

**Adsorpcją** nazywamy proces gromadzenia się substancji (atomów lub cząsteczek) z fazy fluidalnej (gazowej/ciekłej), na granicy jej kontaktu z fazą stałą. Faza stała w tym procesie nazywana jest **adsorbentem** a faza ruchoma **adsorbatem**. Adsorpcja ma charakter powierzchniowy czym różni się od **absorpcji** (polegającej na pochłanianiu substancji w całej objętości adsorbentu). Często procesy adsorpcji i absorpcji zachodzą równocześnie - mówimy wtedy o **sorpcji**. Procesy adsorpcji dzielimy na dwie grupy:

a) **adsorpcja fizyczna** (*fizysorpcja*) - proces odwracalny, nie tworzą się wiązania chemiczne adsorbat↔adsorbent, może powstawać wielowarstwa adsorpcyjna, może być zlokalizowana lub mobilna (cząsteczki mogą poruszać się na powierzchni adsorbentu).

b) **adsorpcja chemiczna** (*chemisorpcja*) - proces nieodwracalny, tworzą się wiązania chemiczne adsorbat↔adsorbent (adsorpcja zlokalizowana), powstaje jedynie monowarstwa, może być dysocjatywna.

W przypadku fizysorpcji warstwa zaadsorbowana może być usunięta z powierzchni adsorbentu przez zmniejszenie ciśnienia  $P$  w układzie adsorpcyjnym (w tej samej temperaturze w jakiej zachodziła adsorpcja), natomiast usunięcie warstwy chemisorpcyjnej wymaga wprowadzenia do badanego układu dodatkowych zaburzeń np. wygrzewania w wysokiej temperaturze lub bombardowania warstwy zaadsorbowanej jonami.

Ilość substancji zaadsorbowanej zależy od ciśnienia gazu, temperatur układu oraz powierzchni adsorbentu. Do ilościowego opisu zjawiska adsorpcji służy najczęściej **izoterma adsorpcji**, która podaje zależność pomiędzy ilością  $A$  zaadsorbowanego gazu (substancji) a jego ciśnieniem  $P$  w ustalonej temperaturze  $T$ .

**Izoterma adsorpcji** - wykres  $A = f(P)$ , sporządzony w stałej temperaturze  $T$ .

Klasyczną metodą, która pozwala na wyznaczenie izotermy adsorpcji jest **metoda wolumetryczna** - na podstawie pomiaru objętości  $V$  przestrzeni reakcyjnej i pomiaru ciśnienia  $P$  gazu przed i po zakończonej adsorpcji oblicza się ilość zaadsorbowanego gazu. W przypadku gdy adsorbentem jest drut lub taśma, ilość zaadsorbowanego gazu można wyznaczyć poprzez gwałtowne ogrzanie adsorbenta do wysokiej temperatury, w następstwie czego cała zaadsorbowana ilość gazu ulega **desorpcji** (proces przeciwny do zjawiska

adsorpcji). Przyrost ciśnienia  $P$  spowodowany desorpcją pozwala na ilościowy pomiar ilości zaadsorbowanej substancji. Najbardziej bezpośrednią metodą wyznaczania ilości zaadsorbowanej substancji jest jednak **metoda grawimetryczna**, która polega na ważeniu adsorbentu przed i po zajściu procesu adsorpcji.

## Model adsorpcji Langmuira

**Adsorpcja** (łac. *sorbere* - pochłaniać) jest procesem fizycznym lub chemicznym, który zachodzi na powierzchni graniczących ze sobą faz (np. faza gazowa ↔ ciało stałe). W wyniku adsorpcji następuje zmiana stężenia substancji (atomy, jony, cząsteczki) w warstwie międzyfazowej (wzbogacenie warstwy międzyfazowej w atomy/cząsteczki adsorbentu). Jeżeli cząsteczki adsorbentu są wiązane 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 nieodwracalnej reakcji chemicznej to jest to adsorpcja chemiczna. Adsorpcji nie należy mylić z **absorpcją**, która jest procesem polegającym na wnikanii atomów/cząsteczek do wnętrza fazy. W wielu przypadkach procesy adsorpcji i absorpcji zachodzą równolegle - mówimy wtedy o **sorpcji**. Wielkość adsorpcji zależy od wielkości powierzchni oddzielającej dwie fazy (powierzchni adsorbentu), wielkość absorpcji zależy od objętości fazy, w której zjawisko zachodzi. Substancja gromadząca się na powierzchni to adsorbat, substancja przyjmująca to adsorbent. Adsorpcja może być zlokalizowana (cząsteczki adsorbentu nie mogą się przemieszczać na powierzchni adsorbentu) lub mobilna. Mobilność cząsteczek adsorbentu powoduje zmniejszenie adsorpcji!

