

# Opis teoretyczny izoterm adsorpcji z fazy gazowej

## 1. Cel ćwiczenia

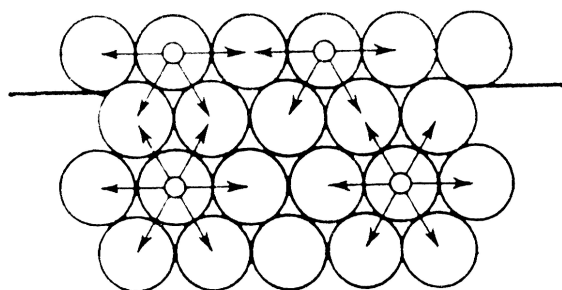
Celem ćwiczenia jest analiza teoretyczna izoterm adsorpcji z fazy gazowej.

## 2. Zagadnienia wprowadzające

Adsorpcja jest procesem fizycznym lub chemicznym zachodzącym na powierzchni graniczących ze sobą faz. W jej wyniku następuje zmiana stężenia substancji w warstwie międzyfazowej. Jeżeli cząsteczki adsorbentu wiązane są na powierzchni adsorbentu w wyniku działania sił Van der Waalsa, mostka wodorowego itp. to jest to adsorpcja fizyczna. Jeśli natomiast cząsteczki wiązane są na powierzchni na skutek zajścia reakcji chemicznej to jest to adsorpcja chemiczna.

Obok adsorpcji jako zjawiska powierzchniowego należy odróżnić absorpcję która związana jest z pochłanianiem w całej masie adsorbentu.

Proces adsorpcji zachodzi na skutek różnicy pomiędzy energią cząsteczek lub atomów na powierzchni adsorbentu oraz energii cząsteczek w jego wnętrzu. Ta dodatkowa energia cząsteczek jest energią powierzchniową. Związane są z nią siły powierzchniowe które są równoważone od strony wnętrza adsorbentu a od strony granicznej faz oddziałują z cząsteczkami adsorbentu powodując gromadzenie się ich na powierzchni adsorbentu (Rys. 1).



**Rysunek 1.** Warstwa powierzchniowa na granicy faz (Z. Sarbak, Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2000)

Adsorpcja chemiczna charakteryzuje się wydzielaniem ciepła adsorpcji o dużych wartościach rzędu dziesiątek i setek kJ/mol, trudną desorpcją i jednocząsteczkową warstwą adsorpcyjną. Procesy adsorpcji mogą zachodzić na granicy faz:

- ciecz / gaz
- ciecz / ciecz
- ciało stałe / gaz
- ciało stałe / ciecz

W praktyce najbardziej powszechnie wykorzystywane są procesy na granicy faz ciało stałe – gaz i ciało stałe – ciecz.

Badania naukowe dotyczące adsorpcji można podzielić na dwie grupy. Pierwszą z nich stanowią prace typowo eksperymentalne mające na celu otrzymanie wysoko wydajnych adsorbentów. Rezultatem tych badań są doświadczalnie zmierzona adsorpcja równowagowa, kinetyka adsorpcji oraz towarzyszące efekty cieplne. Drugą grupę badań stanowią badania teoretyczne procesów adsorpcji mające na celu zrozumienie zjawisk jakie im towarzyszą.

Osiągnięty stan równowagi adsorpcyjnej dla układów typu ciało stałe/gaz można opisać w trojaki sposób:

1. Izoterma adsorpcji – równowaga adsorpcyjna w stałej temperaturze ( $T = const$ )

$$n = f(p)_T$$

2. Izobara adsorpcji – równowaga adsorpcyjna pod stałym ciśnieniem ( $p = const$ )

$$n = f(T)_p$$

3. Izotera adsorpcji – równowaga przy stałej ilości zaadsorbowanej ( $n = const$ )

$$p = f(T)_n$$

Spośród wielu modeli teoretycznych opisujących równowagę adsorpcji można wymienić najbardziej znane i popularne: r-nie Henry'ego, Freundlicha, Langmuira, BET oraz teorię potencjałową. Niektóre z wyżej wymienionych równań izoterm oparte są na modelu siatkowym natomiast teoria potencjałowa zakłada dyfuzyjny charakter warstwy adsorpcyjnej.

## 2.1 Równanie Henry'ego

Równowagę adsorpcyjną można przedstawić następująco:

cząsteczka w fazie gazowej  $\Leftrightarrow$  cząsteczka na adsorbencie

(kompleks adsorpcyjny)

W przypadku jednorodnej powierzchni stężenie substancji w warstwie powierzchniowej  $x$  jest proporcjonalne do stężenia substancji  $c$  w fazie gazowej:

$$x = K \cdot c \quad (1)$$

gdzie  $K$  jest współczynnikiem proporcjonalności, nazywanym stałą równowagi adsorpcji.

