systém dostatečně zahřát, aby došlo k „odpaření“ vrstvičky adsorbátu z povrchu adsorbentu. Skutečně, teplota je důležitým faktorem pro uplatnění adsorpce. Při snižování teploty adsorpce roste, při jejím zvyšování naopak adsorpce klesá. Kvantitativně můžeme stupeň adsorpce dané látky na povrchu daného adsorbentu vyjádřit několika způsoby, nejčastěji se ale adsorpce kvantifikuje v podobě tzv. adsorpční izoterm, tedy závislosti naadsorbovaného množství na tlaku (či koncentraci) adsorbátu při konstantní teplotě. Adsorpční izotermu můžeme zobrazit jak graficky, tak i vyjádřit v podobě matematického modelu. Pro adsorpci nějakého plynu (např. dusíku) na povrchu aktivního uhlí jsou adsorpční izoterm pro různé teploty zobrazeny graficky na Obr. 1.



Obr. 1: Adsorpční izotermy dusíku na aktivním uhlí pro různé teploty.

Podle povahy sil, které drží molekulu adsorbátu na povrchu adsorbentu, rozlišujeme dva základní typy adsorpce – fyzikální a chemickou.

Fyzikální adsorpce je zprostředkována slabými (několik jednotek až desítek kJ na mol adsorbované látky) a nescifickými interakcemi typu van der Waalsových interakcí. Fyzikální adsorpce díky dosahu těchto sil může probíhat do více vrstev a adsorbované molekuly lze snadno odstranit zahřátím. Fyzikální adsorpce je tak prakticky dokonale reverzibilní. Typickým případem je již zmíněná adsorpce dusíku na povrchu aktivního uhlí.

Chemická adsorpce (chemisorpce) je naopak zprostředkována silnými (na úrovni chemické vazby, tedy řádu stovek kJ na mol adsorbované látky) a specifickými interakcemi. Obvykle jsou molekuly adsorbátu zachyceny jen na určitých místech povrchu adsorbentu (aktivní místa) a tvoří tak na povrchu monomolekulární pevně vázanou vrstvu. Desorpce adsorbovaných molekul z povrchu adsorbentu je proveditelná jen za velmi vysokých teplot a reverzibilita adsorpce je tak v tomto případě problematická. Typickým případem chemisorpce je adsorpce vodíku na povrchu platinových kovů.

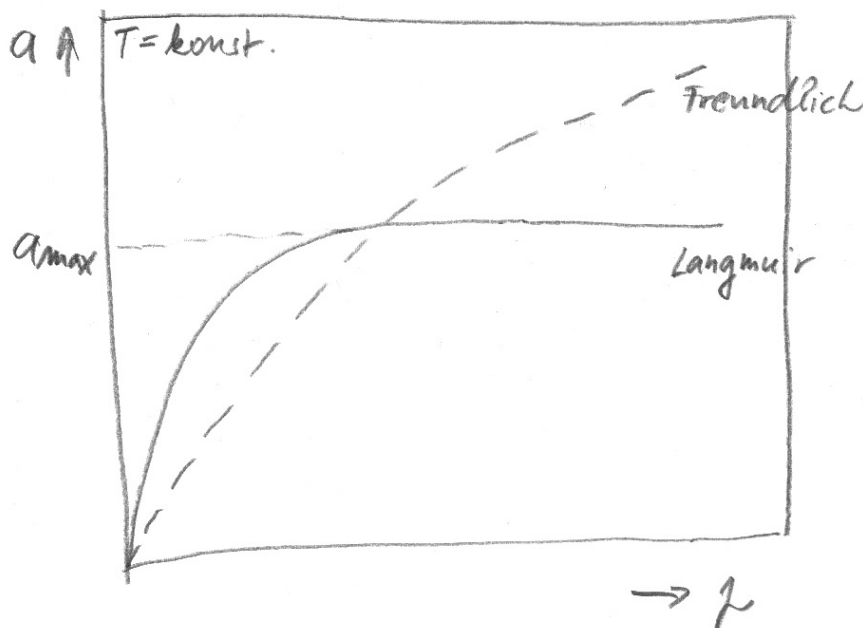
Matematické modely adsorpčních izoterem

První matematické modely adsorpčních izoterem byly ryze empirické a byly založené na nalezení rovnice, která nejlépe vystihuje reálný průběh adsorpce dané látky na daném

adsorbentu. Jeden z nejznámějších tvarů takové adsorpční izotermy je Freundlichova adsorpční izoterma ve tvaru:

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

kde a je naadsorbované množství látky (nejčastěji vztažené na jednotku hmotnosti adsorbentu), p je tlak adsorbujícího se plynu a k a n jsou empirické koeficienty charakteristické pro daný systém adsorbent-adsorbát. Tento model je obecně použitelný pro jednovrstvou i vícevrstvou adsorpci (viz Obr. 2).