Do grupy adsorbentów zaliczamy ciała stałe, porowate, o silnie rozwiniętej powierzchni, nierozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Najczęściej stosowanymi adsorbentami są żel krzemionkowy  $\text{SiO}_2$ , tlenek glinu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i węgiel aktywny. W praktyce adsorbenty stosuje się w postaci ziarnistej (kulki, ziarna), przy czym rozmiary ziaren są najczęściej w granicach od 0,1 mm do 2,0 mm. Dużą rolę w procesie adsorpcji odgrywiają aktywne **centra adsorpcji** na powierzchni adsorbentu. Centrami adsorpcji są najczęściej elektrodonorowe grupy funkcyjne (hydroksylowe  $-\text{OH}$ , karbonylowe  $>\text{C}=\text{O}$ , aminowe  $-\text{NH}_2$ , karboksylowe  $-\text{COOH}$ , i inne) występujące na powierzchni adsorbentów. W wyniku adsorpcji na powierzchni adsorbentu następuje lokalne zagęszczenie substancji

adsorbowanej (adsorbatu). Zagęszczenie to jest wynikiem oddziaływania pomiędzy centrami adsorpcji występującymi na powierzchni adsorbentu, a cząsteczkami adsorbatu znajdującymi się w fazie gazowej lub ciekłej. Oddziaływania te są oddziaływaniami van der Waalsa i są energetycznie znacznie słabsze, niż typowe wiązania chemiczne. Energia oddziaływania adsorbent↔adsorbat zależy od charakteru chemicznego powierzchni adsorbentu, jak i budowy strukturalnej cząsteczek adsorbentu, np. energia adsorpcji niepolarniej cząsteczki heksanu na powierzchni żelu krzemionkowego jest znacznie niższa niż energia adsorpcji polarnego acetonu lub silnie polarnej wody. Wynika to z faktu, że między grupami hydroksylowymi żelu krzemionkowego a atomem tlenu w cząsteczce acetonu lub wody, występują silne wiązania (mostki) wodorowe. Adsorpcja heksanu, acetonu lub wody na żelu krzemionkowym jest przykładem **adsorpcji fizycznej** (fizysorpcji). W tym przypadku pomiędzy adsorbentem a adsorbatem występują oddziaływania typu Van der Waalsa i wiązania wodorowe skierowanym prostopadle do powierzchni adsorpcyjnej. Pomędzy adsorbentem a adsorbatem mogą występować również silne oddziaływania prowadzące do utworzenia wiązania chemicznego. Taki proces nazywa się adsorpcją chemiczną lub **chemisorpcją**. Chemisorpcja nie jest zjawiskiem korzystnym ponieważ utrudnia lub uniemożliwia regenerację adsorbentu (usunięcie warstwy zaadsorbowanej z powierzchni adsorbentu jest bardzo trudne i wymaga drastycznych środków). Ponadto w przypadku chemisorpcji na powierzchni adsorbentu tworzy się tylko jedna warstwa adsorbentu - w przypadku adsorpcji fizycznej na powierzchni adsorbentu może utworzyć się jedno-, dwu- lub wielocząsteczkowa warstwa adsorpcyjna.