Wiadomo, że dla gazów doskonałych  $c = p/RT$  i dlatego możliwe jest wyznaczenie całkowitej ilości zaadsorbowanej  $N$  w stałych warunkach temperatury i objętości.

$$N = \frac{K}{RT} p \quad (2)$$

Wielkość  $N$  wyraża się często liczbą moli na 1g adsorbentu. Zamiast wielkości  $N$  można stosować w badaniach procesu adsorpcji ilość substancji zaadsorbowanej  $N_t$ , przypadającą na jednostkę powierzchni adsorbentu

$$N_t = \frac{N}{s} = l^s x \quad (3)$$

gdzie:

$N_t$  - wyraża liczbę mikromoli na 1 cm<sup>2</sup> lub liczbę cząsteczek na 1nm<sup>2</sup> (100Å<sup>2</sup>),

$l^s$  - grubość warstwy adsorpcyjnej,

$s$  - powierzchnia właściwa adsorbentu.

Przy małym ciśnieniu gazu wielkość jego adsorpcji  $N$  (na 1g adsorbentu) lub  $N_t$  (na jednostkę powierzchni adsorbentu) jest proporcjonalna do stężenia lub ciśnienia w fazie objętościowej. Jest to zależność analogiczna do równania Henry'ego opisującego rozpuszczalność gazów w cieczach. *Równanie (2) jest postacią najprostszego równania izotermy adsorpcji. Zwane jest ono równaniem Henry'ego dla izotermy adsorpcji, a jego stała – stałą Henry'ego.*

W odróżnieniu od wielkości  $N$ , zależnej od powierzchni właściwej adsorbentu, wielkości  $N_t$  zależy jedynie od natury składników układu adsorbent + adsorbat przy stałych  $p$  i  $T$ . Wielkości te zwane są absolutnymi wielkościami adsorpcji dla nieporowatych lub szeroko porowatych adsorbentów o jednorodnej powierzchni stałymi fizyko-chemicznymi.

Zamiast stężenia powierzchniowego  $x$  lub całkowitej ilości zaadsorbowanej substancji  $N$ , często wygodniej jest stosować wielkość  $\theta$  wyrażającą **stopień pokrycia powierzchni** adsorbentu

$$\theta = \frac{x}{x_m} = \frac{N_t}{M} \quad (4)$$

gdzie:  $x_m$  oraz  $M$  oznaczają wielkości odpowiadające całkowitemu pokryciu powierzchni jednocząsteczkową warstwą danego adsorbentu.

Z równania (4) wynika fakt, że pokrycie powierzchni w obszarze *Henry'ego* jest proporcjonalne do ciśnienia substancji w fazie gazowej.

## 2.2 Równanie Izotermy Adsorpcji Freundlicha

Boedeker [2] bedeker 1895r. podał po raz pierwszy empiryczne równanie izotermy adsorpcji w postaci:

$$N = Kp^{1/n} \quad (5)$$

w której  $K$  i  $n$  są stałymi. Równanie to zwane jest *równaniem izotermy adsorpcji Freundlicha*. Nazwa ta przyjęła się dlatego, że Freundlich[3] przypisywał temu równaniu wielkie znaczenie i rozpowszechniał jego stosowanie.

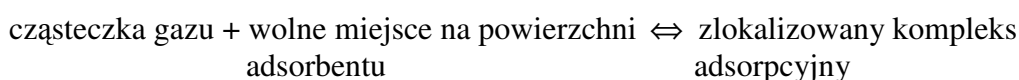
Równanie to jest proste i wygodne w użyciu, jednak nie zawsze opisuje dokładnie dane doświadczalne w szerokim zakresie ciśnień. Było ono szeroko stosowane w literaturze naukowej w charakterze równania empirycznego używanego do celów jakościowych. Przez wiele lat wydawało się, że równanie Freundlicha nie ma żadnej poważniejszej podstawy teoretycznej. Okazało się jednak, że równanie to w innej postaci, podanej przez Halseya [3], jest użyteczne także w teoretycznych rozważaniach procesu adsorpcji.

## 2.3 Izoterma adsorpcji Langmuira

Model adsorpcji Langmuira opiera się na następujących założeniach:

- na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba *miejsc aktywnych* (proporcjonalna do wielkości powierzchni)
- na każdym z tych miejsc może zaadsorbować się tylko jedna cząsteczka adsorbentu
- wiązanie z adsorbentem może mieć charakter fizyczny lub chemiczny, lecz dostatecznie silne, aby cząsteczki zaadsorbowane nie przemieszczały się po powierzchni- mamy więc do czynienia ze *zlokalizowaną adsorpcją*
- pomijane jest również oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami adsorbentu w warstwie powierzchniowej
- na powierzchni adsorbentu tworzy się jednocząsteczkowa warstwa adsorpcyjna

Przy takich założeniach równowagę adsorpcyjną można przedstawić następująco:



Równanie na stałą równowagi tego procesu można zapisać w postaci:

$$K = \frac{N_t}{pN_t^0} = \frac{\theta}{p\theta_0} \quad (6)$$

gdzie:

$N_t^0$  -stężenie powierzchniowe wolnych miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu,

$\theta_0 = N_t^0 / M$  -stopień pokrycia powierzchni adsorbentu wolnymi miejscami aktywnymi,

$N_t$  - stężenie powierzchniowe zajętych miejsc aktywnych (stężenie powierzchniowe substancji zaadsorbowanej).

