



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

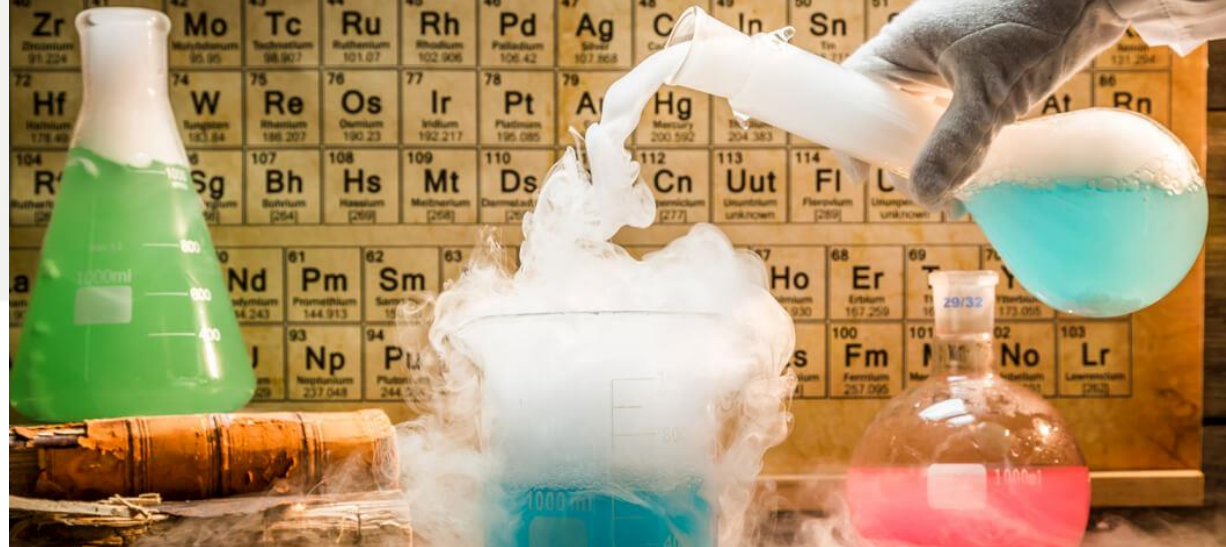
Kinetyka, termodynamika, adsorpcja

Reakcja

szybka

wolna





Kinetyka zajmuje się badaniami szybkości przebiegu reakcji chemicznych. Znajomość szybkości reakcji w określonych warunkach fizycznych ma podstawowe znaczenie zarówno teoretyczne jak i praktyczne.

teoretyczne – pozwala na wyciągnięcie wniosków dotyczących mechanizmu reakcji.

praktyczne – określa przebieg danej reakcji w warunkach laboratoryjnych lub przemysłowych.

Szybkość reakcji

Szybkość reakcji chemicznej jest definiowana jako zmiana stężenia w czasie:

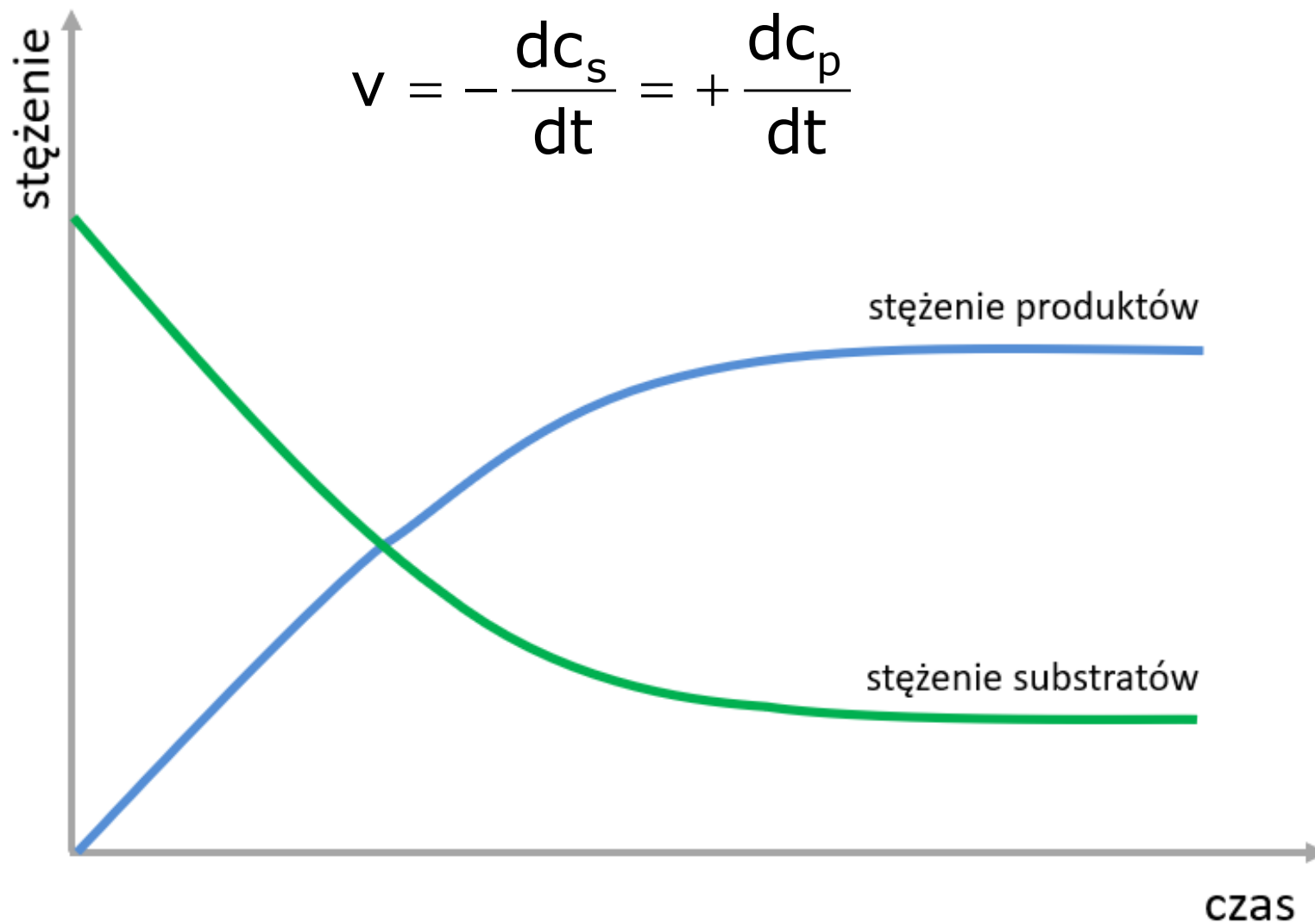
$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

v - szybkość reakcji,

ν_i - współczynnik stechiometryczny reagentu „i”,

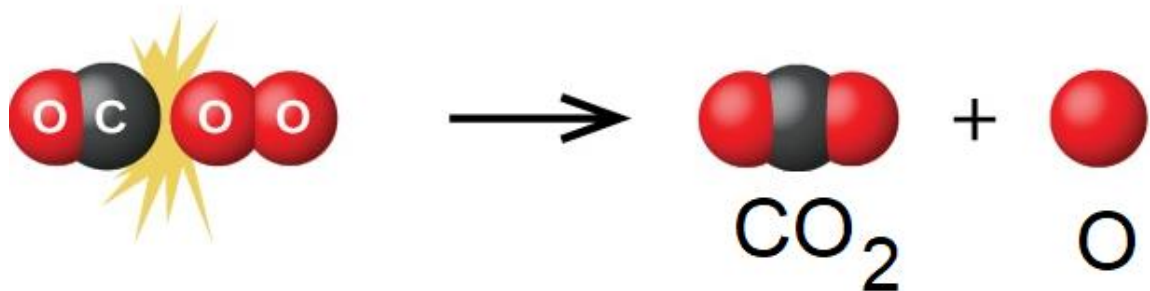
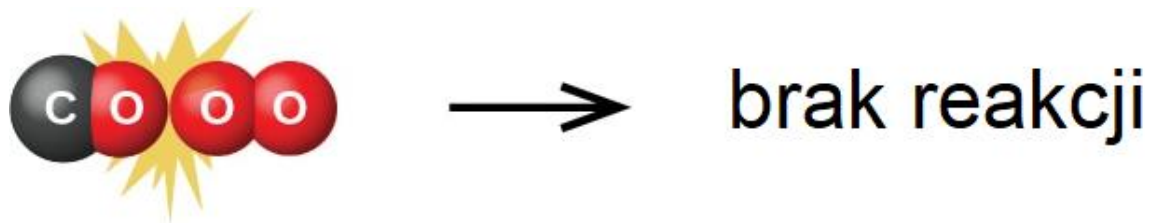
c_i - stężenie reagentu „i”,

t - czas.

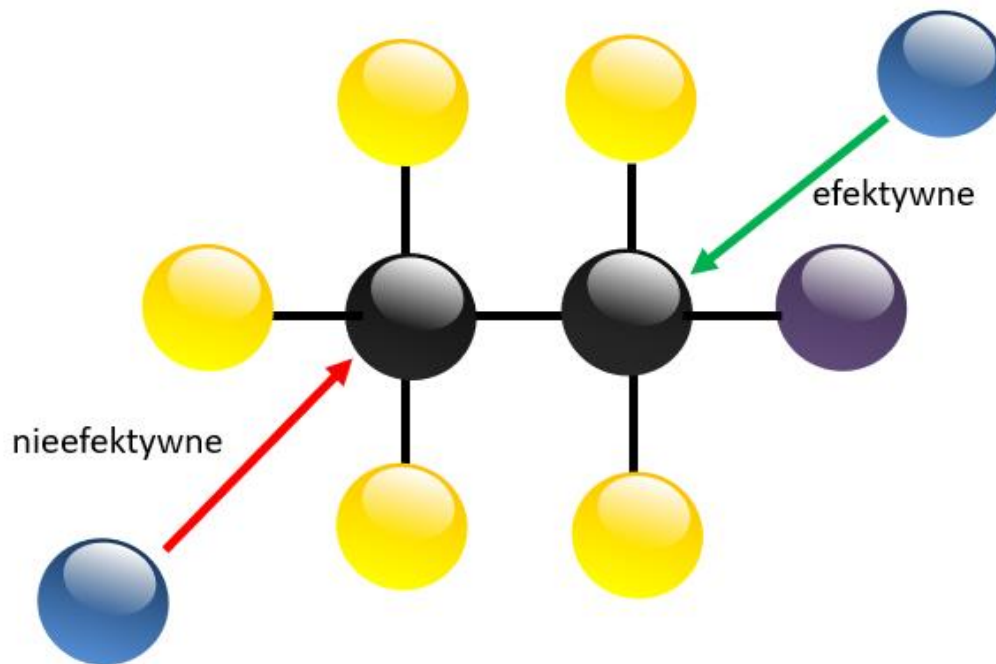
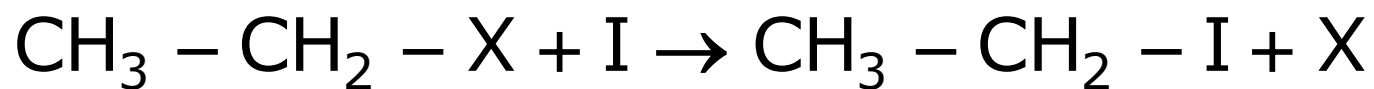


Teoria zderzeń

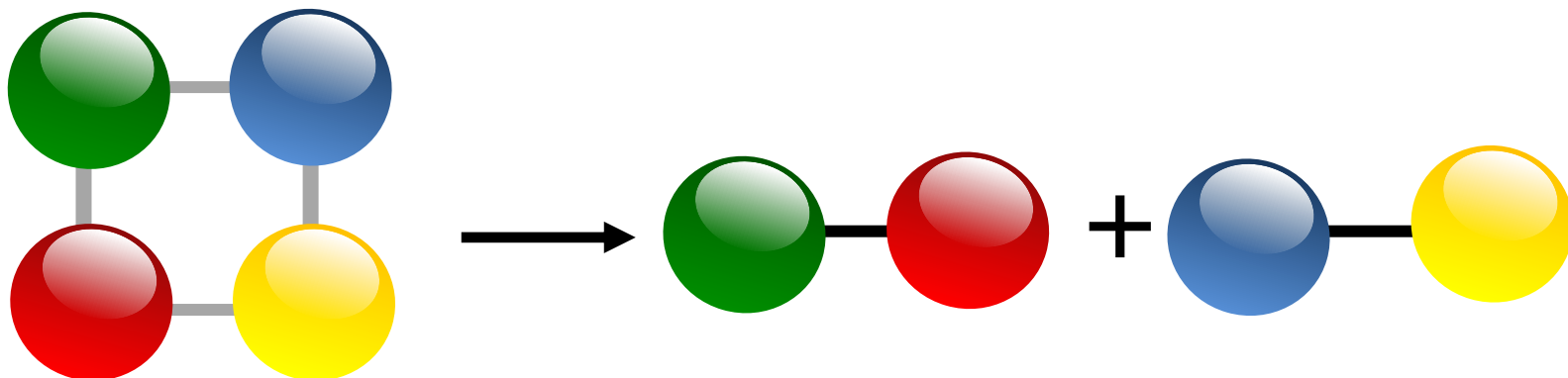
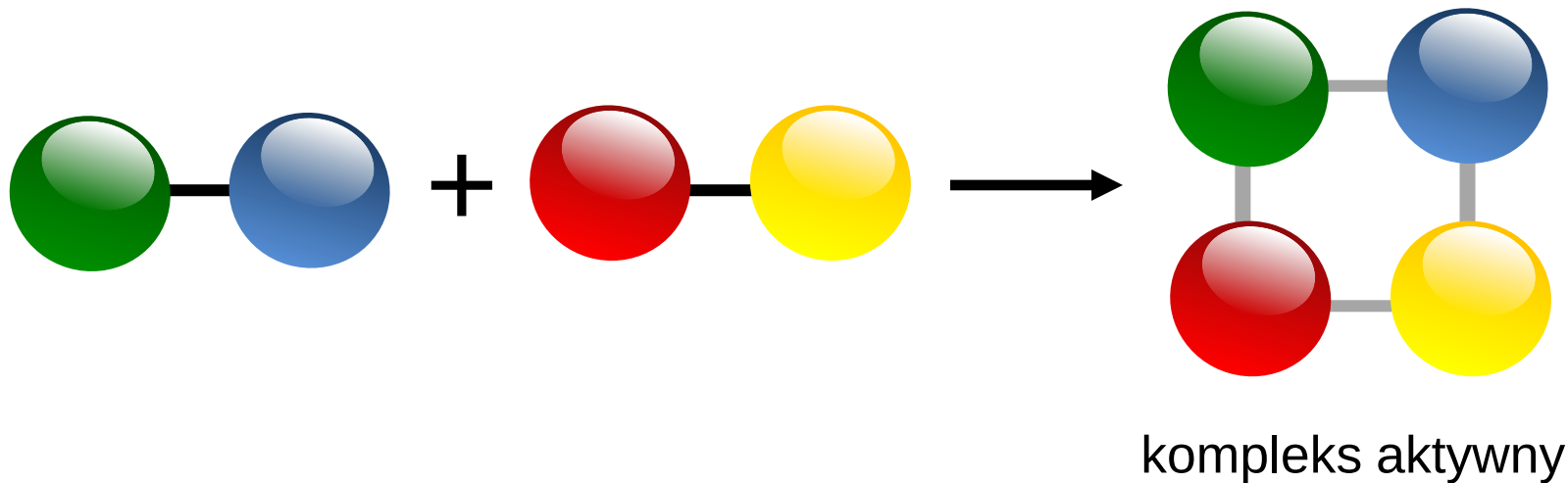
Aby zaszła reakcja chemiczna cząsteczki substratów muszą się zderzyć. Zderzenia muszą być efektywne, tj. cząsteczki muszą mieć wystarczającą energię i muszą być odpowiednio zorientowane względem siebie.