Po zetknięciu się cząsteczek adsorbentu z powierzchnią adsorbentu, po pewnym czasie  $t$  ustala się stan równowagi, który opisują równania izoterm adsorpcji. W miarę pokrywania powierzchni adsorbentu cząsteczkami adsorbentu liczba centrów adsorpcji nie związanych z adsorbentem maleje. Ostatecznie cała powierzchnia adsorbentu pokryta jest jednocząsteczkową warstwą cząsteczek adsorbentu i dalsza adsorpcja może zachodzić tylko wtedy, kiedy cząsteczki adsorbentu adsorbują się na istniejącej już warstwie cząsteczek adsorbentu - może powstawać wtedy druga lub trzecia warstwa adsorpcyjna. Adsorpcja jest procesem egzotermicznym - w związku z tym podwyższenie temperatury  $T$  prowadzi do zmniejszenia ilości substancji zaadsorbowanej.

Najbardziej znanym produktem farmaceutycznym wykorzystywanym do wywołania zjawiska adsorpcji jest węgiel aktywny. To środek działający w obrębie jelit, stosowany w leczeniu przedawkowania leków lub usunięcia innych toksycznych substancji, m.in.

w zatruciach pokarmowych. Ze zjawiskiem adsorpcji związane jest również działanie licznych katalizatorów - proces katalizy rozpoczyna się od adsorpcji substratów na powierzchni (w sąsiedztwie) katalizatora, następnie zachodzi reakcja katalizy i desorpcja produktów z powierzchni katalizatora.

Cząsteczka, adsorbując na powierzchni, traci translacyjne stopnie swobody, w wyniku czego zmiana jej entropii jest ujemna ( $\Delta S < 0$ ). Fizysoorpcja jest procesem którego szybkość jest ograniczona głównie szybkością dyfuzji adsorbentu do powierzchni.

Wprowadźmy definicję **pokrycia powierzchni**  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) jako ilorazu liczby zajętych miejsc adsorpcyjnych  $a$  do całkowitej liczby miejsc adsorpcyjnych  $a_m$  obecnych na powierzchni adsorbentu:

$$\theta = \frac{a}{a_m}$$

**Izoterma Langmuira** - podstawowa izoterma adsorpcji wyprowadzona w 1916 r. przez Irvinga Langmuira. Adsorbat może tworzyć na powierzchni adsorbentu monowarstwę cząsteczek oddziałujących selektywnie z miejscami adsorpcyjnymi (oddziaływania wertykalne). Cząsteczki adsorbentu (adcząsteczki) nie oddziałują ze sobą horyzontalnie (oddziaływania poziome są zaniedbywalnie małe). Zakładamy, że szybkość adsorpcji  $v_{ad}$  jest proporcjonalna do ciśnienia  $P$  gazu i liczby wolnych miejsc adsorpcyjnych  $1 - \theta$  na płaskiej powierzchni adsorbentu.

$$v_{ad} = k_{ad}P(1 - \theta)$$

Zaadsorbowane cząsteczki mogą również ulegać desorpcji (proces przeciwny do adsorpcji). Szybkość desorpcji  $v_{de}$  jest proporcjonalna do liczby zajętych miejsc adsorpcyjnych  $\theta$  na powierzchni adsorbentu.

$$v_{de} = k_{de}\theta$$

Po ustaleniu się równowagi termodynamicznej:  $v_{ad} = v_{de}$ . A więc

$$k_{ad}P(1 - \theta) = k_{de}\theta$$

$$\frac{k_{ad}}{k_{de}}P(1 - \theta) = \theta$$

Iloraz stałych  $k_{ad}$  i  $k_{de}$  to kolejna stała, oznaczmy ją jako  $K$ .

$$KP(1 - \theta) = \theta \quad \rightarrow \quad \theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