Oczywiście

$$N_t + N_t^0 = M \quad (7)$$

lub

$$\theta + \theta_0 = 1 \quad (8)$$

Podstawiając do równania (6) wielkość  $N_t^0$  z równania (7) lub  $\theta_0$  z równania (8) otrzymuje się:

$$K = \frac{N_t}{p(M - N_t)} = \frac{\theta}{p(1 - \theta)} \quad (9)$$

a po przekształceniach

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (10)$$

lub

$$N_t = \frac{MKp}{1 + Kp} \quad (11)$$

Wyrażenia (10) i (11) przedstawiają różne postacie *równania izotermy adsorpcji Langmuira*. Zgodnie z założeniami przyjętymi przez Langmuira, jest to równanie zlokalizowanej adsorpcji na jednorodnej powierzchni, przy braku oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbentu. W obszarze małych ciśnień w fazie gazowej  $Kp \ll 1$  i wtedy

$$\theta \approx Kp \quad (12)$$

$$N_t = MKp \quad (13)$$

to znaczy adsorpcja jest proporcjonalna do  $p$ , a więc w tym obszarze ciśnień *równanie Langmuira przechodzi w równanie Henry'ego*.

## 2.4 Potencjałowa teoria adsorpcji Euckena – Polanyi'ego

Teoria Langmuira opiera się na podstawowym założeniu, że warstwa adsorpcyjna jest monomolekularna. W ten sposób nawet przy całkowitym pokryciu powierzchni, liczba cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni nie może przewyższać liczby miejsc aktywnych. Monomolekularna warstwa adsorpcyjna ekranuje całkowicie działanie sił adsorpcyjnych, co uniemożliwia powstawanie następnej warstwy.

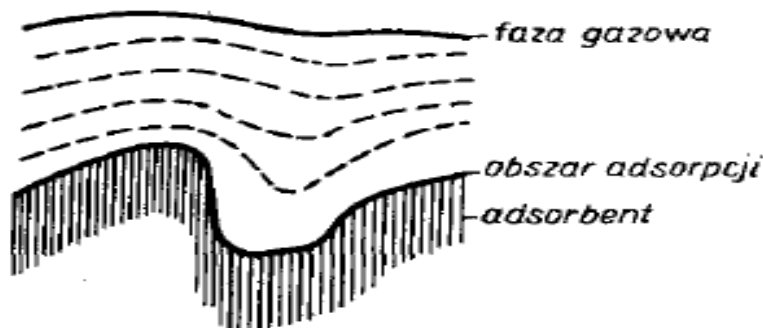
Chociaż teoria Langmuira została w wielu przypadkach potwierdzona, zwłaszcza w pomiarach adsorpcji gazów pod niewielkimi ciśnieniami, to jednak, jak już wspomniano poprzednio, w wielu przypadkach adsorpcji nie wystarcza ona do całkowitego wyjaśnienia zachodzących zjawisk.

Równoległe z teorią Langmuira rozwinęła się *teoria wielocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej* zwana też *teorią potencjalną*. Teorię tę opracował Eucken (1914r.) i Polanyi (1916-22 r.) Polanyi wyszedł z założenia, że siły adsorpcyjne działają na odległościach znacznie przekraczających wymiary pojedynczej cząsteczki i że nie są one ekranowane przez pierwszą warstwę adsorbenta. Warstwa adsorpcyjna ma zatem charakter dyfuzyjny i jej gęstość zmienia się w zależności od odległości od powierzchni, tak na przykład, jak zmienia się gęstość atmosfery.

Podstawowym pojęciem teorii wielocząsteczkowej jest pojęcie *potencjału adsorpcyjnego*, który oznacza pracę, jaką należy wykonać na to żeby przenieść 1 mol adsorbowanej substancji z określonego miejsca otaczającej przestrzeni do warstwy adsorpcyjnej. Polanyi zakłada, że ten potencjał adsorpcyjny w szerokim zakresie temperatur nie zależy od temperatury i że między cząsteczkami adsorbentu działają siły van der Waalsa. W ten sposób gaz w warstwie powierzchniowej przypomina zwykły gaz poddany działaniu dużych ciśnień i niskich temperatur. Wynika stąd, że adsorbowany gaz opisać można równaniem analogicznym do równania van der Waalsa

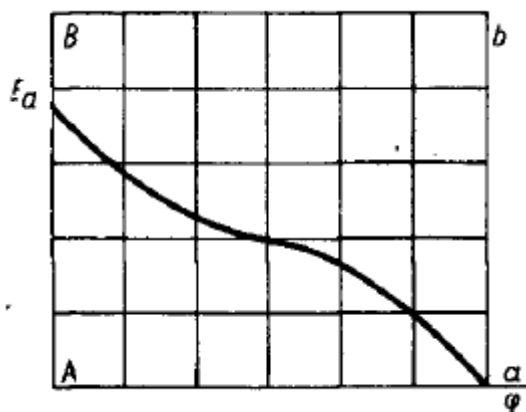
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (14)$$

Siły adsorpcyjne tworzą przy powierzchni pole sił zwane *pojemnością potencjału adsorpcyjnego*. W obszarze powierzchniowym można przeprowadzić przypuszczalne *powierzchnie ekwipotencjalne* (o takiej samej wielkości potencjału adsorpcyjnego), które na przekroju pokazanym na rysunku poniżej mają postać linii przerywanych. Przestrzeń zawarta między każdymi dwoma liniami odpowiada określonej objętości.