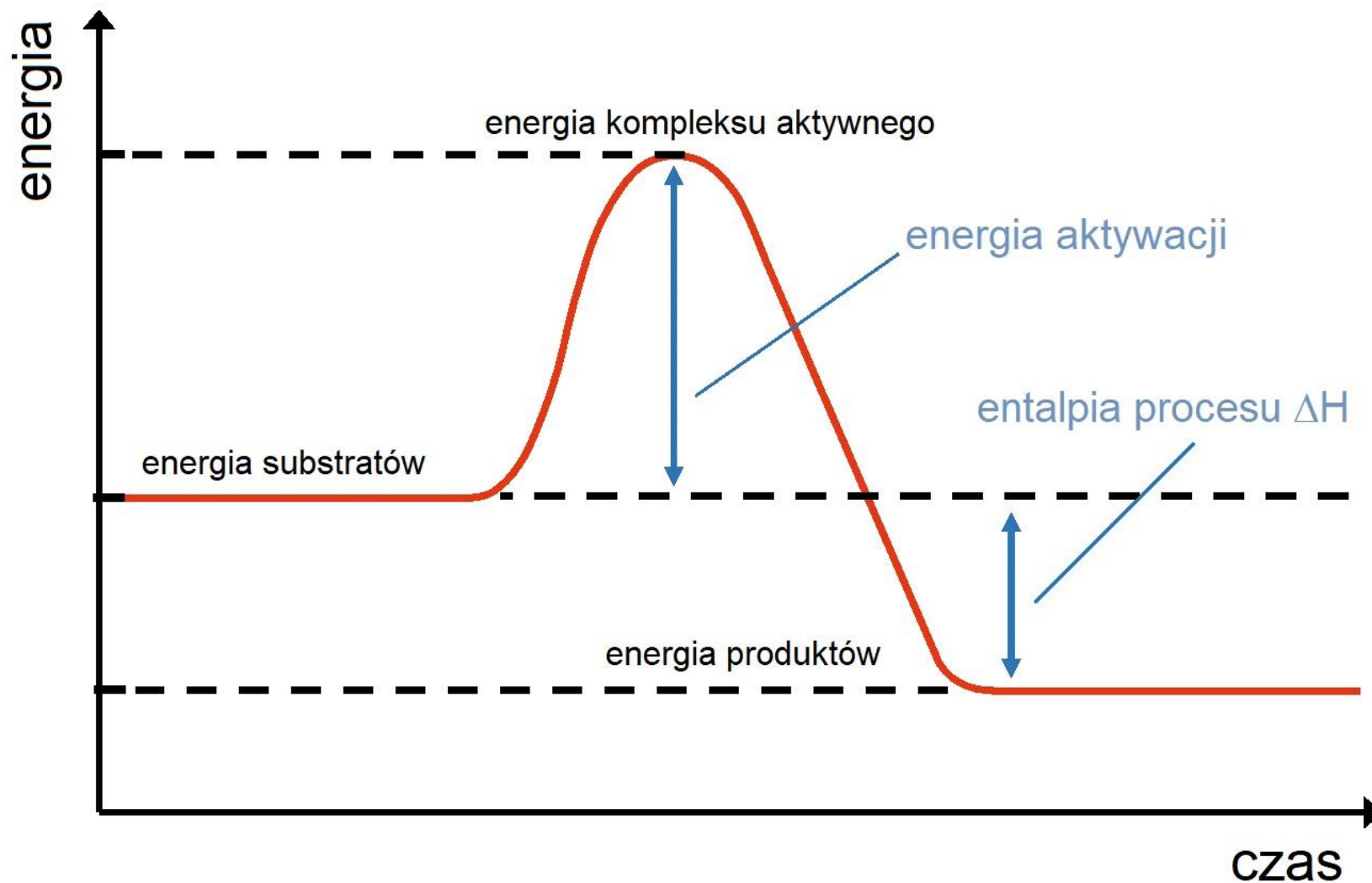
Orientacja cząsteczek



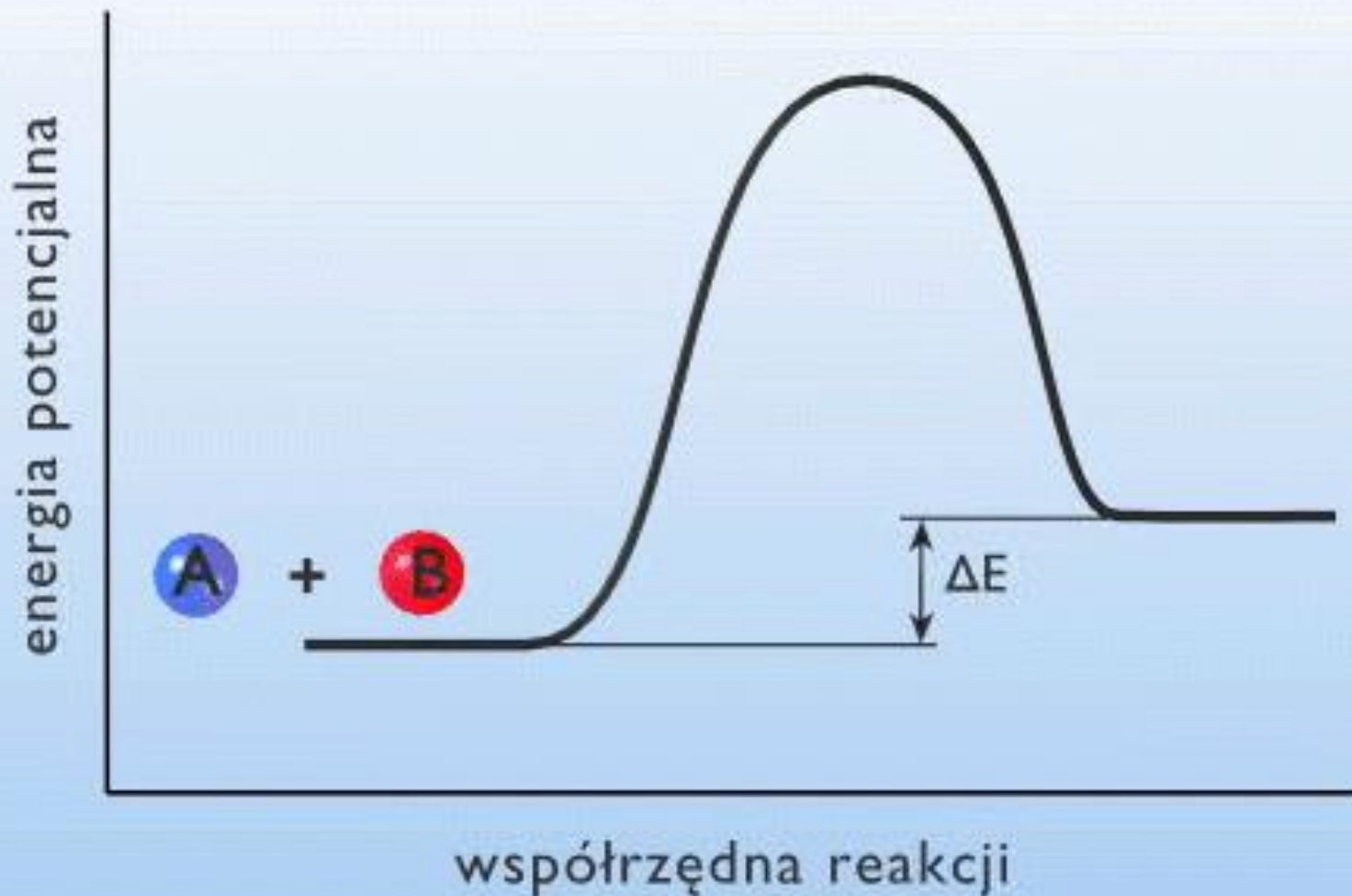
Teoria kompleksu aktywnego



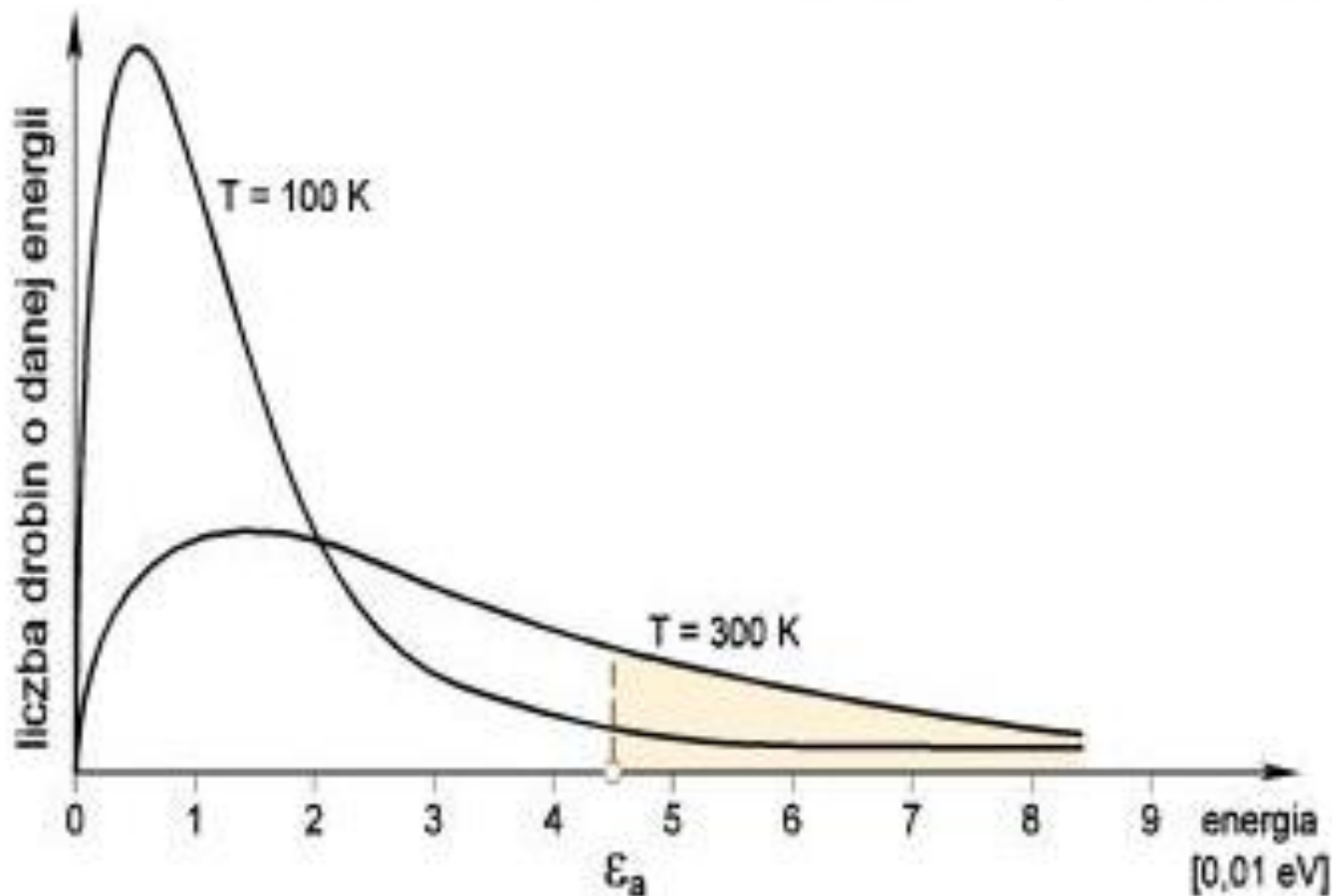
Energia aktywacji



Reakcja endoenergetyczna



Rozkład prawdopodobieństwa istnienia cząstek o różnej energii, ε_A - energia aktywacji.



Wpływ temperatury

Każdy współczynnik szybkości reakcji jest związany z temperaturą zależności Arrheniusa:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

k - stała szybkości reakcji,

A - stała, charakterystyczna dla reakcji,

E_A - energia aktywacji,

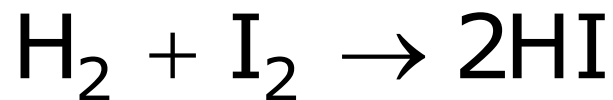
R - stała gazowa,

T - temperatura.

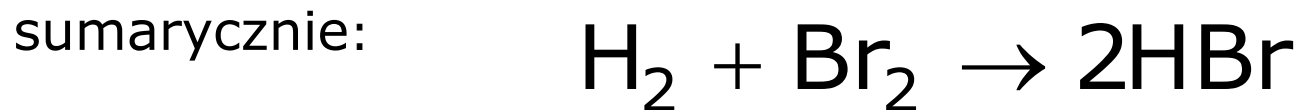
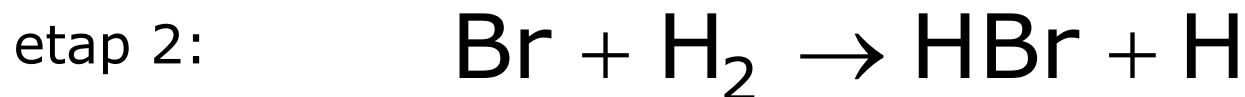
Mechanizm reakcji chemicznych

Reakcje chemiczne bardzo rzadko są procesami jednoetapowymi. Zazwyczaj są to procesy wieloetapowe.

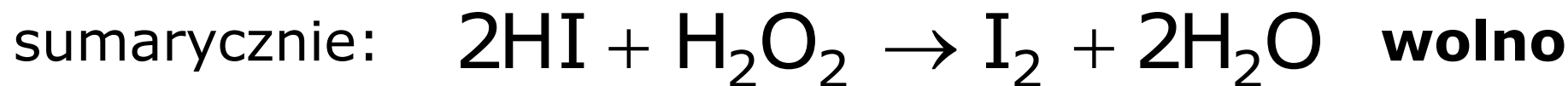
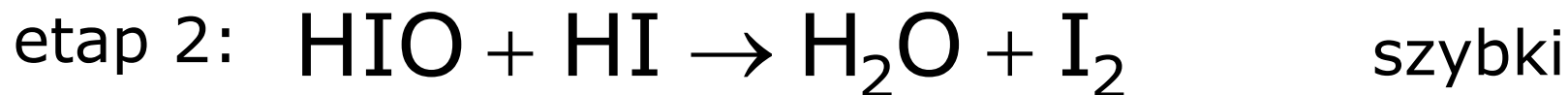
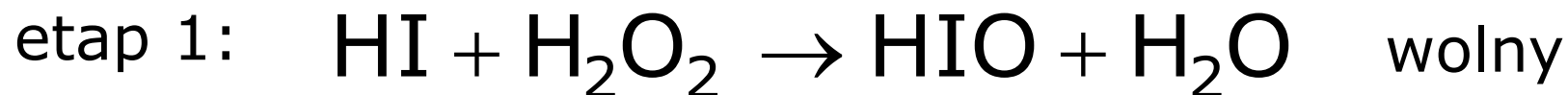
Przykład reakcji jednoetapowej:



Przykład reakcji wieloetapowej:

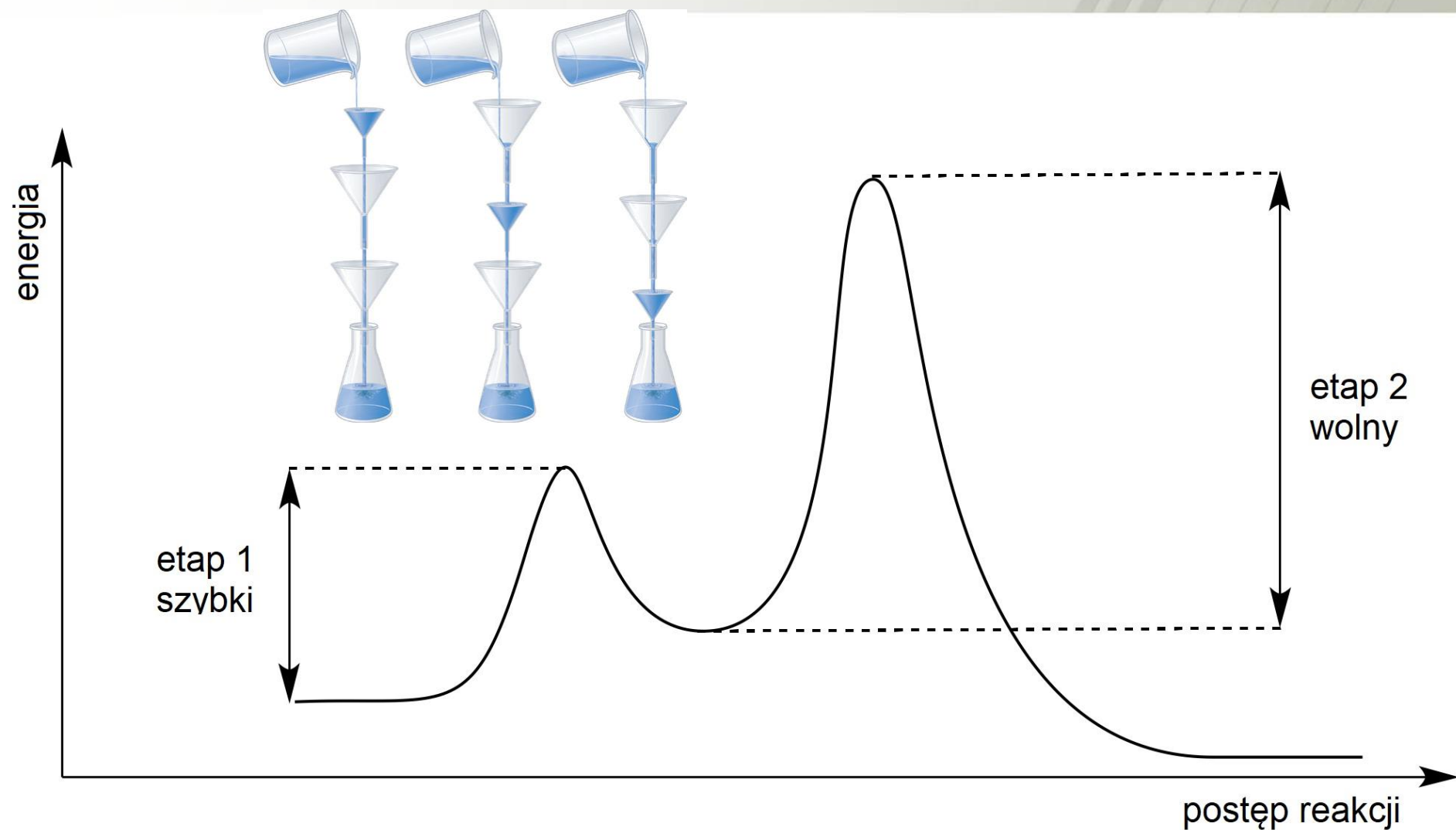


Etap determinujący szybkość reakcji



**Całkowita szybkość reakcji zależy od etapu
najwolniejszego**

Etap determinujący szybkość reakcji



Jak zwiększyć szybkość reakcji?

- wzrost stężenia substratów



Jak zwiększyć szybkość reakcji?

- wzrost ciśnienia reagentów gazowych



Jak zwiększyć szybkość reakcji?

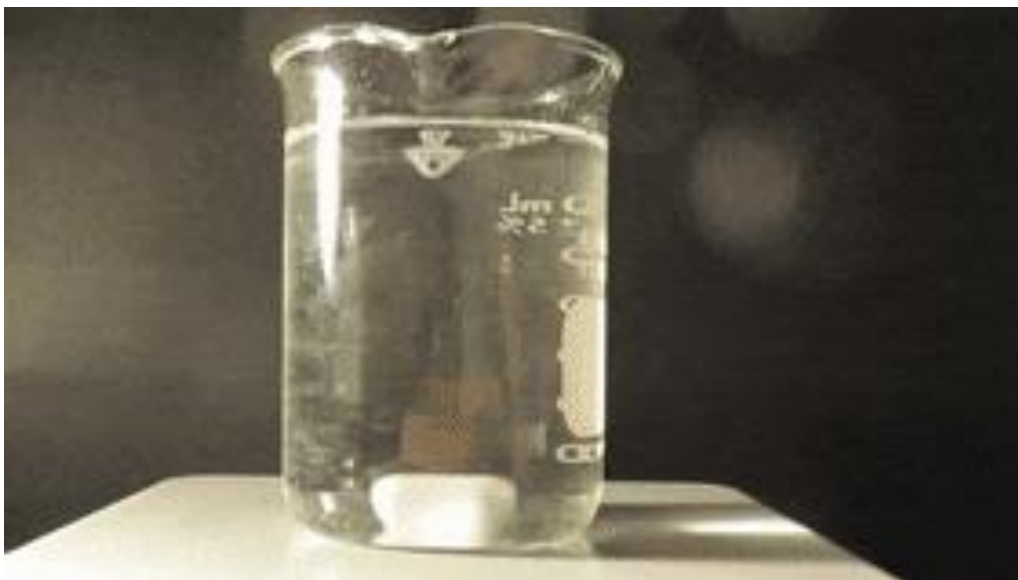
- wzrost temperatury

podczas podgrzewania o każde 10 °C szybkość większości reakcji zwiększa się w przybliżeniu trzykrotnie



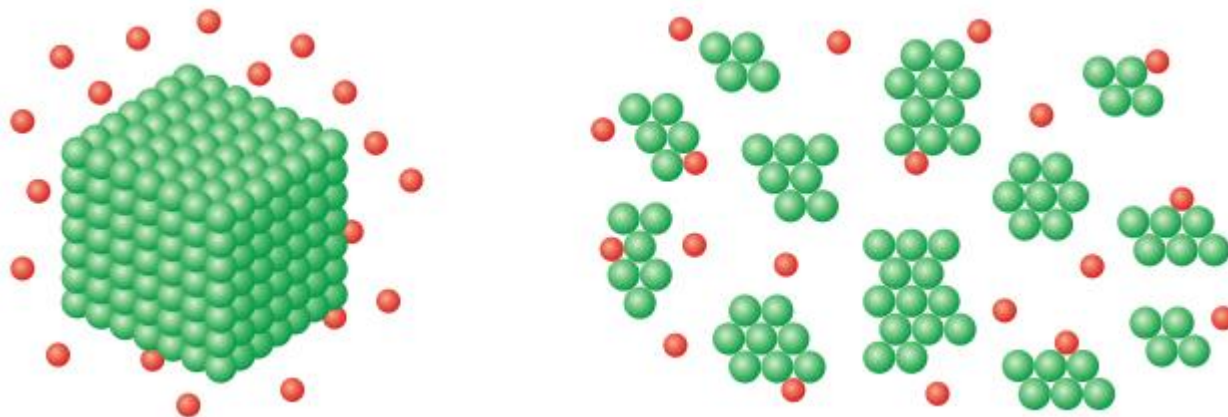
Jak zwiększyć szybkość reakcji?