Możemy zapisać również

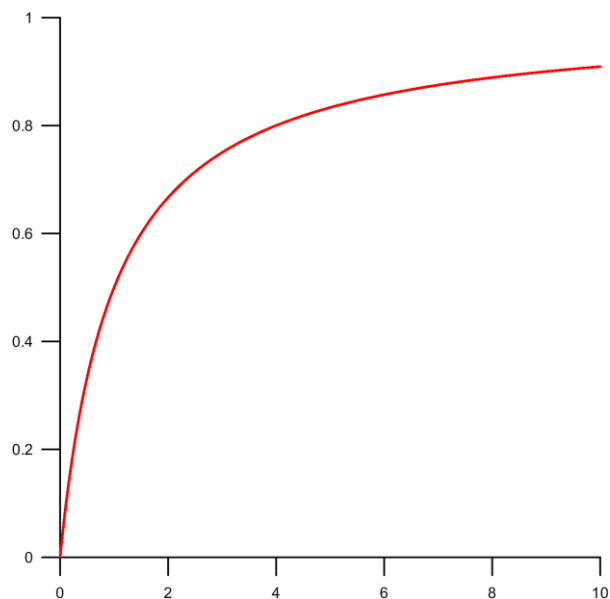
$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} = \frac{\frac{KnRT}{V}}{1 + \frac{KnRT}{V}} = \frac{\frac{KnRT}{V}}{\frac{V}{V} + \frac{KnRT}{V}} = \frac{\frac{KnRT}{V}}{\frac{V + KnRT}{V}} = \frac{KnRT}{V + KnRT} = f(V, T)$$

Wiemy już, że izoterma adsorpcji Langmuira ma postać

---

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \approx KPe^{-KP}$$

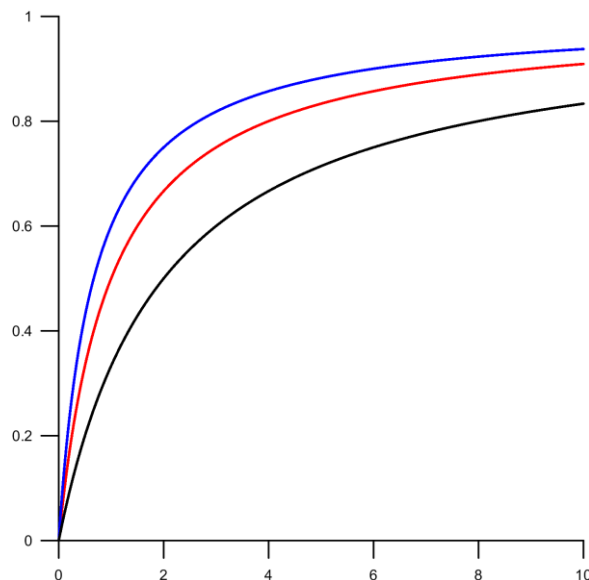
---



Rysunek 1. Przebieg izotermy Langmuira dla  $K = 1$ .

Izoterma Langmuira dla wysokich ciśnień ( $P \rightarrow +\infty$ ) posiada charakterystyczne plateau oraz jest ograniczona przez asymptotę poziomą  $\theta = 1$ , co możemy wykazać stosując rachunek różniczkowy (symbol  $H$  oznacza zastosowanie twierdzenia de l'Hospitala).

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \theta = \lim_{P \rightarrow \infty} \left( \frac{KP}{1 + KP} \right) = \frac{[+\infty]}{[+\infty]} \xrightarrow{H} \lim_{P \rightarrow \infty} \left[ \frac{\frac{d}{dP} KP}{\frac{d}{dP} (1 + KP)} \right] = \frac{K}{K} = 1$$



Rysunek 2. Porównanie przebiegu izoterm Langmuira dla  $K = 1$  (ciągła czerwona linia),  $K = 1,5$  (ciągła niebieska linia) oraz  $K = 0,5$  (ciągła czarna linia).

Podstawowe założenia adsorpcji według Irvinga Langmuira:

- powierzchnia zawierająca izolowane miejsca adsorpcyjne jest perfekcyjnie płaska, pozbawiana defektów i jednorodna pod względem energetycznym (homogeniczna),
- adsorpcja atomów/cząsteczek jest zlokalizowana,
- wszystkie miejsca adsorpcyjne są jednorodne pod względem energetycznym,
- na jedno miejsce adsorpcyjne przypada jedna cząsteczka adsorbentu,

e) pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami adsorbentu nie występują oddziaływania poziome (przyciągające/odpychające),

f) na powierzchni adsorbentu powstaje monowarstwa adsorpcyjna,

g) wiązanie a adsorbentem ma charakter fizyczny.