Obr. 2: Srovnání Freundlichova a Langmuirova modelu adsorpční izotermy.

Jednoduchý model jednovrstvé adsorpce vypracoval Langmuir, který vyšel z představy, že molekula adsorbátu se adsorbuje jen na specifickém místě na povrchu adsorbentu (aktivní místo), přičemž těchto aktivních míst pro adsorpci je na povrchu konečné množství. Adsorpce tak dosahuje určité maximální (limitní) hodnoty a dále neroste. Na základě rovnováhy mezi rychlostí adsorpce a desorpce lze jednoduše odvodit rovnici pro Langmuirovu adsorpční izotermu:

$$v_{\text{ads}} = v_{\text{des}}$$

$$k_{\text{ads}} \cdot p \cdot (1 - \Theta) = k_{\text{des}} \cdot \Theta \quad (2)$$

kde k_{ads} je rychlostní konstanta adsorpce a k_{des} je rychlostní konstanta desorpce, p je tlak adsorbujícího se plynu a Θ je relativní počet aktivních míst na povrchu obsazených adsorpcí.

Po úpravě rovnice (2) lze získat rovnici Langmuirovy adsorpční izotermy ve tvaru

$$\Theta = \frac{\kappa \cdot p}{1 + \kappa \cdot p} \quad (3)$$

kde $\kappa = k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$ je tzv. adsorpční (empirický) koeficient, který je nutno nalézt z experimentu.

Langmuirova adsorpční izoterma se rovněž uvádí ve tvaru

$$a = a_{\text{max}} \frac{\kappa \cdot p}{1 + \kappa \cdot p} \quad (4)$$

kde a je naadsorbované množství látky a a_{max} je maximální naadsorbované množství látky (opět empirická konstanta získatelná experimentálně pro danou soustavu adsorbent-adsorbát).

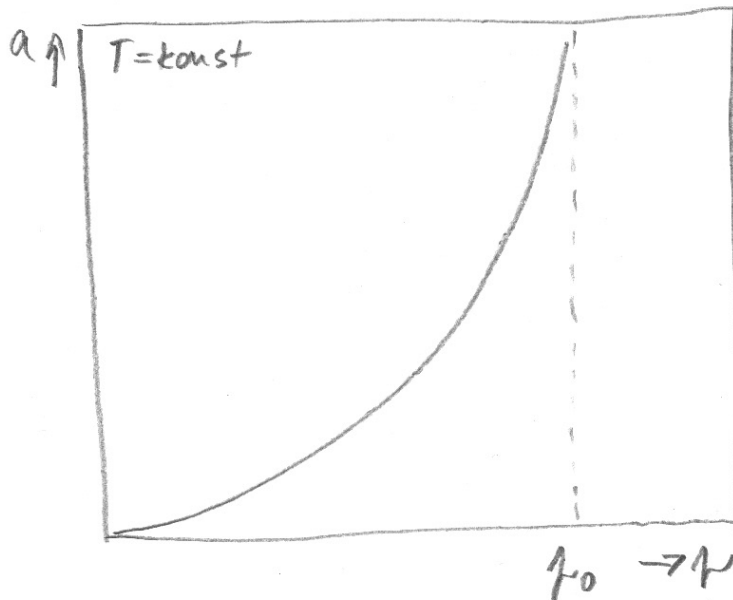
I když Langmuir vyšel při odvození své adsorpční izotermy z konkrétní představy, výsledná rovnice je semiempirická, protože parametry rovnice jsou získatelné pouze experimentálně. Model Langmuirovy adsorpční izotermy velmi dobře vystihuje průběh chemisorpce.

Porovnání průběhu Freundlichovy a Langmuirovy adsorpční izotermy na Obr. 2 ukazuje jejich rozdílný průběh zejména při vyšších tlacích.

Mimo uvedené modely adsorpčních izoterem byla vytvořena celá řada dalších modelů, ovšem zásadní význam získal model vícevrstvé adsorpce BET (podle autorů Brunnauer, Emmet a Teller), který je základním modelem pro popis fyzikální adsorpce:

$$\frac{a}{a_{\text{max}}} = \frac{C \cdot p}{(p_0 - p) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (5)$$

kde C a p_0 jsou empirické koeficienty pro danou soustavu adsorbent-adsorbát. Podle typu interakce mezi molekulou adsorbátu a povrchem adsorbentu nabývá BET izoterma více možných průběhů, nejjednodušší případ je uveden na Obr. 3.



Obr. 3: Nejjednodušší případ izotermy BET – tzv. slabá BET, kdy adsorpce do všech vrstev probíhá paralelně (neliší se síla adsorpce molekul v různých vrstvách).