- mieszanie



Jak zwiększyć szybkość reakcji?

- rozdrobnienie substratów



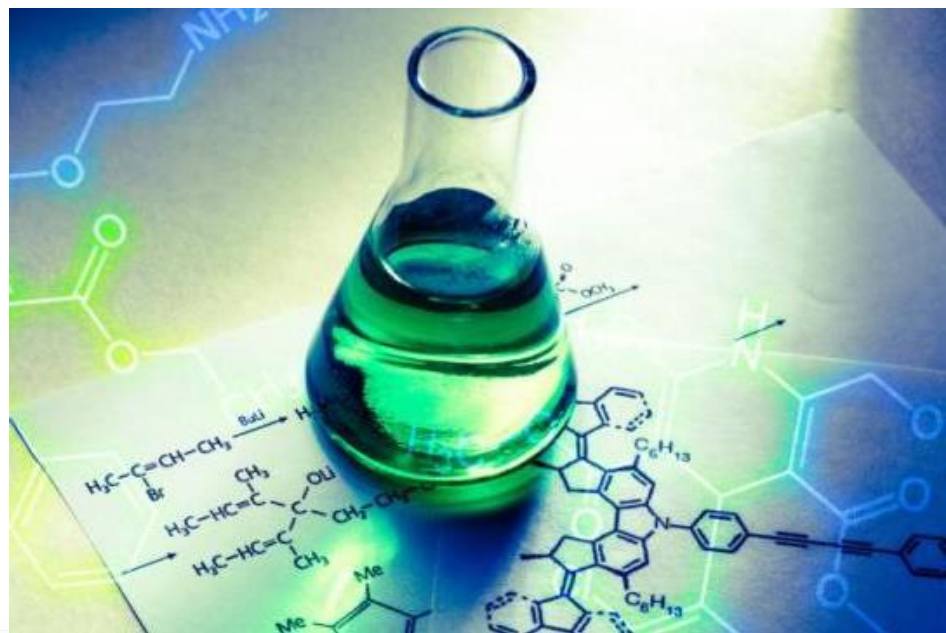
Jak zwiększyć szybkość reakcji?

- dodatek katalizatora

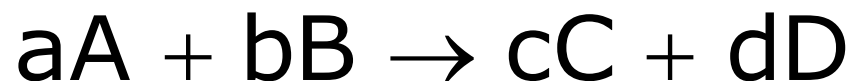


Czynniki wpływające na szybkość reakcji:

- wzrost stężenia substratów,
- wzrost ciśnienia reagentów gazowych,
- wzrost temperatury,
- mieszanie,
- rozdrobnienie,
- dodatek katalizatora.



Równanie kinetyczne reakcji



Równanie kinetyczne jest matematycznym zapisem wiążącym szybkość reakcji ze stężeniami reagentów.

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b$$

k - stała szybkości reakcji,

c_A, c_B - stężenia substratów A i B,

a, b - zazwyczaj współczynniki stechiometryczne z reakcji,

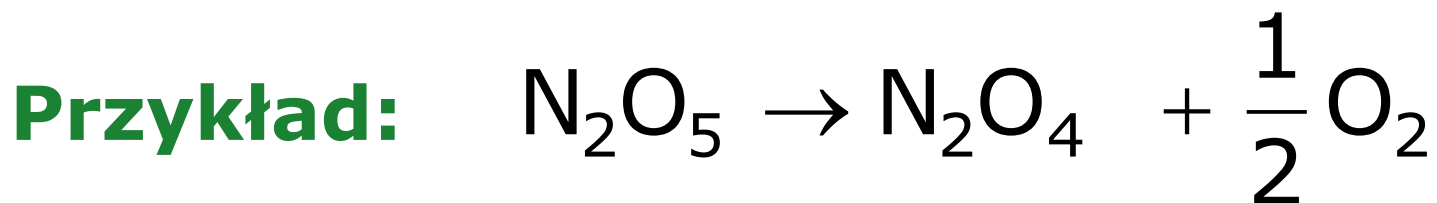
$a + b$ = rząd reakcji.

Reakcja I rzędu



$$v = k \cdot c_A$$

Wykładnik potęgi stężenia = 1



$$v = k \cdot c_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

Reakcja II rzędu



$$v = k \cdot c_A \cdot c_B$$

suma wykładników potęg: $1+1=2$

Przykład:



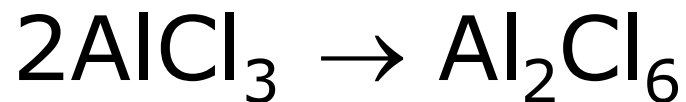
$$v = k \cdot c_{\text{Zn}} \cdot c_{\text{S}}$$

Reakcja II rzędu



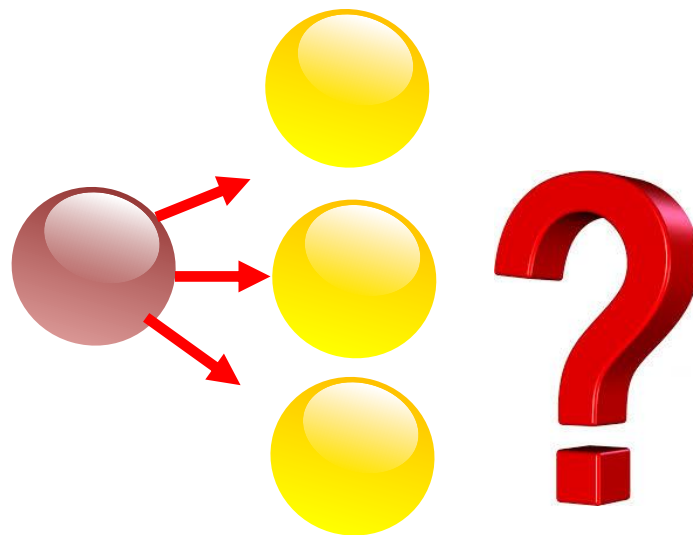
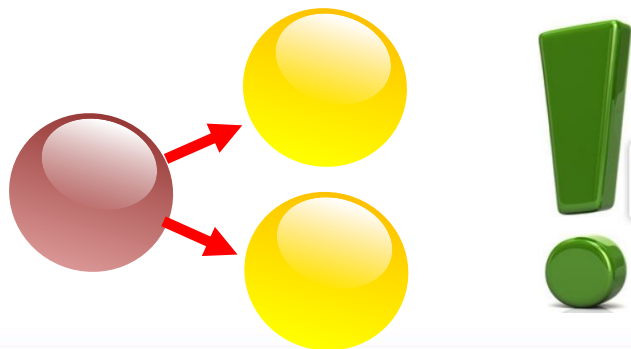
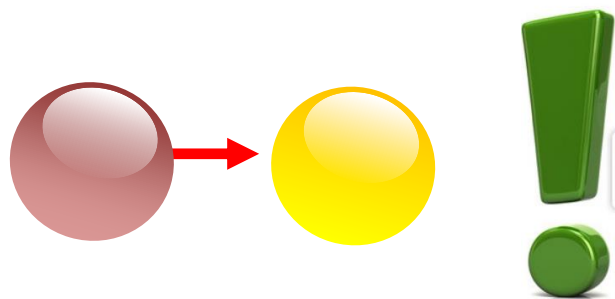
$$v = k \cdot c_A^2$$

Przykład:



$$v = k \cdot c_{Al}^2$$

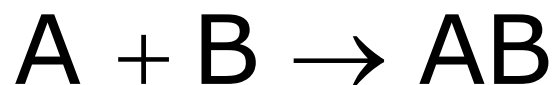
Rząd reakcji zazwyczaj nie jest większy od 3, ponieważ prawdopodobieństwo zderzenia więcej niż trzech cząstek jest bardzo małe.



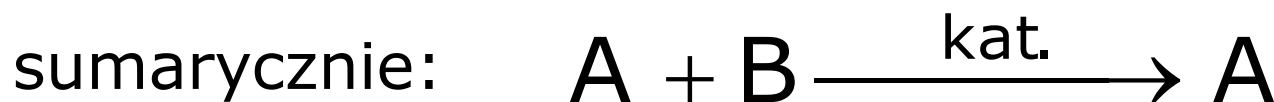
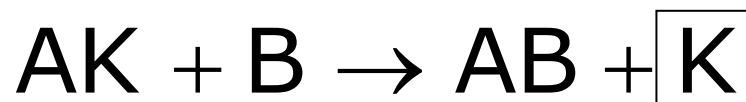
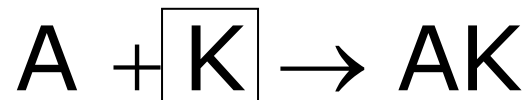
Rząd reakcji podsumowanie

rząd reakcji	równanie ogólne	równanie kinetyczne	przykład
1	$A \rightarrow \text{produkty}$	$v = k \cdot c_A$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$
2	$2A \rightarrow \text{produkt}$	$v = k \cdot c_A^2$	$2\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_6$
2	$A + B \rightarrow \text{produkty}$	$v = k \cdot c_A \cdot c_B$	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$

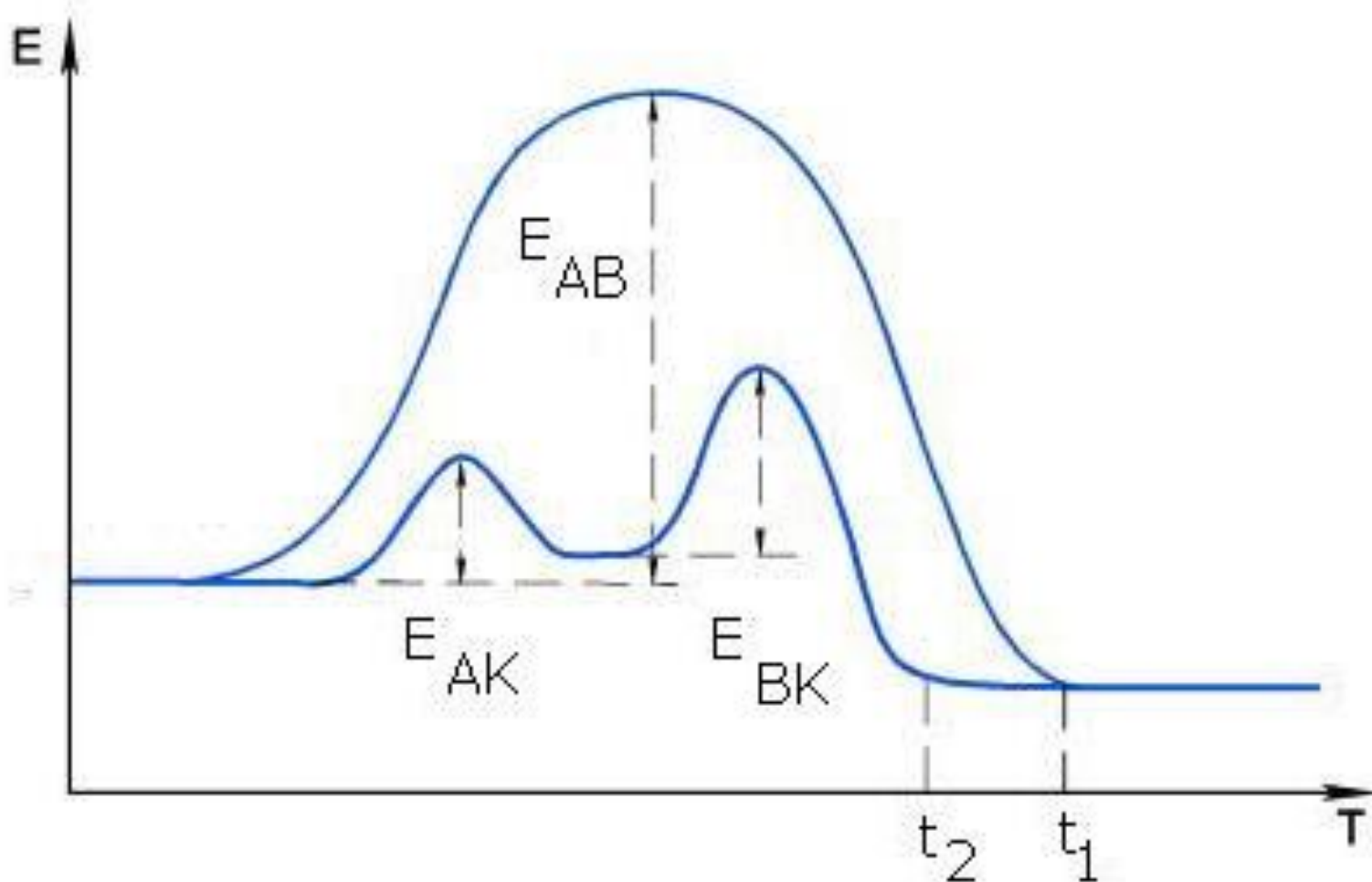
Katalizator jest to substancja zwiększająca szybkość reakcji, ale pozostająca po reakcji w niezmienionym stanie.



po dodaniu katalizatora:



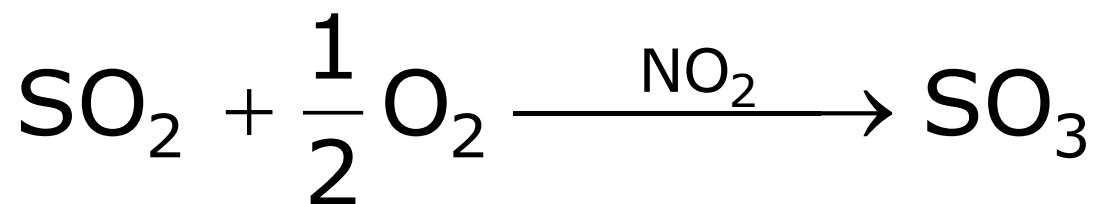
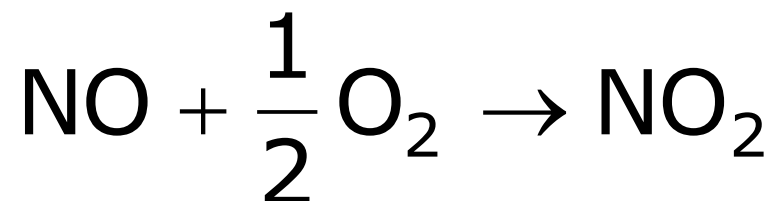
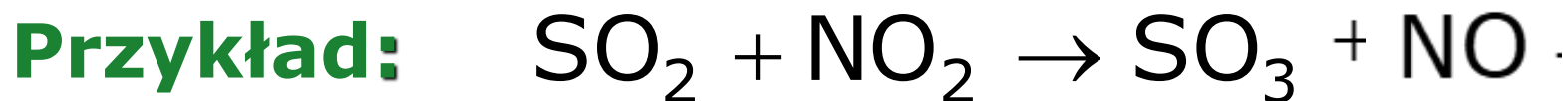
Katalizator wpływa na wielkość energii aktywacji.



Wpływ katalizatora na energię aktywacji.