Ponieważ

$$\theta = \frac{a}{a_m}$$

gdzie  $a$  to adsorpcja rzeczywista (liczba zajętych miejsc adsorpcyjnych),  $a_m$  – wielkość adsorpcji odpowiadająca zapełnieniu monowarstwy (całkowita liczba miejsc adsorpcyjnych na powierzchni adsorbentu).

$$a = a_m \frac{KP}{1 + KP}$$

Klasyczne równanie **izotermi Langmuira** stanowi punkt wyjścia do wyprowadzenia (lub szczególny przypadek) szeregu izoterm oraz równań opisujących adsorpcję na powierzchniach energetycznie niejednorodnych (heterogenicznych). Przykłady najważniejszych izoterm wywodzących się od archetypowej izotermi Langmuira:

a) **izoterma Redlicha i Petersona**

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP^n}$$

b) **izoterma Langmuira i Freundlicha**

$$\theta = \frac{(KP)^n}{1 + (KP)^n}$$

c) **izoterma Radke i Prausnitza**

$$\theta = \frac{KP}{(1 + KP)^n}$$

d) **izoterma Marczewskiego i Jarońca**

$$\theta = \frac{(KP)^m}{1 + (KP)^n}$$

g) **izoterma Tótha**

$$\theta = \frac{KP}{[1 + (KP)^n]^{\frac{1}{n}}} = \left[ \frac{(KP)^n}{1 + (KP)^n} \right]^{\frac{1}{n}}$$

h) **izoterma GL** (ang. *Generalized Langmuir*) – uogólniona izoterma Langmuira. Opisuje adsorpcję fizyczną zlokalizowaną. Jest równaniem czteroparametrowym ( $K, P, m, n$ ), gdzie  $0 \leq n$  i  $m \leq 1$  to parametry heterogeniczności.

$$\theta = \left[ \frac{(KP)^n}{1 + (KP)^n} \right]^{\frac{m}{n}}$$

Dla  $m = 1$  izoterma GL odpowiada izotermie Tótha.

i) **izoterma Henry'ego**

Gdy ciśnienie  $P$  jest bardzo małe ( $P \rightarrow 0$ ) suma  $1 + KP$  w równaniu Langmuira dąży do jedności ( $KP \ll 1$ ) i równanie redukuje się do prostej postaci:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \theta = \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{KP}{1 + KP} \right) = KP$$

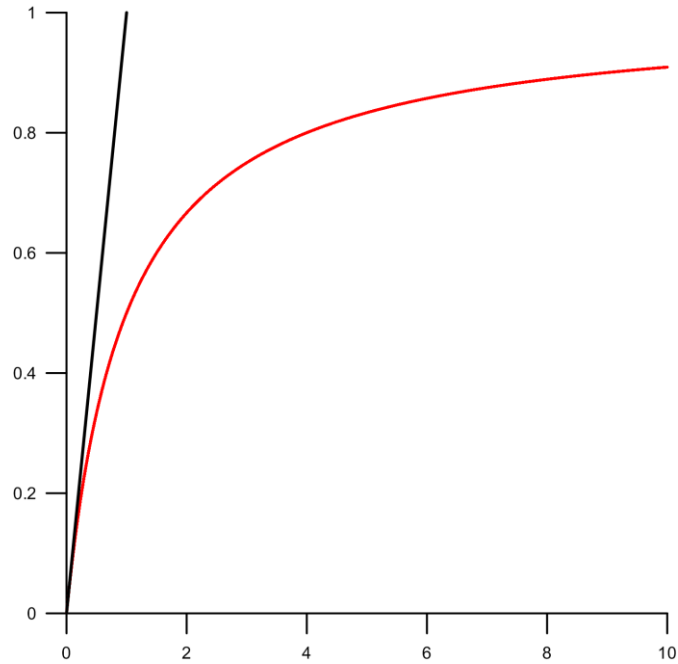
---



$$\theta = KP$$

---

Widzimy, że gdy  $P \rightarrow 0$  pokrycie powierzchni  $\theta$  jest proporcjonalne do ciśnienia gazu. A więc równanie izotermy Henry'ego jest granicznym przypadkiem równania Langmuira dla niskich ciśnień.