**Rysunek 2.** Przekrój warstwy zaadsorbowanej wg. Potencjałowej teorii adsorpcji (Z. Sarbak, Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2000)

Wynika stąd zależność pomiędzy potencjałem adsorpcyjnym  $E_a$  a objętością warstwy powierzchniowej  $\varphi$ . W miarę oddalania się od powierzchni wzrasta objętość lecz maleje wielkość potencjału adsorpcyjnego  $E_a$ . Poniższy rysunek przedstawia zmianę wielkości potencjału adsorpcyjnego  $E_a$  jako funkcję objętości  $\varphi$ .



**Rysunek 3.** Krzywa charakterystyczna adsorpcji (J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa 1979)

Powyższą zależność Polanyi nazwał krzywą charakterystyczną adsorpcji, funkcję zaś  $E_a = f(\varphi)$ , *funkcją charakterystyczną adsorpcji*. Najbardziej charakterystyczną cechą tej funkcji jest to, że zarówno ona jak i siły adsorpcyjne nie zależą od temperatury. Dlatego też krzywe odtwarzające zależność funkcjonalną  $(E_a, \varphi)$  w różnych temperaturach zlewają się w jedną krzywą przedstawioną na rysunku powyżej. Opierając się na tej własności funkcji  $E_a = f(\varphi)$  możemy ją wykreślić dla jakiejś jednej temperatury i następnie posługiwać się nią w celu wykreślenia izoterm adsorpcji w innych temperaturach. Najprostszy przypadek spotykany jest wówczas, gdy temperatura jest odpowiednio niska. Można wtedy uważać, że cała warstwa adsorpcyjna jest wypełniona cieczą o stałej gęstości  $d_s$ , przy czym ciśnienie nad jej powierzchnią jest równe prężności pary nasyconej  $p_s$  w danej temperaturze. Jeżeli w fazie gazowej ciśnienie w równowadze wynosi  $p$ , to na podstawie rozważań termodynamicznych otrzymujemy, że

$$E_a = RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (15)$$

Między objętością warstwy adsorpcyjnej  $\varphi$ , jej gęstością  $d_s$  i ilością zaadsorbowanej substancji  $N$  istnieje zależność  $\varphi = N/d_s$ . Oznaczając doświadczenie  $N$  i  $p$ , znając dla danego gazu w danej temperaturze wielkości  $p_s$  i  $d_s$  można wyrazić  $E_a$  jako funkcję adsorpcji dla określonej temperatury, a na jej podstawie izotermy dla pozostałych temperatur. Zgodnie z badaniami Titowa otrzymane w ten sposób izotermy wykazały doskonałą zgodność z izotermami otrzymanymi doświadczalnie.

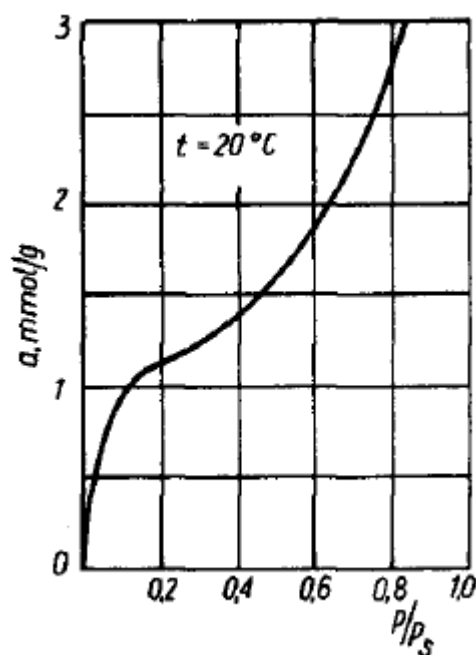
Należy zwrócić uwagę na jeszcze jedną cechę teorii Polanyi'ego. Przyjmując mianowicie, że stan warstwy adsorpcyjnej można scharakteryzować równaniem van der Waalsa, w odpowiednio niskiej temperaturze będzie można zaobserwować nie tylko wzrost stężenia gazu lecz również jego kondensację. *Od takiej kondensacji, która może odbywać się na powierzchni płaskiej adsorbentu, należy odróżnić kondensację kapilarną zachodzącą tylko w przypadku, gdy adsorbent ma strukturę porowatą.*

Teoria Polanyi'ego wykazuje w niektórych przypadkach dobrą zgodność z doświadczeniem i miała okres pewnej popularyzacji. Wskutek jednak małej zdolności do przewidywania kształtów izoterm czy też wyznaczenia wielkości powierzchni właściwej

adsorbentów, nie mogła ona osiągnąć większego znaczenia. Założenie teorii o dalekosiężnym oddziaływaniu sił adsorpcyjnych wydaje się też dla wielu autorów nie do przyjęcia, w dalszym swym rozwoju teoria adsorpcji wielowarstwowej została znacznie przerobiona i zmodyfikowana.