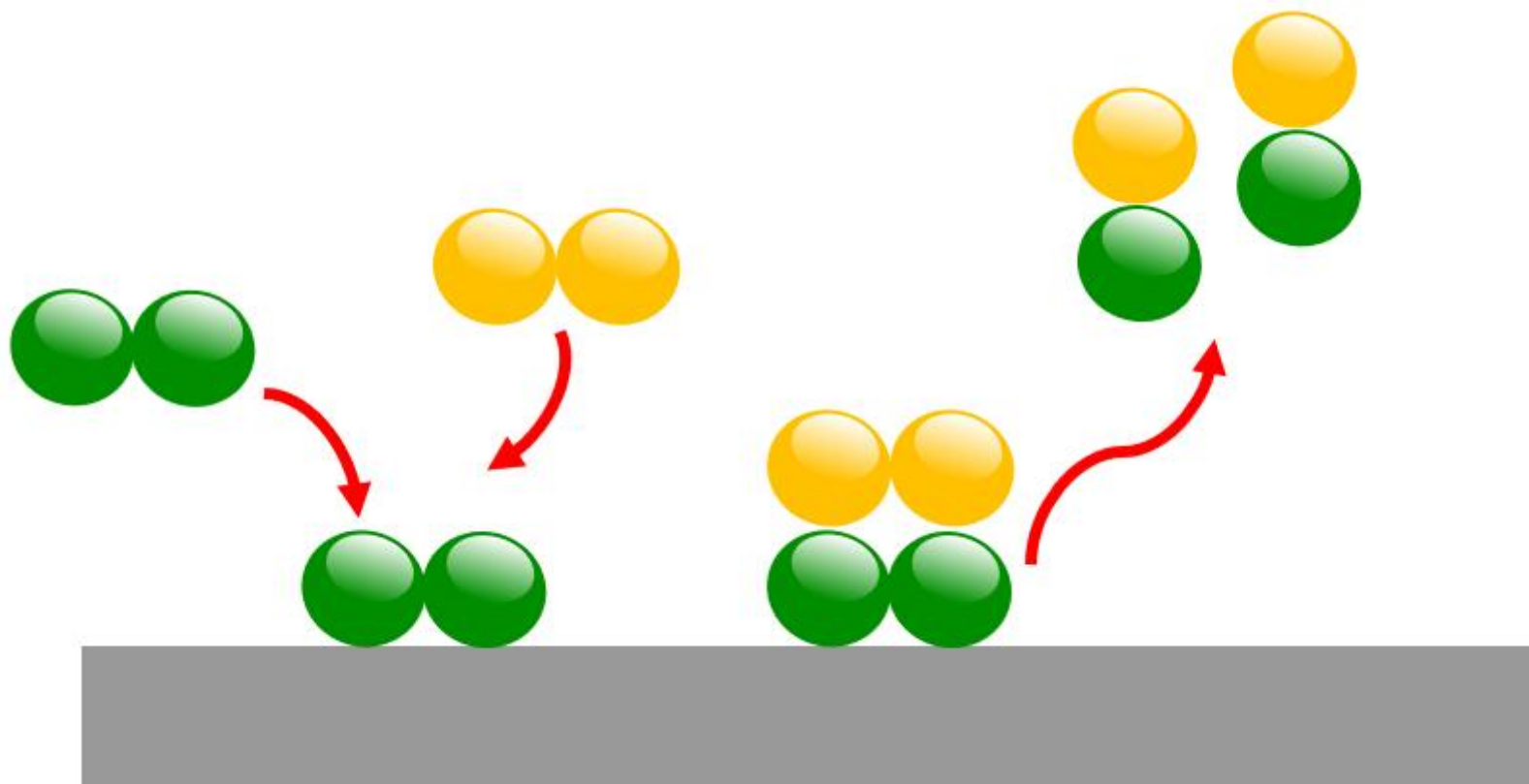
Kataliza homogeniczna

Katalizator jest w tej samej fazie, co reagenty

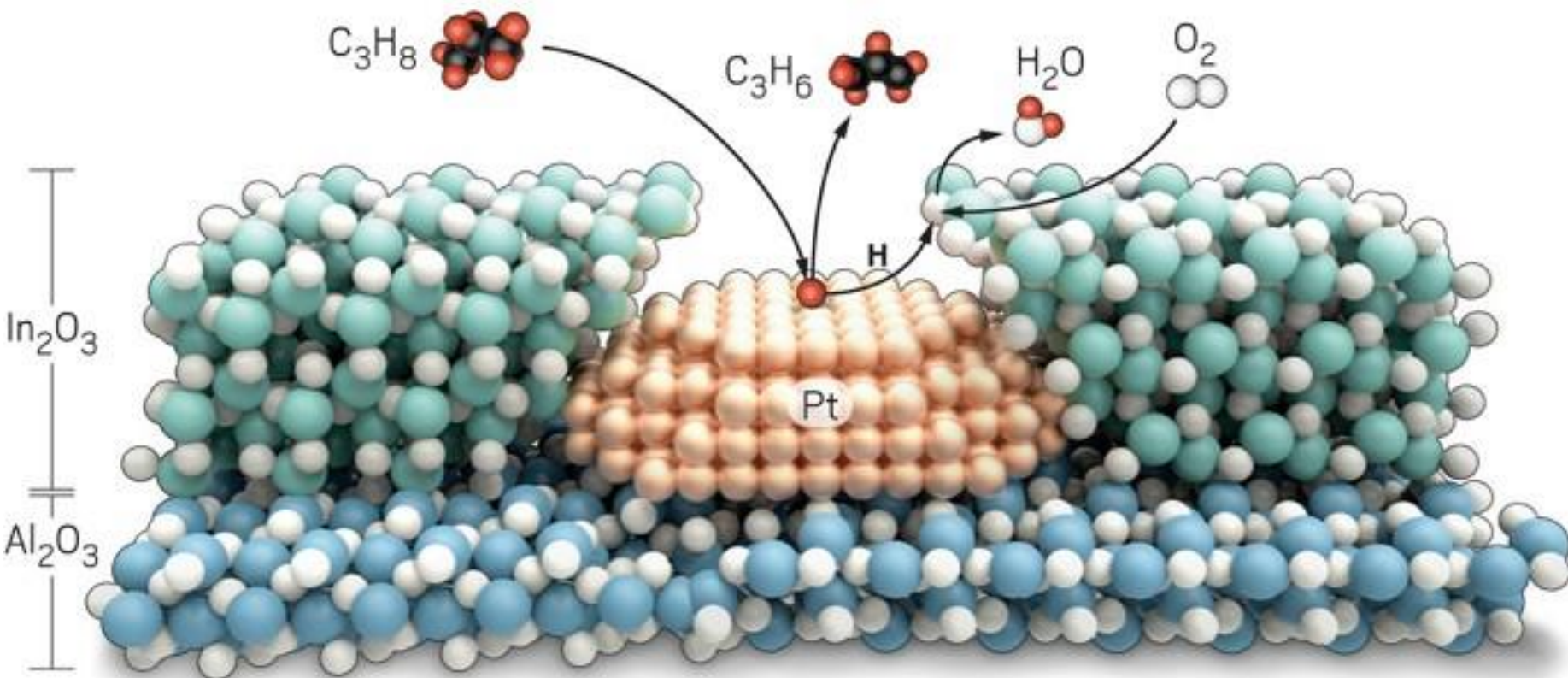


Kataliza heterogeniczna

Katalizator jest w innej fazie niż, reagenty.

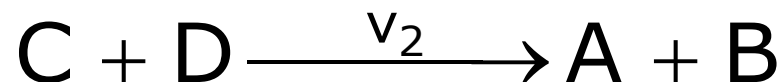
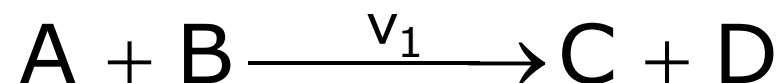


Odwodornienie propanu do propenu



Statyka chemiczna

Reakcja odwracalna może być wyrażona poprzez dwa równania:



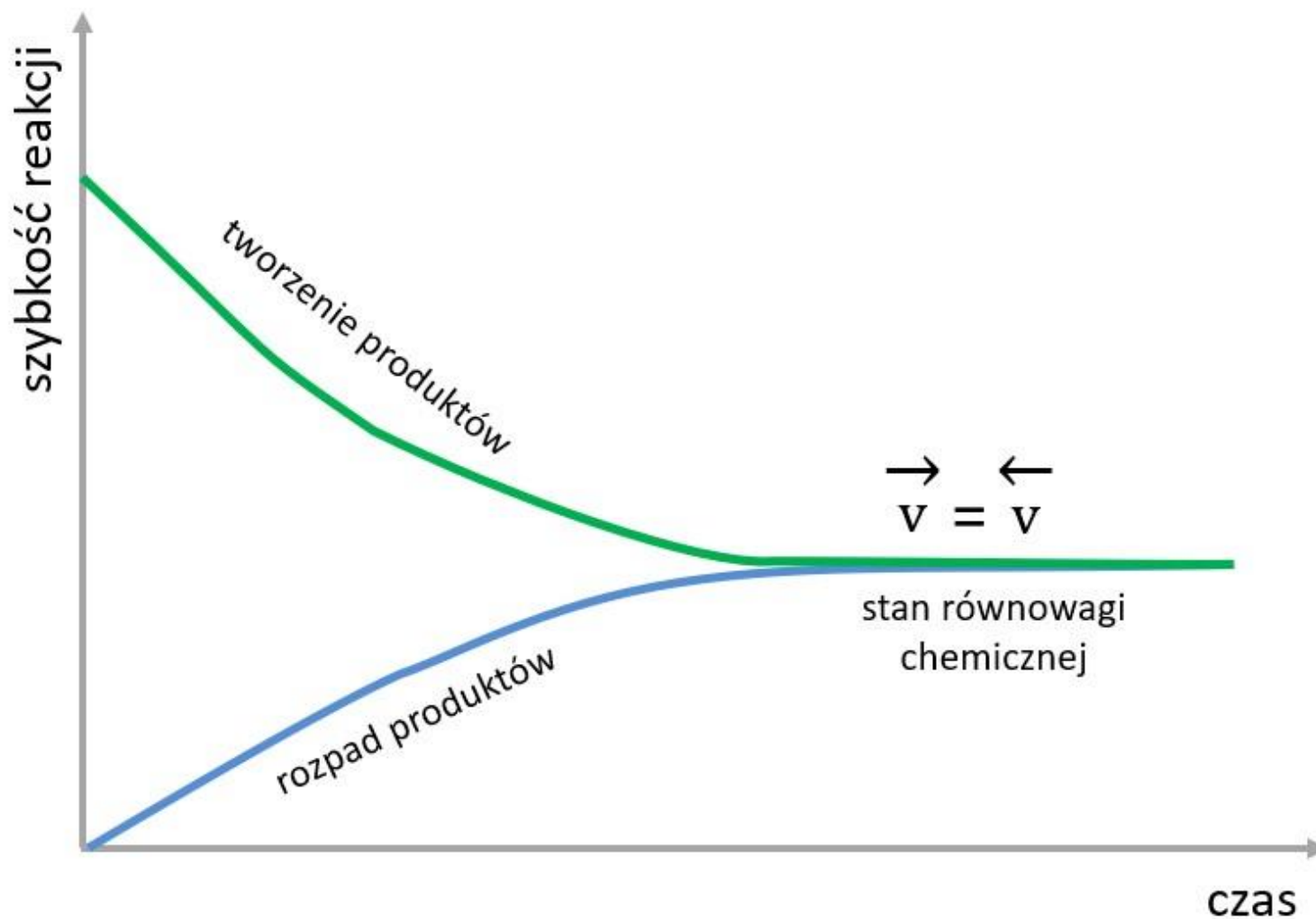
kiedy:

$$v_1 = v_2$$



stan równowagi chemicznej

Zmiana szybkości reakcji w czasie





$$v_1 = k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b$$

$$v_2 = k_2 \cdot c_C^c \cdot c_D^d$$



Stała równowagi

$$V_1 = V_2$$

$$k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b = k_2 \cdot c_C^c \cdot c_D^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}$$



Prawo działania mas Guldberga - Waage'go

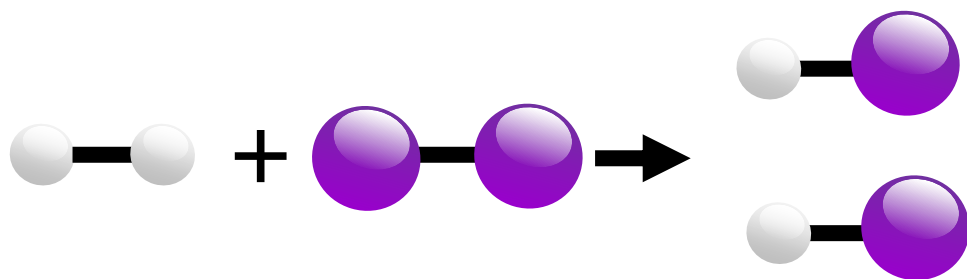
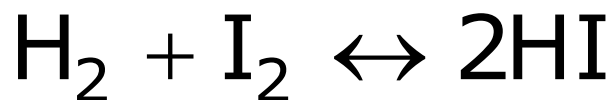
$$K = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$



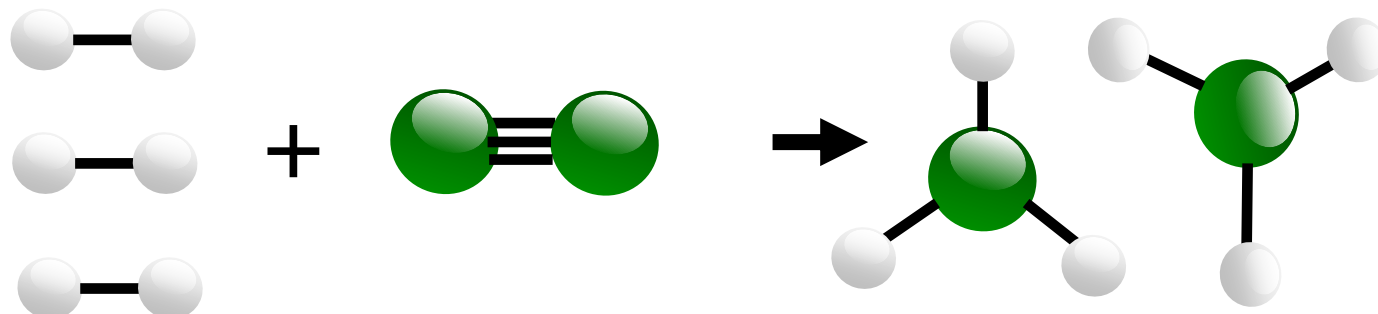
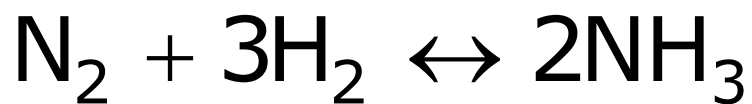
Cato Maximilian Guldberg
(1836-1902)
Peter Waage
(1833-1900)

W stanie równowagi chemicznej stosunek iloczynu stężeń produktów (podniesionych do odpowiednich potęg) do iloczynu stężeń substratów (podniesionych do odpowiednich potęg) jest wielkością stałą w danych warunkach temperatury i ciśnienia.

Przykłady:



$$K = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}$$



$$K = \frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^3}$$

Reguła przekory Le Châtelier'a-Brauna

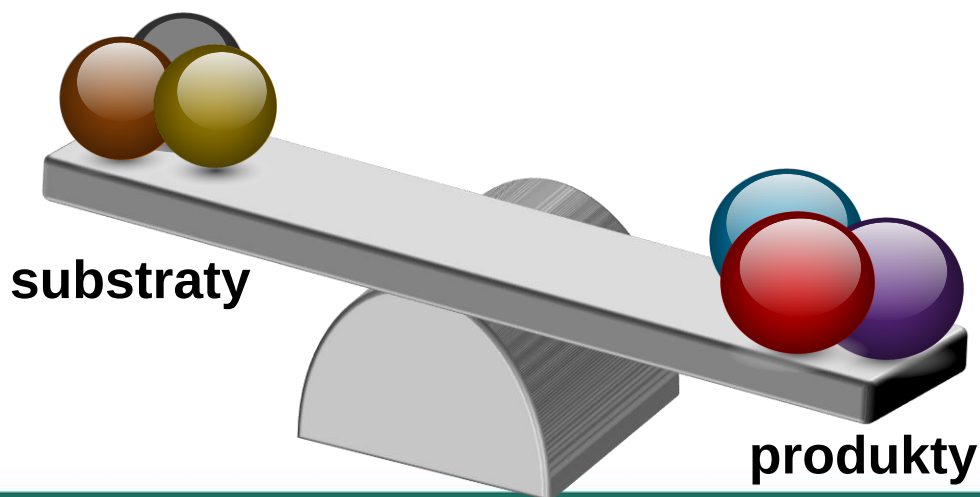
Jeśli zmienimy jakiś parametr w układzie będącym w stanie równowagi chemicznej, układ będzie przeciwdziałał tym zmianom.



Henri Louis
Le Chatelier
1850-1936

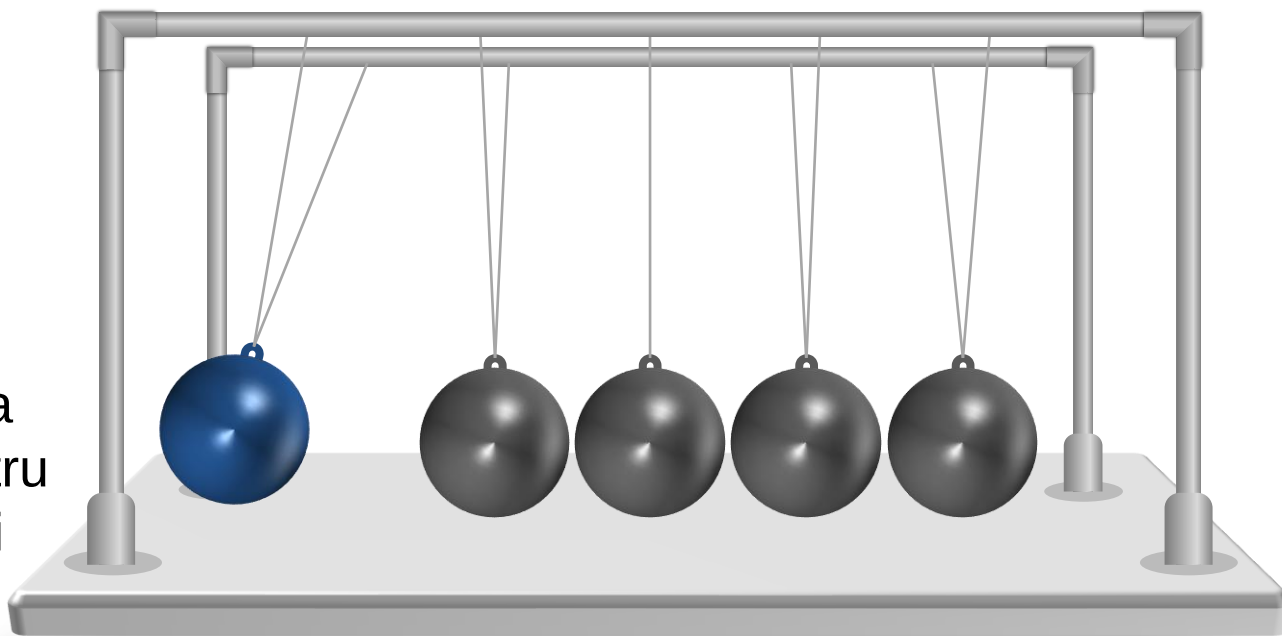


Karl Ferdinand
Braun
1850-1918

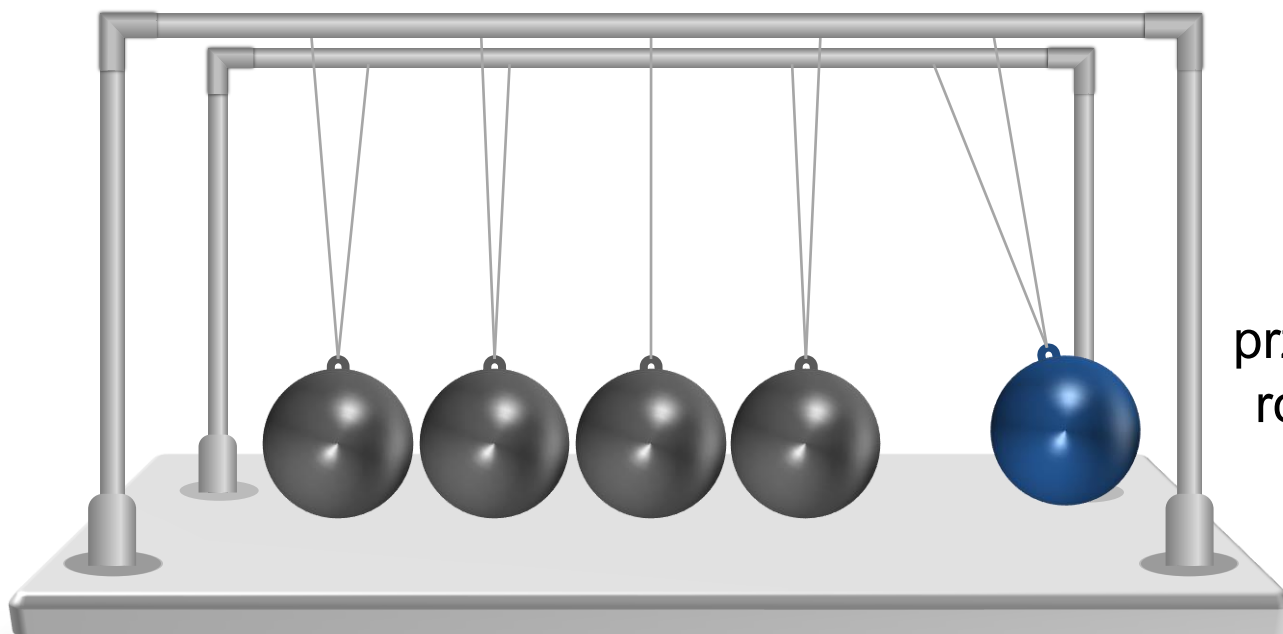


Akcja = reakcja

zmiana
parametru
reakcji



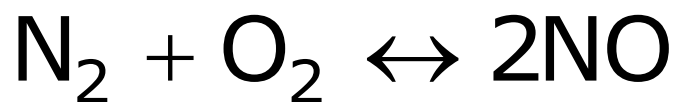
Akcja = reakcja



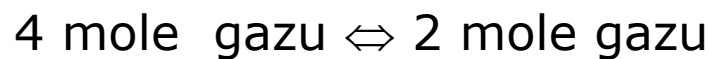
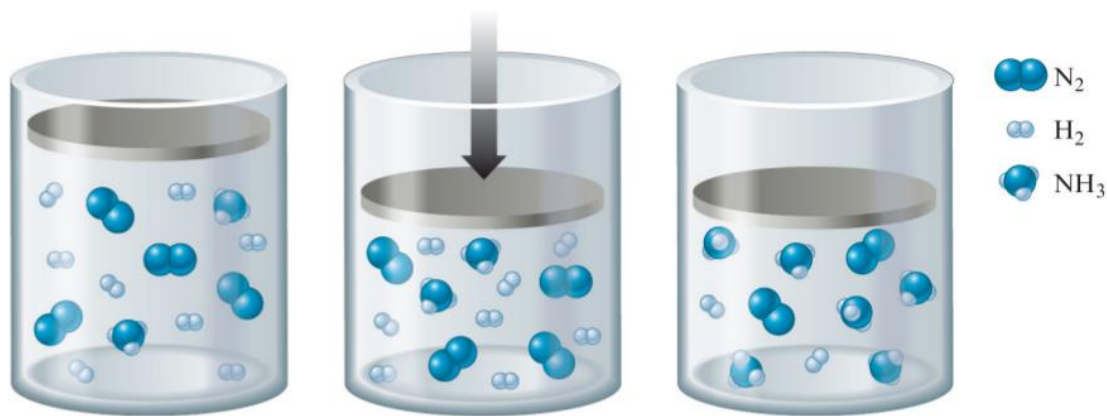
przesunięcie
równowagi

Reguła przekory

Przykład:



$C_{\text{N}_2} \uparrow$ powoduje przesunięcie równowagi $\Rightarrow$



Termodynamika – podstawowe definicje

thermo -(gr. thermós = ciepły, gorący), **dynamika** - (gr. dynamikós = mający siłę, silny)

Termodynamika – nauka zajmująca się badaniem energii i jej przemian.