Rysunek 3. Porównanie przebiegu izotermy Langmuira (ciągła czerwona linia) oraz izotermy Henry'ego (ciągła czarna linia).

Korzystając z **równania Clapeyrona** ( $PV = nRT$ ), izotermę adsorpcji Henry'ego możemy zapisać również w postaci

$$\theta = K \frac{nRT}{V}$$

Z definicji mola

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$\theta = \frac{KnRT}{V} = \frac{KNRT}{N_A V} \rightarrow N = \frac{N_A V \theta}{KRT}$$

j) **izoterma Fowlera-Guggenheima** – dotyczy monowarstwowej zlokalizowanej adsorpcji fizycznej z uwzględnieniem oddziaływań bocznych (poziomych), czyli oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami adsorbentu. Oddziaływania boczne w modelu FG mają charakter dyspersyjny i niespecyficzny (są to oddziaływania anizotropowe). 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 a cząsteczki wykazują tendencję do tworzenia wiązań chemicznych, dimerów, agregatów itp.

---


$$\theta = \frac{KPe^{\frac{\omega\theta}{k_B T}}}{1 + KPe^{\frac{\omega\theta}{k_B T}}}$$


---

W równaniu izotermy Fowlera-Guggenheima parametr  $\omega$  określa wielkość oddziaływań międzycząsteczkowych (poziomych) pomiędzy cząsteczkami adsorbentu (adsorbat $\leftrightarrow$ adsorbat),  $k_B$  to stała Boltzmana, a  $T$  to temperatura. Zauważmy, że im większe jest pokrycie powierzchni  $\theta$  tym więcej cząsteczek oddziałuje ze sobą, a więc równanie Fowlera-Guggenheima możemy dalej modyfikować, zakładając że  $\omega = f(\theta)$ . Oczywiście w granicznym przypadku  $\omega = 0$  (brak międzycząsteczkowych oddziaływań poziomych) otrzymujemy znane równanie izotermy Langmuira

$$\theta = \frac{KPe^{\frac{\omega\theta}{k_B T}}}{1 + KPe^{\frac{\omega\theta}{k_B T}}} = \frac{KPe^0}{1 + KPe^0} = \frac{KP}{1 + KP}$$

Zauważmy, że równanie Fowlera-Guggenheima redukuje się do równania Langmuira również gdy  $\theta \rightarrow 0$  (przy niskim pokryciu powierzchni cząsteczki są od siebie oddalone co uniemożliwia powstawanie dimerów, trimerów i większych agregatów (siły międzycząsteczkowe są krótkozasięgowe) oraz gdy temperatura jest wysoka ( $T \rightarrow +\infty$ ). W wysokiej temperaturze chaotyczne drgania cząsteczek adsorbentu rozrywają wiązania chemiczne pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami.

Izotermę Langmuira możemy zapisać również w postaci

$$P = \frac{1}{K} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) = \frac{1}{K} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) e^0$$

k) **izoterma Volmera** – dotyczy fizycznej adsorpcji mobilnej na powierzchni homogenicznej.

$$P = \frac{1}{K} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{\left( \frac{\theta}{1-\theta} \right)}$$

Założeniem równania Volmera jest swobodny ruch cząsteczek adsorbentu (adcząsteczek) po powierzchni adsorbentu bez wpływu oddziaływań bocznych adcząsteczka ↔ adcząsteczka.

l) **izoterma Hilla-Deboera** – dotyczy fizycznej adsorpcji mobilnej na powierzchni homogenicznej. Założeniem równania Hilla-Deboera jest swobodny ruch cząsteczek adsorbentu (adcząsteczek) po powierzchni adsorbentu przy uwzględnieniu wpływu niespecyficznych oddziaływań bocznych adcząsteczka ↔ adcząsteczka.

$$P = \frac{1}{K} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{\left( \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{\omega\theta}{k_B T} \right)}$$