## 2.5 Teoria wielomolekularnej adsorpcji par Brunauera, Emmetta i Tallera

Charakterystycznym zjawiskiem w adsorpcji par jest przechodzenie do kondensacji przy ciśnieniu pary nasyconej. W takich warunkach wielkość adsorpcji pary cieczy zwilżającej powierzchnię adsorbenta staje się nieskończenie duża. Dlatego, gdy w obszarze zapełniania się monowarstwy wzrost adsorpcji zmniejsza się z podwyższeniem ciśnienia (na wykresie izotermy powstaje odcinek wypukły), to przy dalszym podwyższeniu ciśnienia (gdy  $p$  zbliża się do  $p_s$ ) przyrost adsorpcji powinien wzrastać. Warstwa adsorpcyjna w tym przypadku staje się grubsza i przy  $p = p_s$  następuje objętościowa kondensacja. Tak więc adsorpcja staje się wielomolekularna i izoterma przechodzi przez punkt przegięcia. Na rysunku poniżej przedstawiony został przebieg izotermy adsorpcji benzenu w 20°C na jednorodnej powierzchni grafitowanej sadzy. Izoterma ta ma kształt litery S i jest całkowicie odwracalna (tzn. desorpcja benzenu przebiega wzdłuż tej samej krzywej). Takiego kształtu izotermy adsorpcji nie przewiduje teoria Langmuira natomiast teoria Polanyi'ego też jej dokładnie nie opisuje.

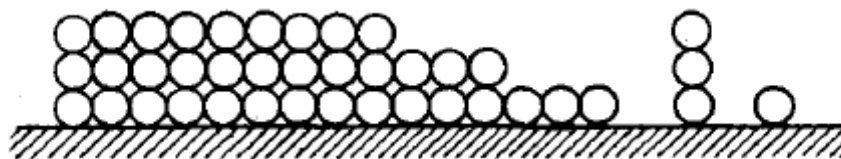


**Rysunek 4.** Izoterma adsorpcji benzenu na sadzy grafitowanej w temperaturze 20 °C (J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa 1979).

W 1938 r. Brunauer, Emmet i Teller w oparciu o teorię Langmuira opracowali teorię adsorpcji wielomolekularnej. Podstawowym założeniem ich teorii (w skrócie teorii BET) jest możliwość zastosowania równania Langmuira do każdej warstwy adsorpcyjnej. Zgodnie z tą teorią przy adsorpcji pary cząsteczka, trafiająca na zajęte miejsce adsorpcyjne powierzchni adsorbenta nie opuszcza go natychmiast, lecz tworzy krótkotrwały kompleks adsorpcyjny. Ze wzrostem ciśnienia pary (gdy  $p$  zbliża się do ciśnienia pary nasyconej  $p_s$ ) ilość niezajętych miejsc na powierzchni adsorbenta zmniejsza się. Zmniejsza się też ilość miejsc aktywnych zajętych przez jedną cząsteczkę adsorbentu, ponieważ tworzą się podwójne i potrójne



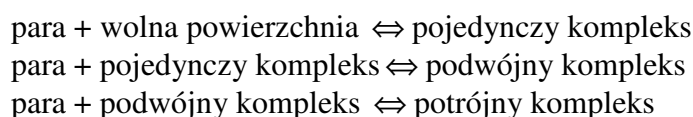
kompleksy adsorpcyjne itd. Poniższy rysunek przedstawia model wielomolekularnej adsorpcji, przyjęty w teorii BET.



**Rysunek 5.** Schematyczny obraz adsorpcji w warstwach wielocząsteczkowych (Z. Sarbak, Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2000).

Wyprowadzając równanie izoterm adsorpcji wielomolekularnej pary pominięte zostaną oddziaływania pomiędzy cząsteczkami adsorbentu w warstwie powierzchniowej wzdłuż powierzchni adsorbentu.

Możliwe jest zapisanie wielomolekularnej adsorpcji par na jednorodnej powierzchni jako szereg równowag, które można przedstawić następująco:



itd.

Jeżeli oznaczymy  $\theta'$ ,  $\theta''$ ,  $\theta'''$ , ... ułamki powierzchni adsorbentu, pokrytej pojedynczymi, podwójnymi, potrójnymi itd. kompleksami adsorpcyjnymi to całkowita ilość zaadsorbowanej pary będzie wyrażona równaniem

$$N_t = M(\theta' + 2\theta'' + 3\theta''' + \dots) \quad (16)$$

Główne równanie izoterm adsorpcji w teorii BET ma postać:

$$\theta = \frac{c \cdot \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_s}\right]} \quad (17)$$

Równanie (17) jest *izotermą wielomolekularnej adsorpcji pary Brunauera, Emmetta i Tallera* lub krótko *równaniem BET*.

Równanie BET wypełniło lukę w interpretacji izoterm adsorpcji. Przyjęte ono zostało jako ogólna metoda wyznaczania powierzchni właściwej adsorbentów na podstawie danych dotyczących adsorpcji. Równanie (17) można bowiem przedstawić w postaci liniowej

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{N_t \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{M \cdot c} + \frac{c-1}{M \cdot c} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (18)$$

i wówczas przedstawiając izotermę adsorpcji w układzie współrzędnych  $(p/p_s)/[a(1-p/p_s)]$  vs.  $p/p_s$  można  $M$  i  $c$  wyznaczyć z nachylenia prostej i punktu przecięcia jej z osią rzędnych. Mianowicie  $tg\alpha = (c-1)/(M \cdot c)$  zaś odcinek  $b = 1/(M \cdot c)$ . Znając wartość  $M$  można przy pomocy równania (18) obliczyć powierzchnię właściwą badanego adsorbentu. Klasyczny pomiar powierzchni właściwej adsorbentów metodą BET prowadzi się przy pomocy niskotemperaturowej ( $-195^\circ\text{C}$ ) izotermi adsorpcji azotu przyjmując  $\omega_m = 16,2 \text{ \AA}^2$ .