Termodynamika chemiczna zajmuje się efektami energetycznymi reakcji chemicznych i towarzyszących im przemian fizycznych, jak np. topnienie, parowanie, rozpuszczanie itp.

Termodynamika – podstawowe definicje

Układ – część rzeczywistości, którą poddajemy obserwacji, miejsce w którym zachodzą interesujące nas procesy.

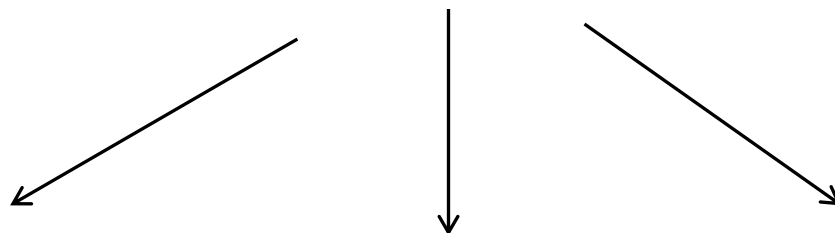
OTOCZENIE – wszystko
poza układem



UKŁAD – to co nas interesuje

Termodynamika – podstawowe definicje

UKŁAD



otwarty



wymiana masy
i energii z otoczeniem

$$\Delta m > 0, \Delta E > 0$$

zamknięty



wymiana tylko energii
z otoczeniem

$$\Delta m = 0, \Delta E > 0$$

izolowany

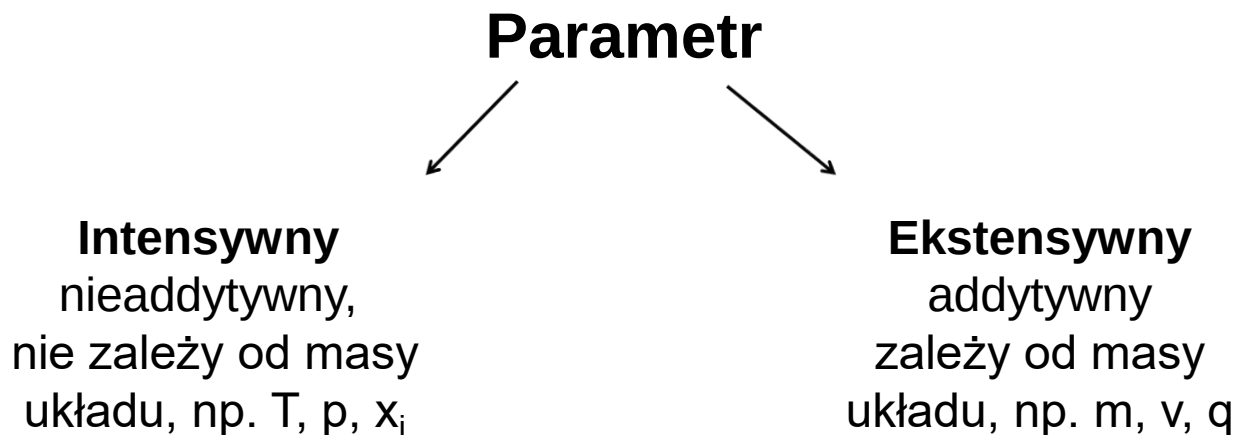


brak wymiany masy
i energii z otoczeniem

$$\Delta m = 0, \Delta E = 0$$

Składnik układu – indywiduum chemiczne (atom, cząsteczka, jon, rodnik, itp.) wchodzące w skład układu.

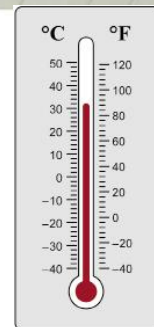
Parametr - wielkość fizyczna opisująca stan układu.



Termodynamika – podstawowe definicje

Proces izotermiczny – proces zachodzący w stałej temperaturze

$$T = \text{const}, \quad \Delta T = 0$$



Proces izobaryczny – proces zachodzący przy stałym ciśnieniu

$$p = \text{const}, \quad \Delta p = 0$$



Proces izochoryczny – proces zachodzący bez zmiany objętości

$$v = \text{const}, \quad \Delta v = 0$$



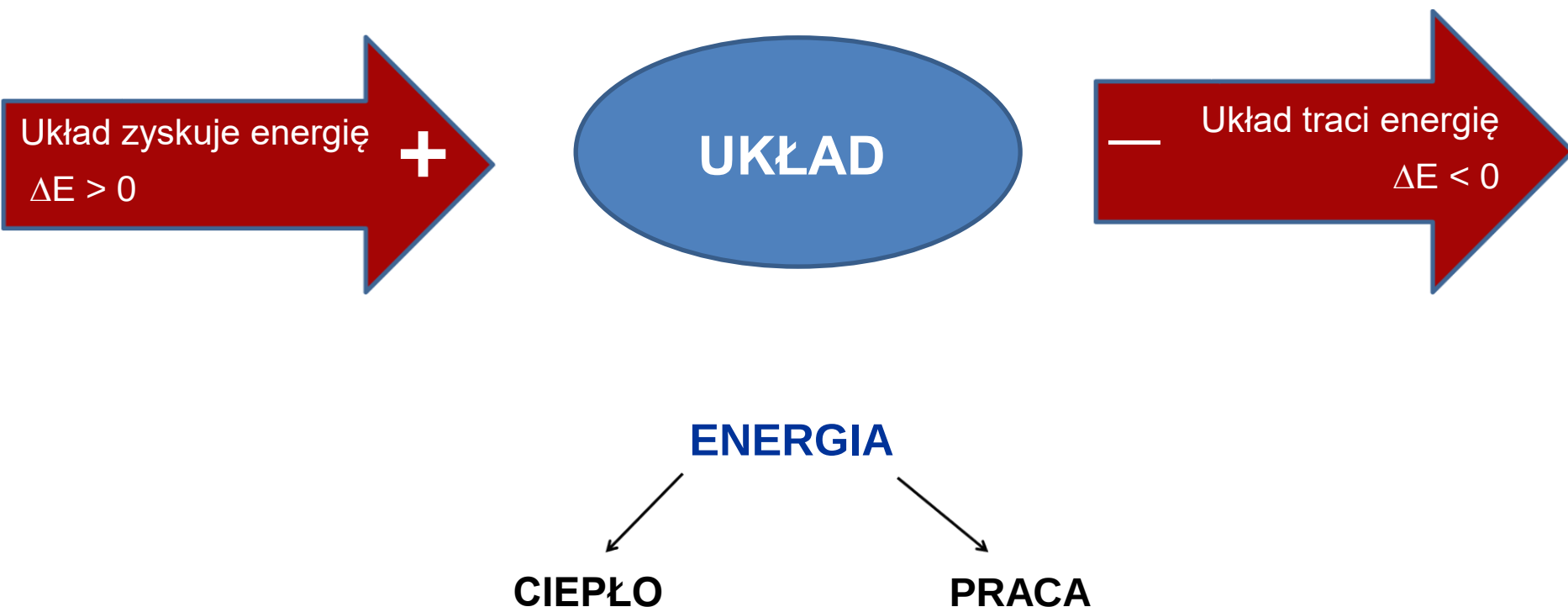
Termodynamika – podstawowe definicje

Funkcja stanu – jest to taka wielkość, której wartość nie zależy od drogi przemiany, której ulega układ, lecz wyłącznie od stanu początkowego i końcowego układu.

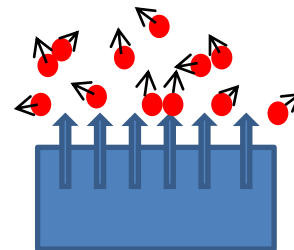


Termodynamika – podstawowe definicje

Energia – zdolność układu do wykonania pracy.

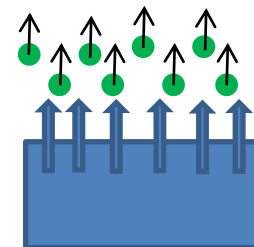


Ciepło - przekazywanie energii chaotycznego ruchu cząstek.



ciepło w ujęciu molekularnym

Praca – przepływ energii, który powoduje ukierunkowany ruch atomów bądź cząsteczek w przestrzeni.



praca w ujęciu molekularnym

Praca = siła x droga [N x m = J]

jednostką pracy jest [J] (dżul)

Energia wewnętrzna układu U – suma wszystkich rodzajów energii występujących wewnątrz układu, czyli suma energii każdej z cząsteczek wchodzących w skład układu oraz oddziaływań między nimi.

$$U = \sum E_i$$



1 mol wody (ok. 18 cm^3) zawiera $6,02 \cdot 10^{23}$, czyli 602 000 000 000 000 000 000 000 cząsteczek. Aby określić energię wewnętrzną takiego układu musielibyśmy znać energię każdej z cząsteczek oraz policzyć oddziaływania pomiędzy nimi.

W praktyce nie można wyznaczyć jej bezwzględnej wartości, a tylko zmianę.

Energia wewnętrzna jest funkcją stanu, wartość jej zmiany zależy wyłącznie od stanu końcowego i początkowego, nie zależy od drogi przemiany:

$$\Delta U = \int dU = U_K - U_P$$

U_K – energia wewnętrzna końcowa, energia układu po przemianie,

U_P – energia wewnętrzna początkowa, energia układu przed przemianą,

Energia wewnętrzna jest wielkością ekstensywną – jej wartość zależy od masy układu.

I zasada termodynamiki (zasada zachowania energii)



Hermann von
Helmholtz
(1821-1894)

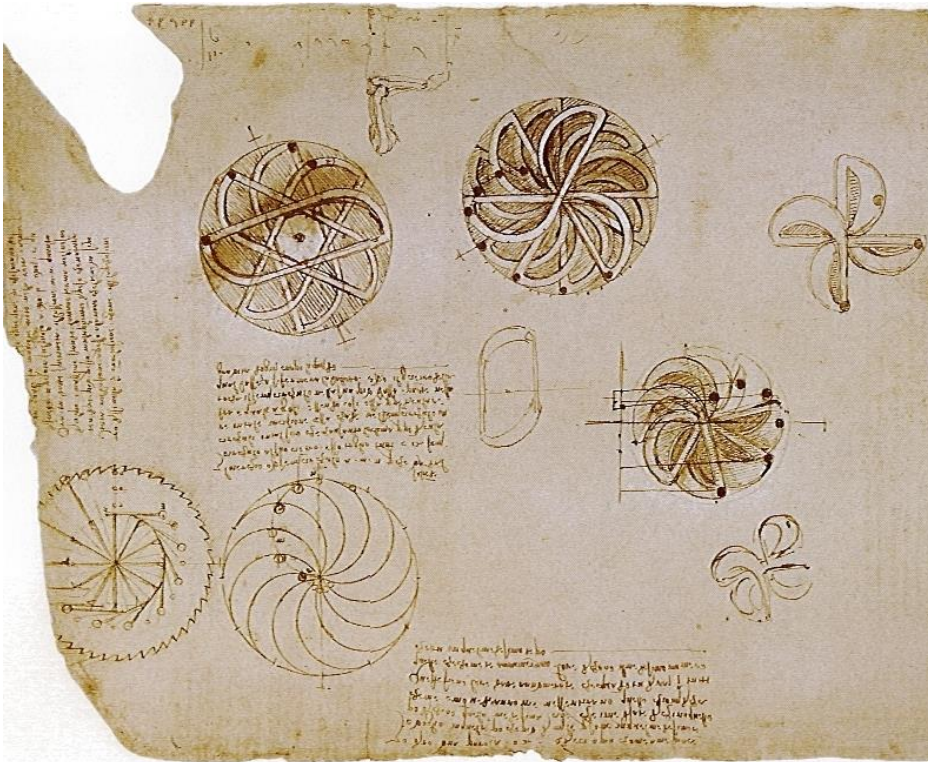
Układ izolowany nie może wymieniać z otoczeniem energii, co oznacza, że:

**Energia wewnętrzna układu izolowanego
jest stała**

$$U = \text{const} \text{ czyli } \Delta U = 0$$

I zasada termodynamiki c.d.

Wniosek z I zasady termodynamiki: perpetum mobile nie istnieje. Nie da się bez końca „wyciągać” energii z układu.



rysunki perpetum mobile autorstwa
Leonarda da Vinci
(nie znał jeszcze I zasady termodynamiki)

I zasada termodynamiki c.d.

Układ zamknięty może wymieniać energię z otoczeniem na sposób ciepła lub pracy:

$$\Delta U = Q + W$$

Postać różniczkowa I zasady dla układu zamkniętego:

$$dU = Q_{el} + W_{el}$$

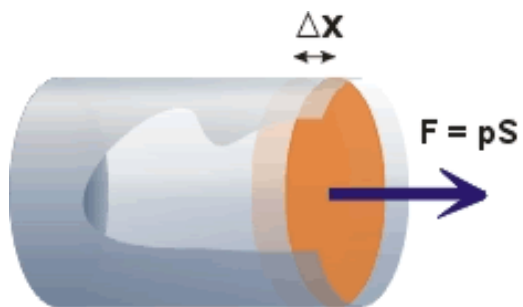
Nieskończenie mały przyrost energii wewnętrznej układu równy jest sumie ciepła elementarnego i pracy elementarnej

Jeżeli układ oddaje ciepło $\Delta Q > 0$ – proces egzotermiczny

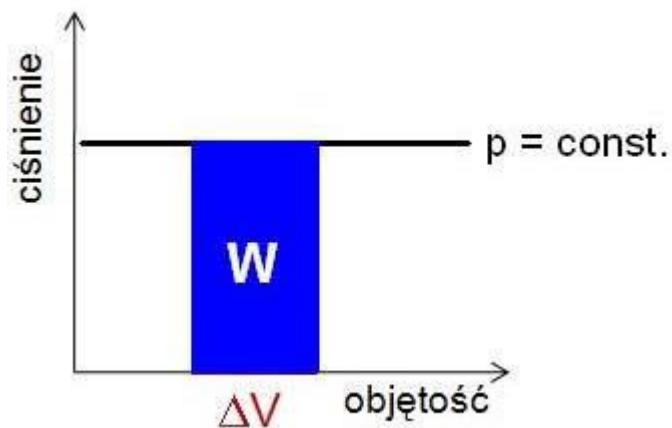
Jeśli układ pobiera ciepło $\Delta Q < 0$ – proces endotermiczny

I zasada termodynamiki c.d.

Praca gazu – praca objętościowa



p - ciśnienie
 S – powierzchni tłoka
 Δx – przesunięcie tłoka



W = pole powierzchni pod wykresem

$$W = F \cdot s$$

$$F = p \cdot S, s = \Delta x$$

$$W = p \cdot S \cdot \Delta x$$

$$S \cdot \Delta x = \Delta v$$

$$W = p \Delta v$$

ponieważ układ wykonuje pracę, więc ostatecznie:

$$W_{\text{obj.}} = - p \Delta v$$

Procesy odwracalne i nieodwracalne

Proces termodynamiczny

odwracalny

proces termodynamiczny, którego kierunek można odwrócić poprzez nieskończenie małą zmianę wartości jednej lub więcej zmiennych stanu termodynamicznego, np. topnienie lodu i zamarzanie wody w temp. 0°C



nieodwracalny

nazwa sugeruje, że proces odwrotny do danego procesu nieodwracalnego jest niemożliwy, wW istocie, ze względu na statystyczny charakter zjawisk termodynamicznych, proces odwrotny jest możliwy, ale jego prawdopodobieństwo jest bliskie zeru, np. rozprężanie gazu, przepływ ciepła pomiędzy ciałami o różnych temperaturach, starzenie (nie dotyczy Benjamin Buttona)

I zasada termodynamiki c.d.

Przemiana adiabatyczna – proces w układzie izolowanym, w którym nie zachodzi wymiana ciepła z otoczeniem ($Q = \text{const}$), wymiana energii występuje wyłącznie w postaci pracy. Warunek braku przepływu ciepła można spełnić, przeprowadzając proces bardzo szybko lub w dobrze izolowanym zbiorniku.