Najbardziej typowe odchylenie dopasowania krzywej teoretycznej do danych doświadczalnych polega na tym, że równanie BET przewiduje zbyt małą adsorpcję pod niskimi ciśnieniami i zbyt dużą pod wysokimi.

## 2.6 Uogólnienia modelu adsorpcji Langmuira

Jak wcześniej wspomniano, równanie Langmuira zakłada przebieg adsorpcji na powierzchni jednorodnej energetycznie (wszystkie miejsca adsorpcyjne są równocenne) oraz zaniedbuje efekty oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi molekułami. Powszechnie wiadomo jednak, że rzeczywiste układy adsorpcyjne w mniejszym lub większym stopniu odbiegają od zachowania idealnego. W związku z tym w literaturze naukowej pojawiły się propozycje modyfikacji izotermi Langmuira. Na szczególną uwagę zasługuje równanie Fowlera-Guggenheima znane również jako r-nie Bragga-Wiliamsa lub r-nie Frumkina. Jest ono rozszerzeniem izotermi Langmuira w oparciu o teorię średniego pola (Mean Field Approximation, MFA). MFA polega na zastąpieniu bezpośrednich oddziaływań cząstka-cząstka uśrednionym, efektywnym potencjałem układu działającym na każdą z cząstek. Równanie Fowlera-Guggenheima ma następującą postać:

$$\theta = \frac{pK \exp\left\{\frac{\omega\theta}{kT}\right\}}{1 + pK \exp\left\{\frac{\omega\theta}{kT}\right\}} \quad (19)$$

gdzie  $\omega$  jest parametrem oddziaływania pomiędzy zaadsorbowanymi molekułami. Jak można wywnioskować z powyższego równania efekty oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi molekułami są przyczyną dodatnich odchyżeń od izotermi Langmuira.

Kolejną modyfikacją równania Langmuira jest rozszerzenie jego stosowalności na przypadek adsorpcji na niejednorodnych energetycznie powierzchniach. Większość stosowanych adsorbentów jest w większym lub mniejszym stopniu niejednorodna energetycznie. Stosunkowo prostą metodą uogólnienia r-nia Langmuira stosowaną w tym przypadku jest przybliżenie całkowite:

$$\theta_t(p, T) = \int_{\Omega} \theta_L(p, T, \varepsilon) \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (20)$$

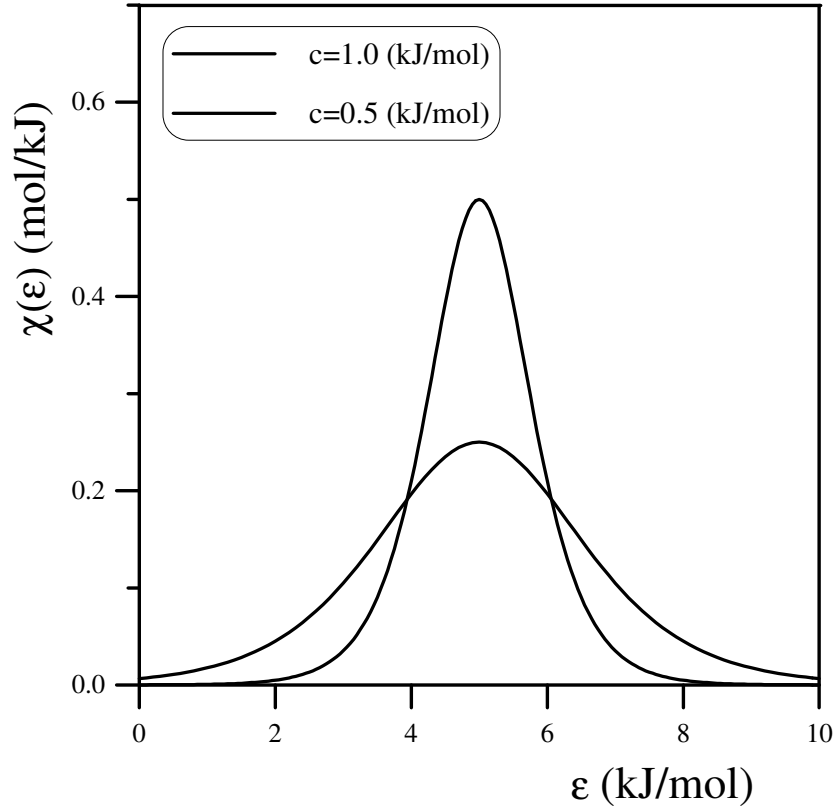
gdzie tzw. izoterma lokalna  $\theta_L$  jest równaniem opisującym adsorpcję na powierzchni jednorodnej energetycznie,  $\chi(\varepsilon)$  jest funkcją opisującą dystrybucję wartości energii adsorpcji pomiędzy różne miejsca adsorpcyjne a  $\Omega$  jest fizyczną dziedziną funkcji  $\chi$ . Łatwym sposobem rozwiązania równania całkowego (20) jest tzw. Przybliżenie Kondensacyjne. Podstawiając za  $\theta_L$  równanie izotermy Langmuira (10) oraz stosując quasi-gaussowską funkcję  $\chi(\varepsilon)$ :