Przemianę opisuje równanie Poissona:

$$pV^{\kappa} = \text{const}$$

gdzie:

$$\kappa = C_p/C_v$$

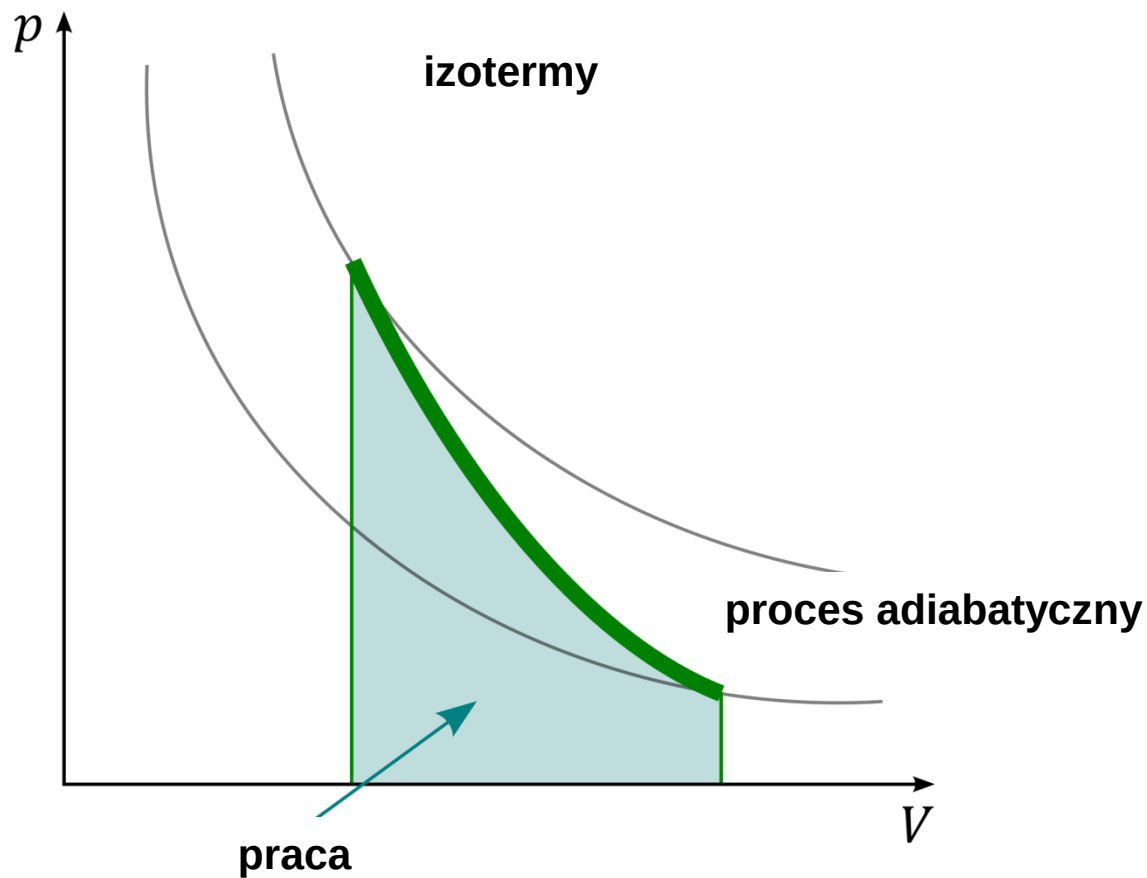
C_p i C_v oznaczają ciepła molowe przy stałym ciśnieniu i stałej objętości

I zasada termodynamiki c.d.

Ciepło molowe, pojemność cieplna molowa C_v , C_p – ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 mola substancji o 1 Kelwin w warunkach izochorycznych (C_v) lub izobarycznych (C_p). Jednostką ciepła molowego jest $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$.

Ciepło właściwe, pojemności cieplna właściwa c_w – ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 grama substancji o 1 Kelwin. Jednostką ciepła właściwego jest $\left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right]$.

I zasada termodynamiki c.d.



Krzywe obrazujące procesy adiabatyczne zwane są **adiabatami**.

I zasada termodynamiki c.d.

Konsekwencje I zasady termodynamiki:

W procesie **izotermicznym** ($T = \text{const}$, $\Delta T = 0$)

$$\Delta U = 0$$

$$Q + W = 0, \text{ czyli } Q = -W$$

w procesie **izochorycznym** ($v = \text{const}$, $\Delta v = 0$):

$$W = -p \Delta v = 0$$

$$\Delta U = Q_v$$

$$Q_v = n C_v \Delta T$$

I zasada termodynamiki c.d.

w procesie **izobarycznym** ($p = \text{const}$):

$$\Delta U = Q_p + W, \quad W = - p \Delta v,$$

$$\Delta U = Q_p - p \Delta v$$

$$Q_p = \Delta U + p \Delta v = (U_2 + p v_2) - (U_1 + p v_1)$$

wprowadzając

$$U + p v = H$$

otrzymujemy

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

H - entalpia (z greckiego „enthalpos” = wprowadzać ciepło, rozgrzewać)
jest funkcją stanu.

$$\Delta H = Q_p$$

Entalpia jest równa ciepłu procesu przy stałym ciśnieniu

$$Q_p = n C_p \Delta T$$

Entalpia reakcji chemicznej

Entalpia reakcji chemicznej ΔH_r jest to ciepło reakcji w warunkach stałego ciśnienia.

Warunki standardowe: temperatura **$T = 298K$** (25 °C),

ciśnienie **$p = 101\,325\text{ Pa}$** = 1013 hPa = 1 atm.

Standardowe entalpie tworzenia pierwiastków w ich stanach podstawowych (wolnych) są równe **zero**.

Standardowa entalpia tworzenia związku ΔH^0 jest to ciepło towarzyszące powstawaniu **1 mola** związku z **pierwiastków** w warunkach **standardowych**.

Ciepło reakcji chemicznej przebiegającej w stałej objętości lub pod stałym ciśnieniem nie zależy od tego jaką drogą przebiega reakcja, a jedynie od stanu początkowego i końcowego.

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{prod}} - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{subst}}$$

ΔH°_r – standardowa entalpia reakcji

n_i – ilość moli składnika „i”

ΔH° – standardowa entalpia tworzenia produktu/substratu

Zapis słowny: standardowa entalpia reakcji jest równa różnicy pomiędzy sumą standardowych entalpii tworzenia produktów (pomnożonych przez odpowiednie współczynniki z reakcji w [mol]), a sumą standardowych entalpii tworzenia substratów (pomnożonych przez odp. współczynniki z reakcji w [mol]).

Procesy samorzutne i wymuszone

Proces termodynamiczny

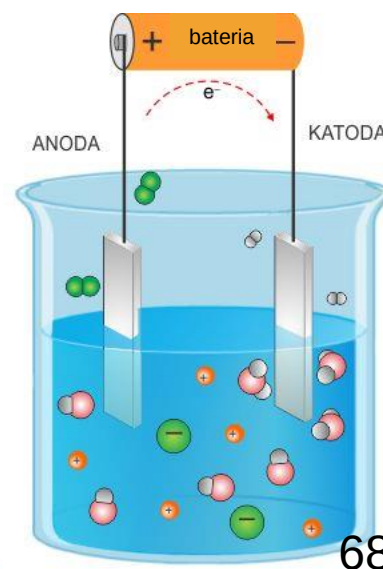
samorzutny

nazywany też czasem naturalnym to proces, który można zrealizować bez konieczności wykonywania pracy nad układem, np. dyfuzja, spadek wody z wysokości.



wymuszony

zachodzi tylko wskutek wykonania pracy na układzie, np. elektroliza – do układu doprowadzana jest praca elektryczna.



Procesy samorzutne i wymuszone c.d.

Siłą napędową procesów samorzutnych jest tendencja energii materii do zwiększenia stopnia nieuporządkowania.



Zdefiniujmy funkcję termodynamiczną

S – entropia, jako stopień nieuporządkowania materii

entropia (gr.) - en - (przedrostek) + trettein - zmieniać

II zasada termodynamiki

W procesie samorzutnym entropia układu izolowanego rośnie

$$\Delta S \geq \frac{Q_{\text{odwr}}}{T} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

Zmiana entropii ΔS układu jest równa stosunkowi ciepła odwracalnie wymienionego z otoczeniem do temperatury w której odbywa się wymiana.

W stanie równowagi zmiana entropii równa się zero, a przemiany mają charakter odwracalny. W procesach nieodwracalnych zmiana entropii jest większa od stosunku ciepła przemiany do temperatury, w której zachodzi.

$\Delta S = 0$, proces odwracalny

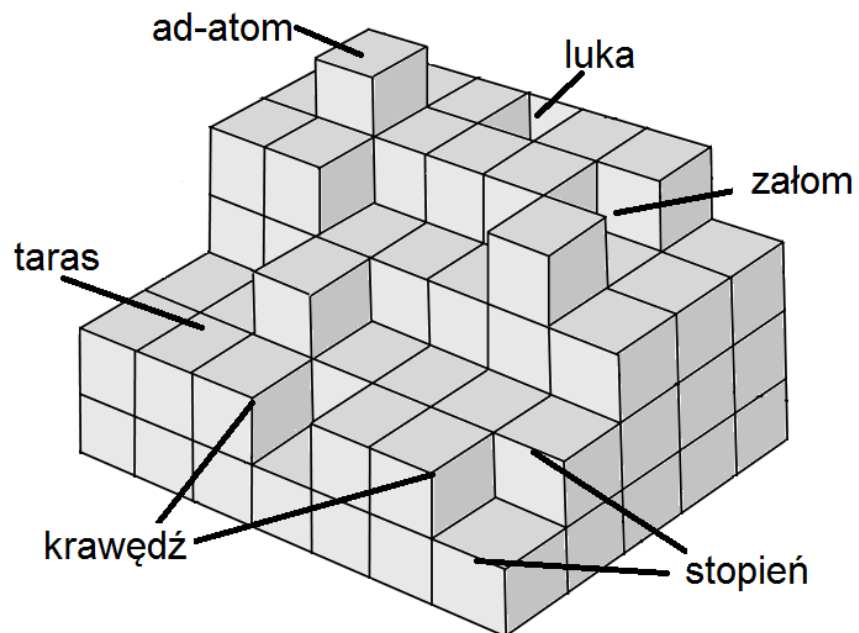
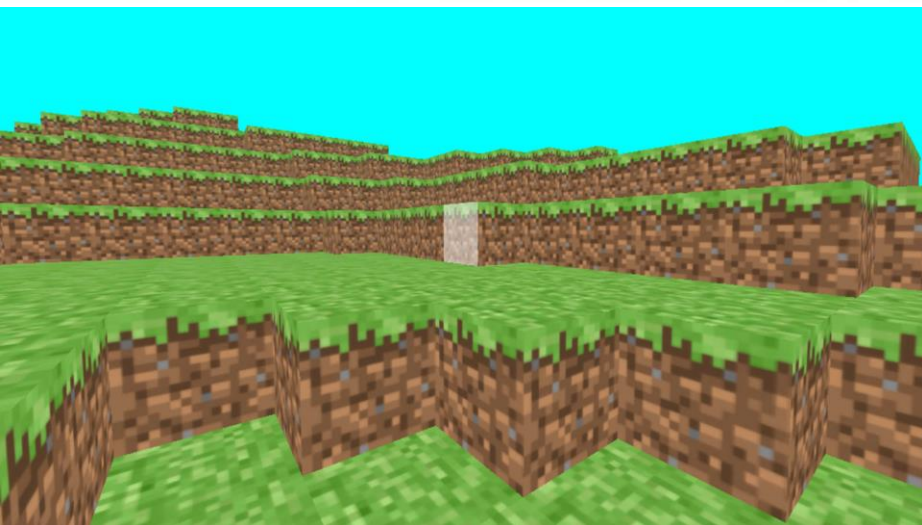
$\Delta S > 0$, proces nieodwracalny, samorzutny

Procesy samorzutne i wymuszone

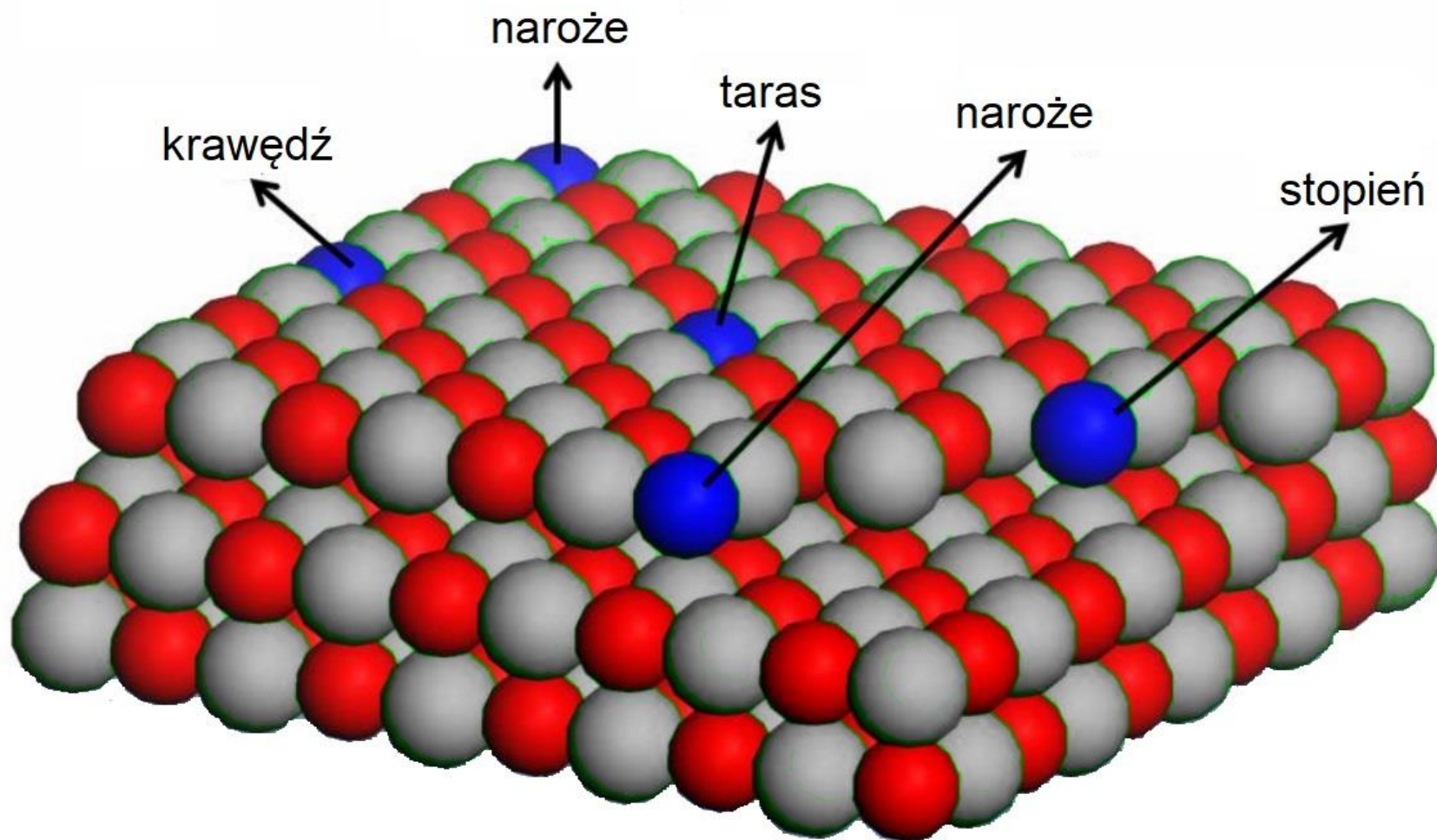
Podsumowując, w sposób samorzutny rośnie nieporządek, a potencjał maleje!



Powierzchnia ciała stałego

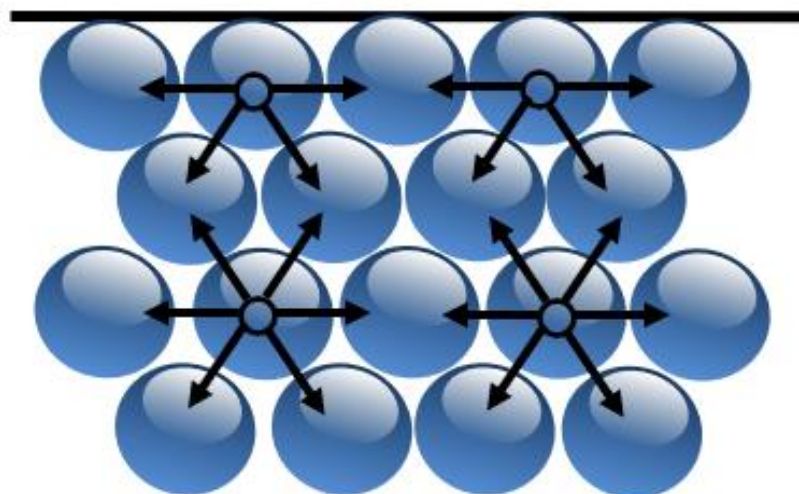


Powierzchnia ciała stałego



Energia powierzchniowa

Atomy znajdujące się w na granicy faz znajdują się w asymetrycznym polu sił. Usunięcie atomów z powierzchni materiału jest łatwiejsze niż usunięcie atomów z jego wnętrza, jest to przyczyną istnienia szeregu zjawisk na granicy faz, m. in. napięcia powierzchniowego (międzyfazowego) i adsorpcji.



Energia powierzchniowa

Energia powierzchniowa jest to praca potrzebna do zwiększenia powierzchni o jednostkę.

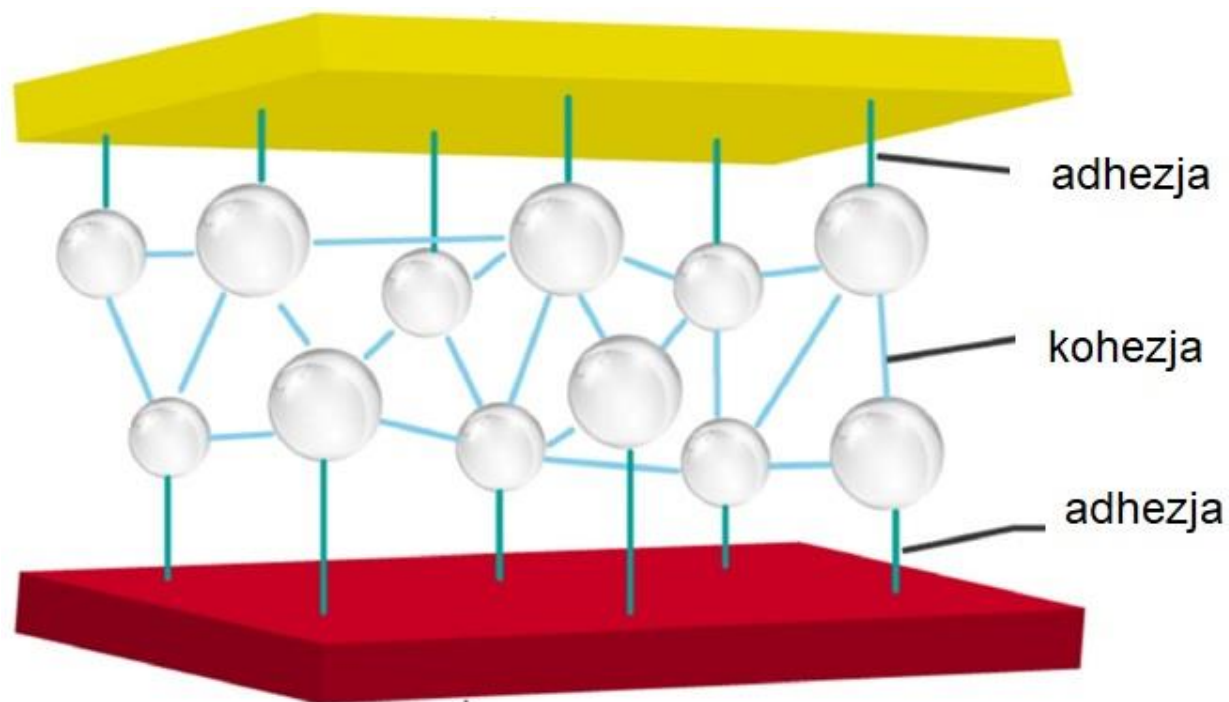
$$\gamma = \frac{W}{A} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right]$$

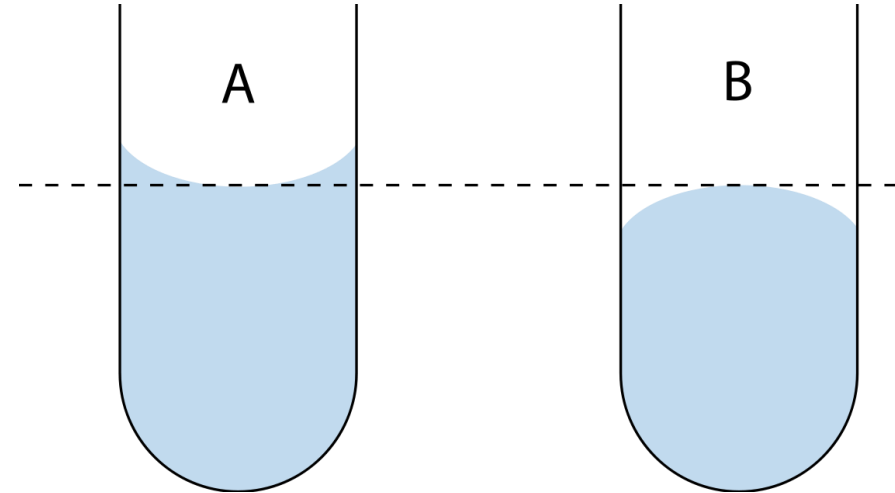
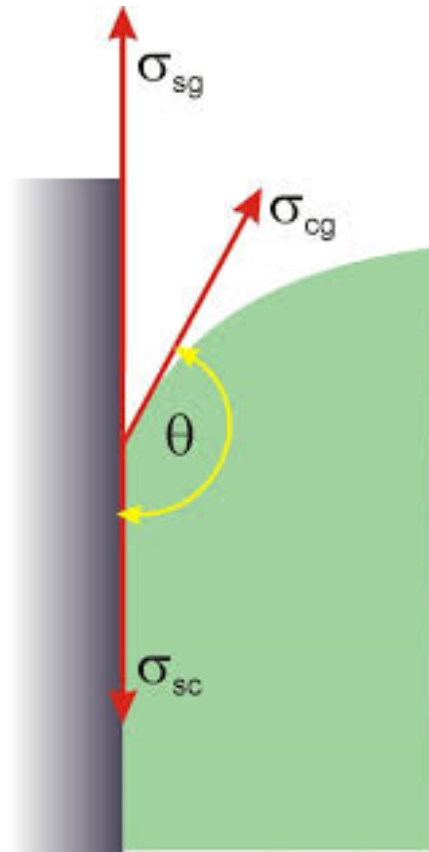
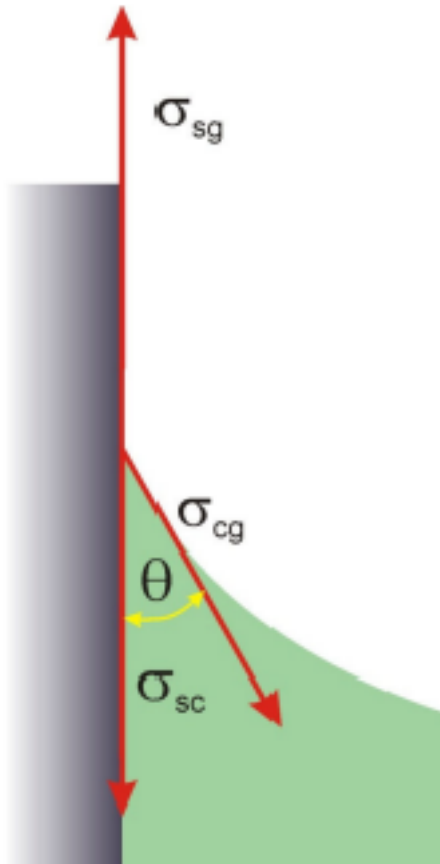
γ - energia powierzchniowa,

W – praca,

A – powierzchnia.

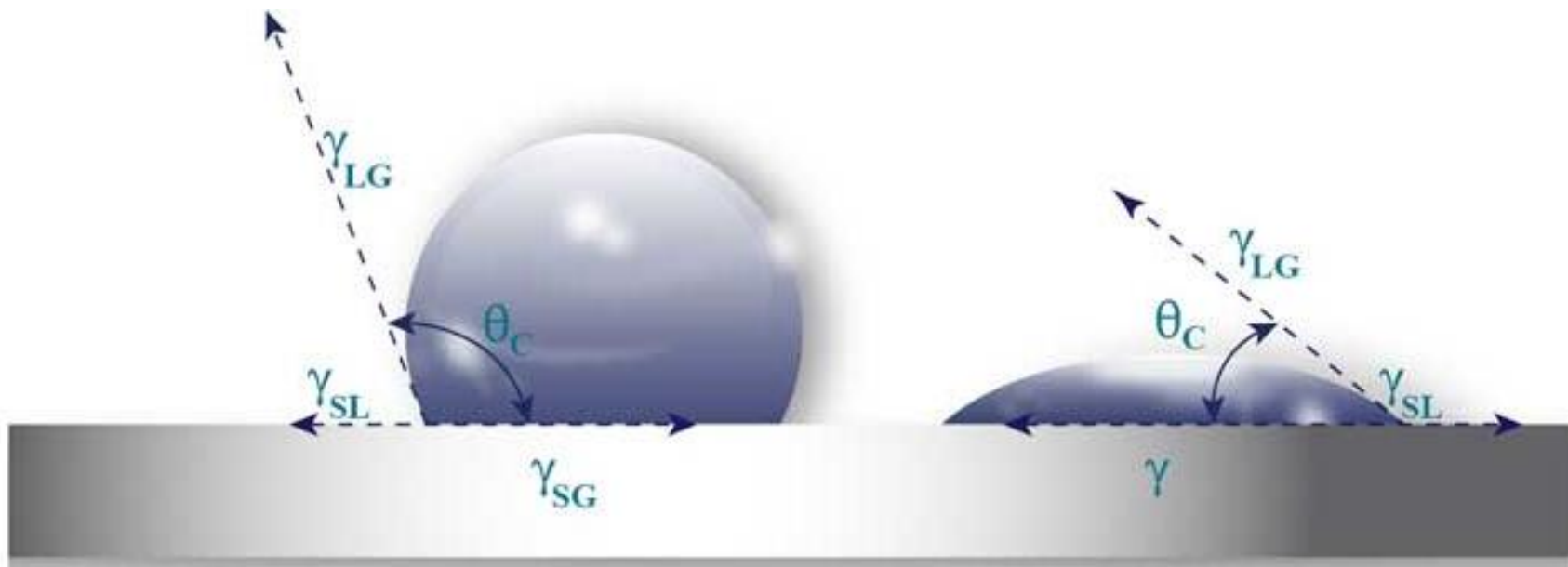
Siły przylegania i spójności





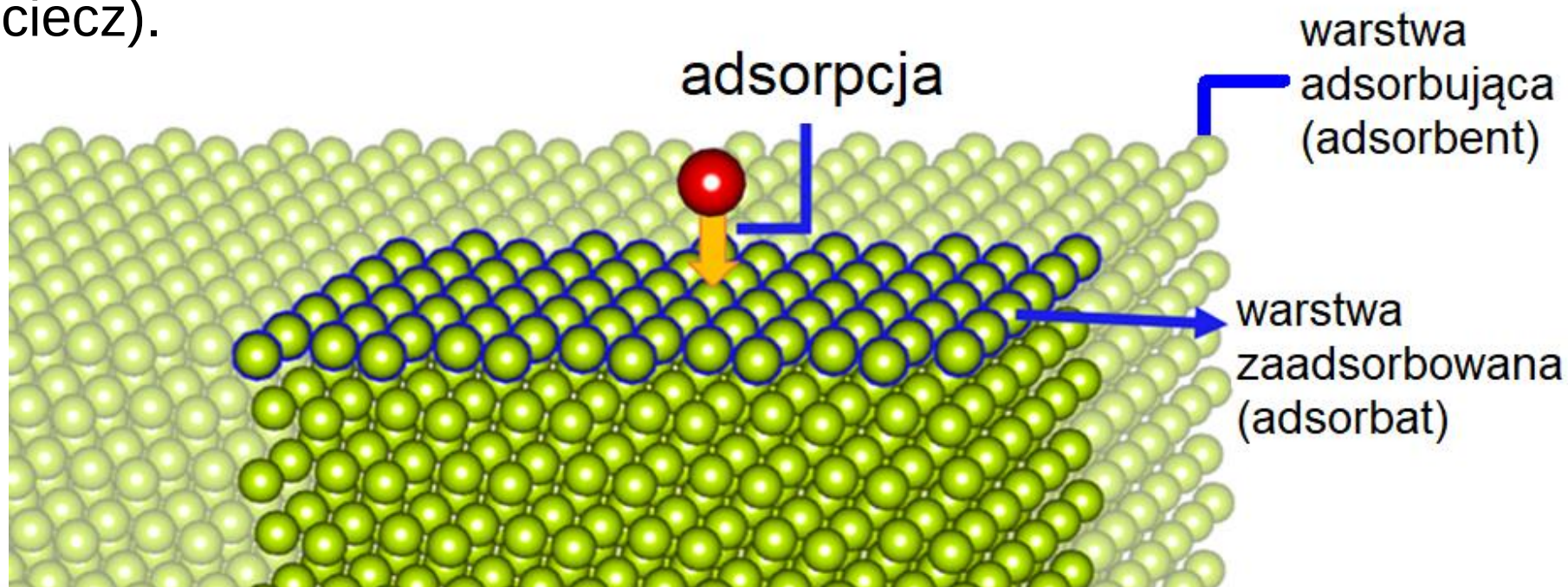
Kąt zwilżania Θ – miara zwilżania ciała stałego przez ciecz, kątem utworzony przez ciecz na granicy styku trzech faz.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sc}}{\gamma_{cg}}$$

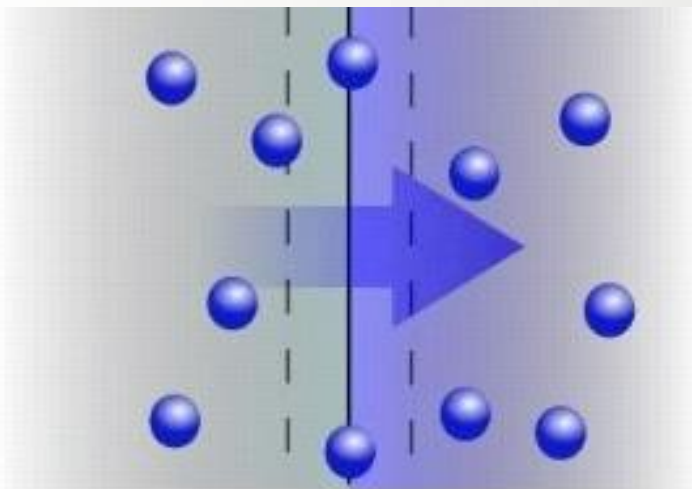


Adsorpcja

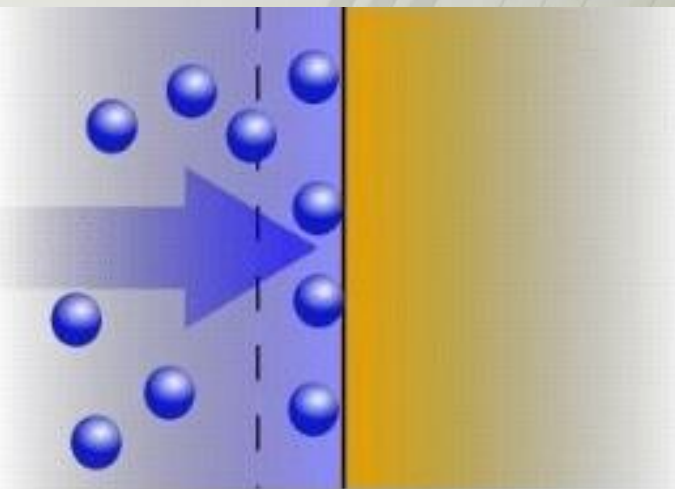
Adsorpcja jest procesem samorzutnego gromadzenia się cząsteczek na granicy faz. Cząsteczki te pochodzić mogą tylko z tych faz, w których cząsteczki mogą się przemieszczać (gaz lub ciecz).



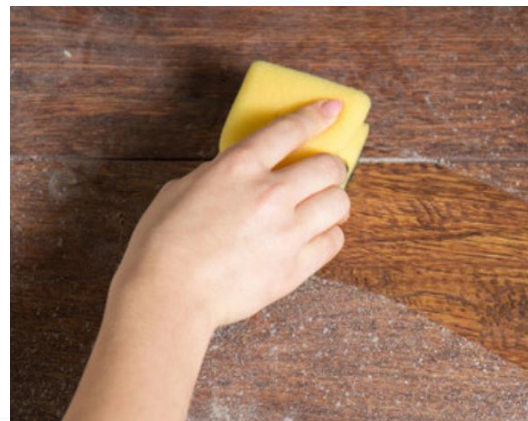
Adsorpcja i absorpcja



absorpcja

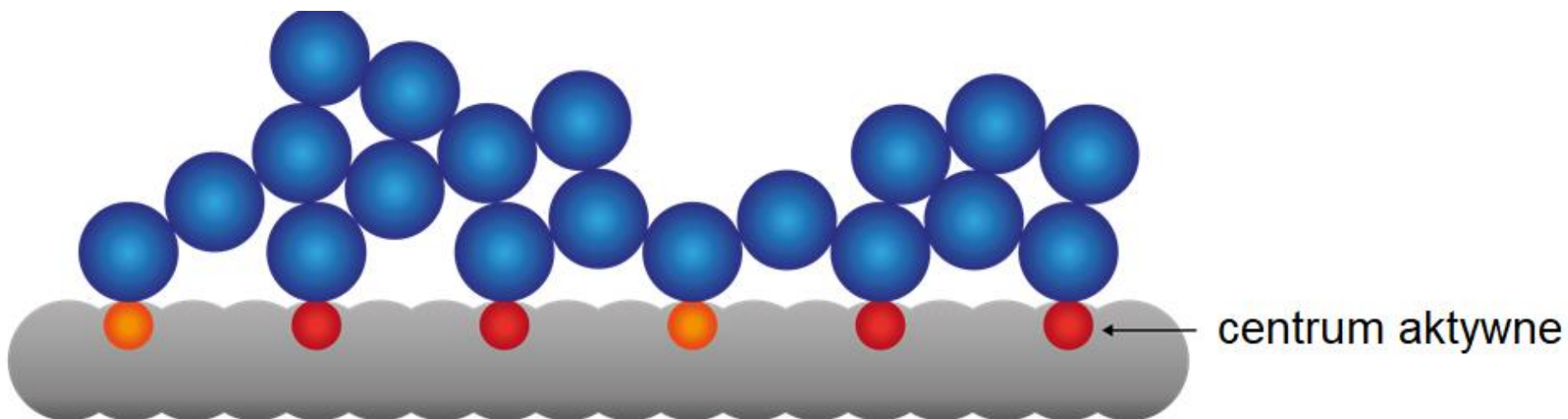


adsorpcja



Centra aktywne

uprzywilejowane energetycznie miejsca na powierzchni, gdzie może nastąpić adsorpcja, każde centrum może zaadsorbować tylko jedną cząstkę



Stopień pokrycia powierzchni

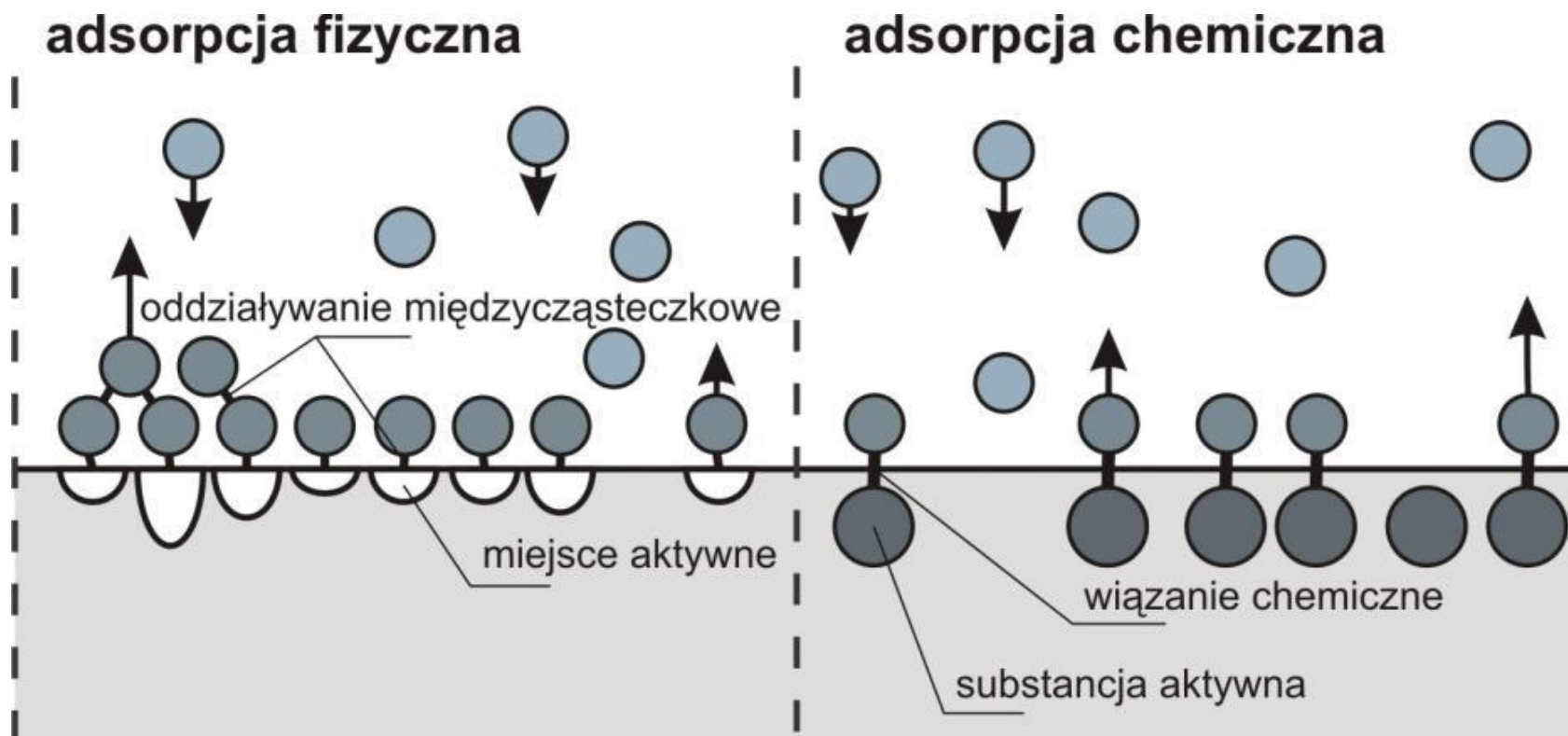
inaczej ułamek zapełnienia powierzchni określa wyrażenie:

$$\Theta = \frac{n}{n_m}$$

gdzie: n - liczba moli substancji zaadsorbowanej przez daną masę adsorbentu (liczba zajętych centrów adsorpcyjnych),
 n_m - liczba moli przy której następuje zapełnienie wszystkich centrów adsorpcyjnych