$$\chi(\varepsilon) = \frac{\frac{1}{c} \exp\left\{\frac{\varepsilon - \varepsilon^0}{c}\right\}}{\left(1 + \exp\left\{\frac{\varepsilon - \varepsilon^0}{c}\right\}\right)^2} \quad (21)$$

otrzymuje się równanie izotermy Langmuira-Freundlicha (LF):

$$\theta = \frac{\left(pK \exp\left\{\frac{\varepsilon^0}{kT}\right\}\right)^{kT/c}}{1 + \left(pK \exp\left\{\frac{\varepsilon^0}{kT}\right\}\right)^{kT/c}} \quad (22)$$

gdzie  $\varepsilon^0$  jest najbardziej prawdopodobną wartością energii adsorpcji a  $kT/c \in (0,1)$  jest parametrem opisującym stopień niejednorodności energetycznej układu adsorpcyjnego. Gdy  $kT/c = 1$  równanie powyższe redukuje się do izotermy Langmuira; ze spadkiem wartości  $kT/c$  rośnie niejednorodność energetyczna powierzchni. Poniższy rysunek przedstawia funkcję  $\chi(\varepsilon)$ :



**Rysunek 7.** Postać funkcji rozkładu energii adsorpcji (21) gdy  $\varepsilon_i^0 = 5 \text{ kJ/mol}$ , dla dwóch wartości parametru heterogeniczności  $c$ .

Z praktycznego punktu widzenia r-nie (22) wygodnie jest stosować w postaci liniowej:

$$\ln \frac{\theta_i}{1-\theta_i} = \frac{kT}{c} \left[ \ln K + \frac{\varepsilon^0}{kT} \right] + \frac{kT}{c} \ln p \quad (23)$$

Wykreślając eksperymentalną izotermę adsorpcji we współrzędnych  $\ln \theta_i / (1 - \theta_i)$  versus  $\ln p$  parametry  $kT/c$  oraz  $K \exp\{\varepsilon^0 / kT\}$  wyznacza się z parametrów prostej przechodzącej przez punkty eksperymentalne.

Stosując przybliżenie całkowe z równaniem Fowlera-Guggenheima jako izotermą lokalną oraz quasi-gaussowską  $\chi(\varepsilon)$  otrzymuje się kolejne uogólnienie r-nia Langmuira uwzględniające zarówno niejednorodność energetyczną układu adsorpcyjnego jak również efekty oddziaływań międzycząsteczkowych:

$$\theta_t = \frac{N_t}{M} = \frac{\left( pK \exp\left\{ \frac{\varepsilon^0}{kT} \right\} \right)^{kT/c} \exp\left\{ \frac{\omega\theta_t}{c} \right\}}{1 + \left( pK \exp\left\{ \frac{\varepsilon^0}{kT} \right\} \right)^{kT/c} \exp\left\{ \frac{\omega\theta_t}{c} \right\}} \quad (24)$$

Równanie to często nazywane jest r-niem izotermy GLF (Generalized Langmuir-Freundlich). Jego liniowa postać może być zapisana następująco:

$$\ln \frac{\theta_t}{1-\theta_t} + \frac{\omega\theta_t}{c} = \frac{kT}{c} \left[ \ln K + \frac{\varepsilon^0}{kT} \right] + \frac{kT}{c} \ln p \quad (25)$$

Widać, iż w przypadku r-nia GLF (24) nie jest możliwe wyznaczenie parametrów izotermy metodą regresji liniowej. Dopasowanie bowiem powyższego równania do danych doświadczalnych wymaga wykreślenia izotermy we współrzędnych  $\ln \theta_t / (1-\theta_t) + \omega\theta_t / c$  versus  $\ln p$ . Można oczywiście zaproponować metodę iteracyjną, w której w pierwszym kroku obliczeń należy przyjąć jakieś racjonalne wartości parametrów  $\omega/kT$  oraz  $c/kT$  a następnie metodą regresji liniowej wyznaczyć „poprawioną” wartość parametru heterogeniczności. Generalnie jednak w celu wyznaczenia parametrów izotermy GLF stosuje się bardziej zaawansowane metody numeryczne.

### 3. Opis ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest analiza doświadczalnych izoterm adsorpcji przy pomocy równań Langmuira-Freundlicha LF (23) oraz jego uogólnionej postaci GLF (25). Zadanie to zrealizowane zostanie przy pomocy arkusza kalkulacyjnego programu OpenOffice.org. Plik znajduje się w folderze wskazanym przez prowadzącego ćwiczenia.