Zgodnie z tą definicją: $0 < \Theta < 1$

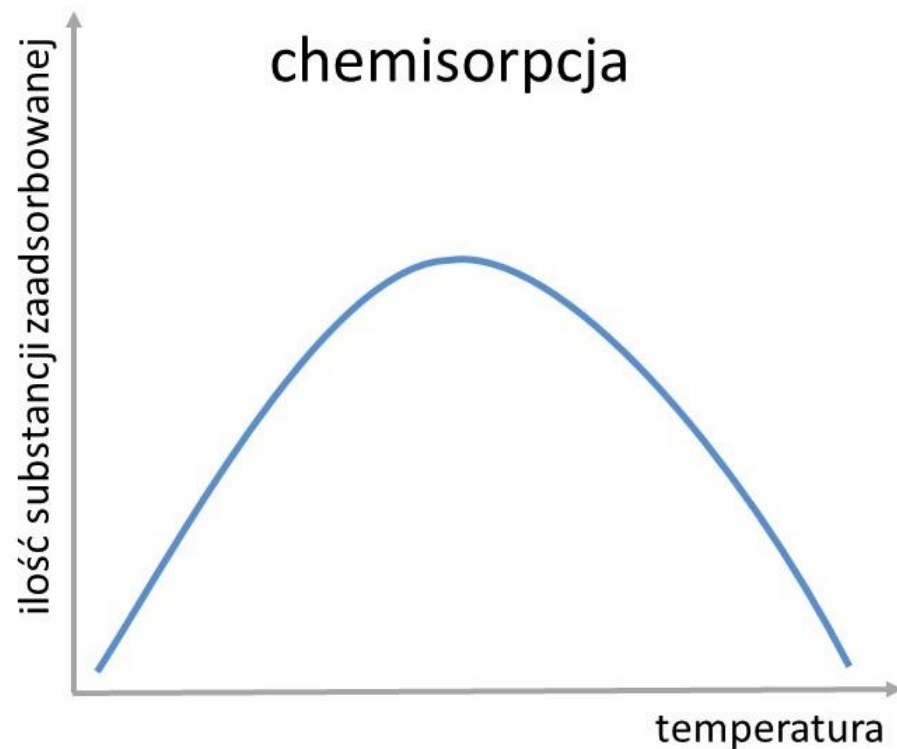
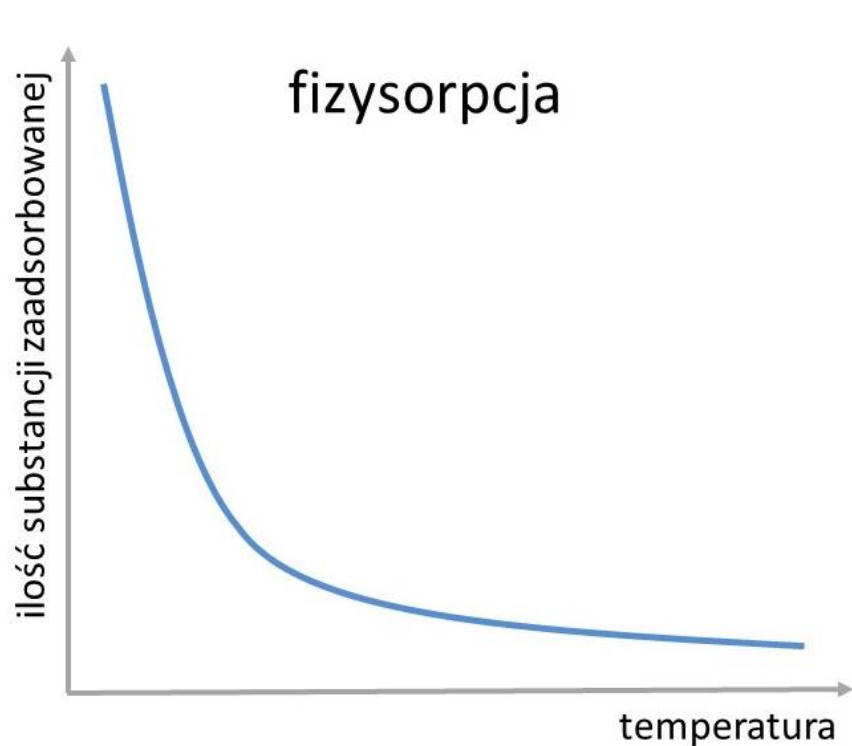
Chemisorpcja i fizysorpcja



Fizysorpcja	Chemisorpcja
niskie ciepło adsorpcji $< 40\text{kJ/mol}$	wysokie ciepło adsorpcji $> 80\text{kJ/mol}$
proces odwracalny	proces trudno odwracalny
zachodzi w niskich temperaturach	zachodzi w wysokich temperaturach
może być wielowarstwowa	jednowarstwowa

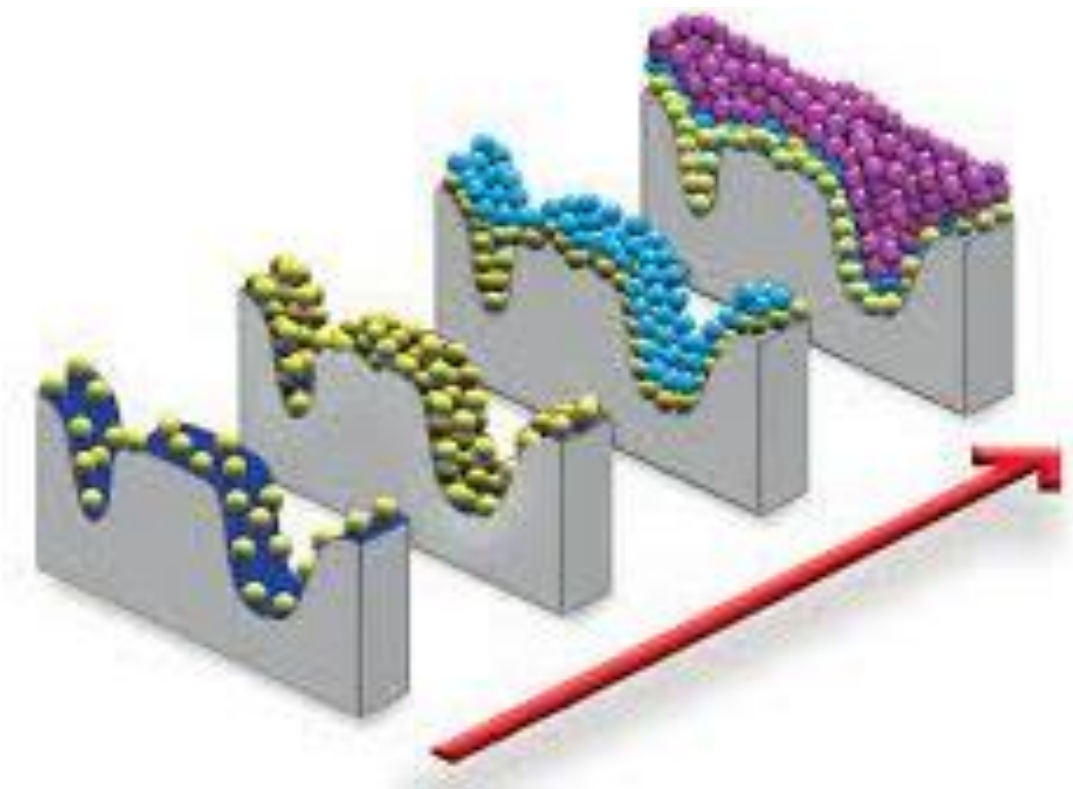
Czynniki wpływające na proces

Temperatura – w zależności od sposobu związania z powierzchnią.



Czynniki wpływające na proces c.d.

Ciśnienie - adsorpcja gazu prowadzi do spadku ciśnienia, wielkość adsorpcji wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia.



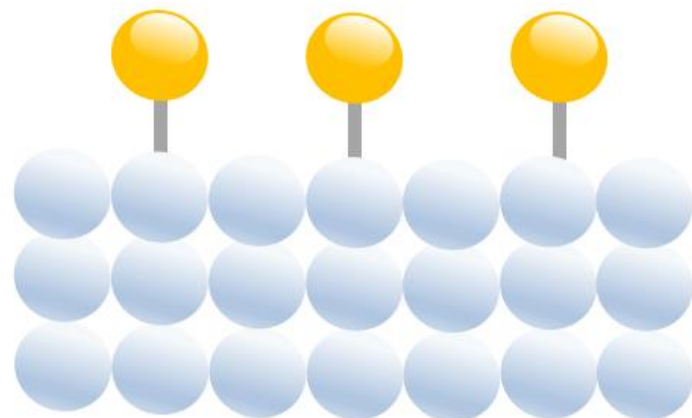
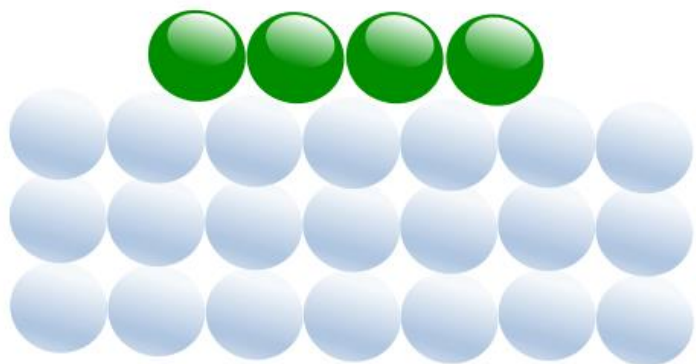
Czynniki wpływające na proces c.d.

Rodzaj adsorbentu - adsorpcja jest zjawiskiem powierzchniowym więc zwiększenie pola powierzchni adsorbentu zwiększa całkowitą ilość substancji zaadsorbowanej.

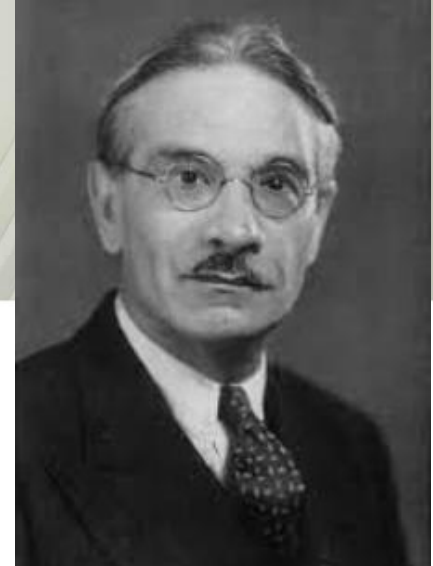


Czynniki wpływające na proces c.d.

Rodzaj adsorbatu - gazy łatwo ulegające skropleniu ulegają adsorpcji fizycznej, adsorpcja chemiczna występuje wtedy, gdy gaz może utworzyć wiązanie chemiczne z ciałem stałym.



Izoterma Freundlicha 1895



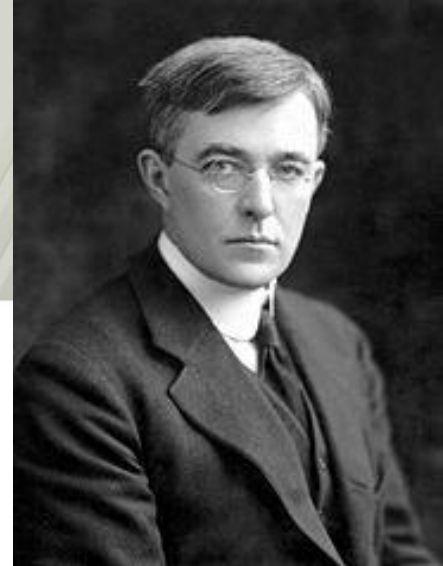
Herbert Max
Finlay Freundlich
1880–1941

Adsorpcję na granicy ciało stałe roztwór opisywana jest za pomocą empirycznego równania Freundlicha. Równanie to stosuje się szczególnie do adsorpcji na mikroporowatych węglu aktywnym z rozcieńczonych roztworów wodnych związków organicznych.

$$a = k \cdot p^{\frac{1}{n}} \quad \text{lub} \quad a = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

gdzie: a - adsorpcja rzeczywista,
 k - stała,
 p - ciśnienie adsorbatu,
 c - stężenie adsorbatu,
 n - parametr doświadczalny.

Izoterma Langmuira 1916



Irving Langmuir
1881-1957

- proces adsorpcji zachodzi na centrach aktywnych,
- adsorbent pokrywa się warstwą monomolekularną,
- cząsteczki zaadsorbowane nie oddziałują ze sobą,
- proces adsorpcji ma charakter dynamicznej równowagi pomiędzy adsorpcją i desorpcją.

Izoterma Langmuira opisuje dobrze przypadki chemisorpcji.

$$a = a_m \frac{Kp}{(1+Kp)}$$

gdzie: a - adsorpcja rzeczywista,
 a_m - wielkość adsorpcji odpowiadająca
zapełnieniu monowarstwy,
 K - stała równowagi adsorpcji,
 p - ciśnienie adsorbatu.

Izoterma BET 1938

Adsorpcja fizyczna z fazy gazowej zachodzi wielowarstwowo, cząsteczki adsorbują się na powierzchni adsorbentu w sposób zlokalizowany, na zaadsorbowanych cząsteczkach mogą się adsorbować kolejne warstwy.



Stephen
Brunauer
1903-1986



Paul Houhg
Emmet
1900-1985

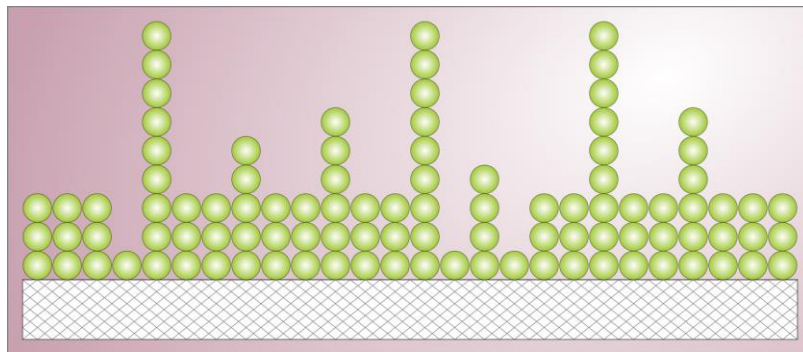


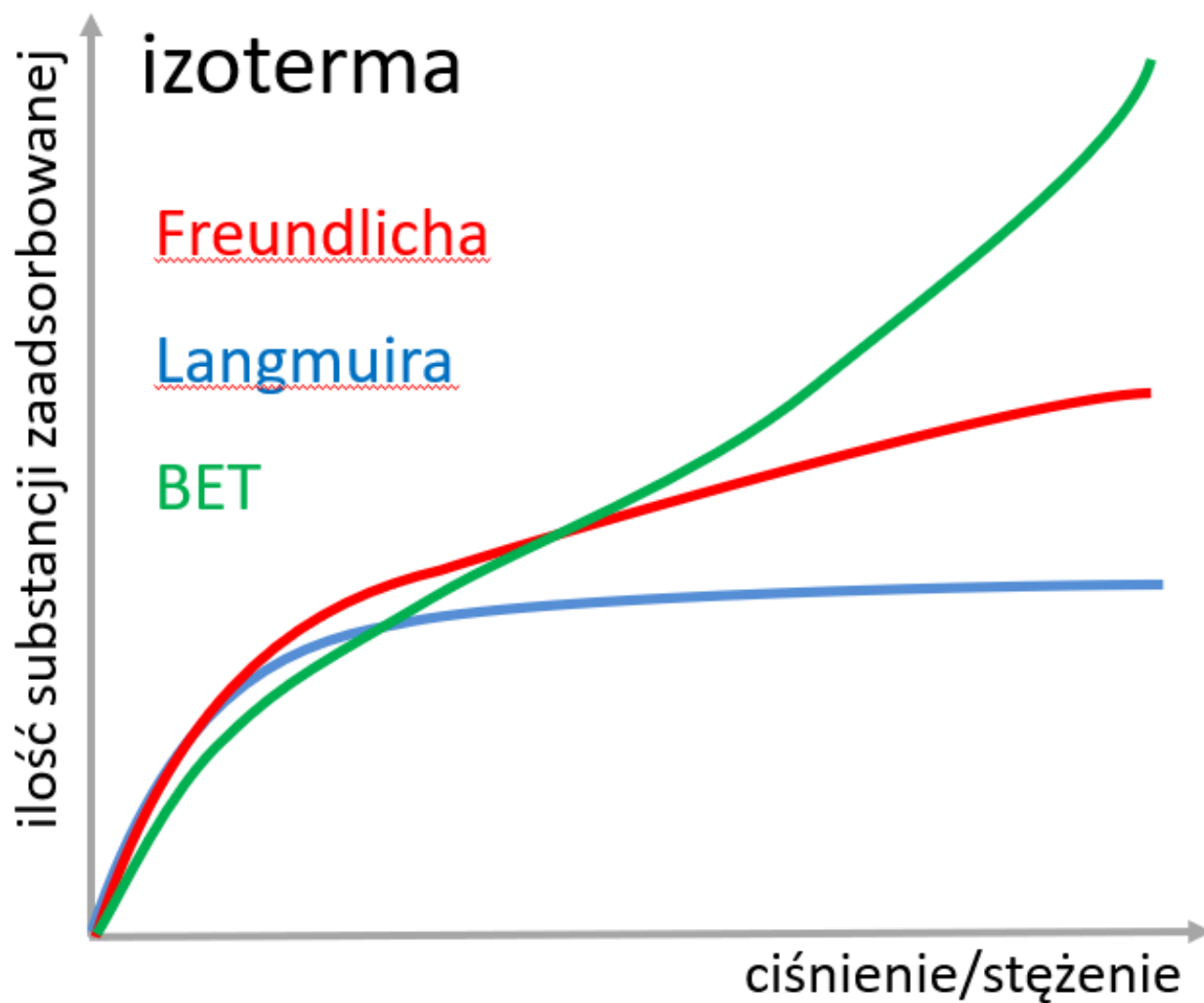
Edward
Teller
1908-2003

Izoterma BET 1938

$$a = a_m \frac{C \frac{p}{p^0}}{(1+p) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p^0} \right]}$$

gdzie: a - adsorpcja rzeczywista,
 a_m - adsorpcja monowarstwy,
 p - ciśnienie adsorbatu,
 p^0 - prężności pary nasyconej adsorbatu
 K – stała równowagi adsorpcji





ciała stałe, porowate, o silnie rozwiniętej powierzchni, nierozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Najczęściej stosowanymi adsorbentami są: żel krzemionkowy – SiO_2 , tlenek glinu – Al_2O_3 , glinokrzemiany, węgiel aktywny, poliamid, polipropylen, poliuretan



Sorbenty - zastosowanie

Pochłaniacze wilgoci, materiały chłonne, podłoże dla roślin, absorpcja toksycznych substancji z organizmu lub z otoczenia.