#### 3.1 Opis zawartości dokumentu

Dokument zawiera cztery arkusze nazwane odpowiednio [LF], [GLF], [Silnik] oraz [Dane]. Zasadnicza praca odbywa się w arkuszach [LF] oraz [GLF], arkusz [Dane] zawiera zestawy doświadczalnie zmierzonych izoterm. Dostęp do arkusza [Silnik] jest zablokowany (arkusz jest ukryty). Zawartość komórek koloru żółtego mogą być edytowane. Ze względów praktycznych możliwość zapisu zmodyfikowanego dokumentu jest zablokowana.

### 3.2. Wykonanie ćwiczenia

Zadanie podzielone jest na dwa etapy. W pierwszym z nich doświadczalnie zmierzone izotermy adsorpcji należy przeanalizować liniową postacią równania Langmuira-Freundlicha (23). Należy przeanalizować wskazane przez prowadzącego ćwiczenia izotermy doświadczalne wyznaczone dla danego układu adsorpcyjnego w trzech różnych temperaturach. Znajdują się one w arkuszu [Dane]. Należy zaznaczyć obszar z danymi konkretnej izotermy (dwie kolumny z liczbami), kliknąć lewym przyciskiem myszy i wybrać „kopiuj”. Następnie po przejściu do arkusza [LF] należy wkleić dane w obszarze zielonym (znaczyć pierwszą komórkę w lewej kolumnie o adresie **C17**, kliknąć lewym przyciskiem myszy i wybrać „wklej”. Dodatkowo wymagane jest ręczne wpisanie liczby punktów doświadczalnych izotermy  $n$  w komórce **C3**.

Przeprowadzenie regresji liniowej r-niem (23) wymaga założenia jakiejś wartości pojemności monowarstwy  $M$ . Musi to być liczba nie mniejsza niż maksymalne pokrycie powierzchni uzyskane podczas przeprowadzania eksperymentu (maksymalna wartość w kolumnie **D** arkusza [LF] – obszar zielony). Zadanie sprowadza się do wpisywania kolejnych, rosnących wartości  $M$  i obserwowaniu wartości błędu dopasowania (średniej sumy kwadratów odchyleń) oraz jakości dopasowania krzywych teoretycznych do punktów doświadczalnych (w arkuszu wyświetlane są dwa wykresy, wykres regresji liniowej (23) oraz porównanie izotermy doświadczalnej z teoretyczną, obliczoną przy pomocy r-nia (22)).

W momencie uzyskania najlepszego dopasowania (najmniejsza wartość funkcji błędu) należy zanotować parametry prostej  $a$  i  $b$ . Służą one do obliczenia parametrów równania izotermy Langmuira-Freundlicha:

$$kT/c = a \quad ()$$

$$K \exp\{\varepsilon^0/kT\} = \exp\{b/a\} \quad ()$$

Należy pamiętać, że parametry r-nia LF są temperaturowo zależne. Wartość  $kT/c$  wyznaczona dla trzech różnych izoterm musi rosnać z temperaturą. Zwykle pojemność monowarstwy  $M$  maleje ze wzrostem temperatury.

Po uzyskaniu zadowalającej zgodności krzywych teoretycznych z danymi doświadczalnymi należy zanotować otrzymane wartości parametrów r-nia LF oraz korespondujące wartości

błędu dopasowania oraz skopiować uzyskane wykresy regresji liniowej do dokumentu edytora tekstu. Jest to niezbędne do przygotowania opracowania wyników ćwiczenia.

Druga część ćwiczenia polega na analizie tych samych danych doświadczalnych równaniem GLF (24). Jak wcześniej opisano jest to bardziej złożony problem. Można spróbować zrobić to w następujący sposób. W arkuszu [GLF] należy wpisać wartości  $kT/c$  oraz  $M$  uzyskane dla danej izotermy modelem LF. Początkowa wartość  $\omega/kT$  wynosi zero co oznacza, że model GLF upraszcza się do LF. Następnie należy stopniowo zwiększać wartość  $\omega/kT$  (np. o 0,1) i obserwować błąd pasowania oraz zgodność krzywych teoretycznych z punktami doświadczalnymi. W każdym kroku obliczeń na skutek wpisania nowej wartości  $\omega/kT$  zmienia się wyliczona wartość  $kT/c$  wyświetlana w **polu niebieskim**. Należy ją przepisać w **pole żółte** jako nowo założoną wartość parametru heterogeniczności. W trakcie obliczeń można również zmieniać w niewielkim stopniu wartość  $M$  jeśli prowadzić to będzie do polepszenia zgodności teorii z doświadczeniem.

Wyniki należy przygotować w formie elektronicznej. Dokument edytora tekstu powinien zawierać informację o zestawie analizowanych danych doświadczalnych (układ adsorpcyjny), wyniki obliczeń w formie tabeli z uzyskanymi wartościami parametrów (wzór poniżej) oraz wykresy regresji liniowej modelami LF oraz GLF izoterm wyznaczonych w środkowej temperaturze (łącznie z odpowiednim opisem wykresu). Wykresy należy przenieść do dokumentu opracowania metodą kopiuj/wklej.

Temperatura	$K \exp\{\varepsilon^0/kT\}$	$M$	$kT/c$	Błąd dopasowania

Temperatura	$K \exp\{\varepsilon^0/kT\}$	$M$	$kT/c$	$\omega/kT$	Błąd dopasowania