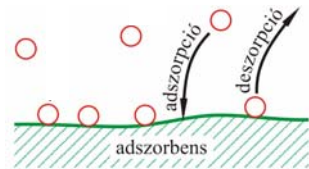
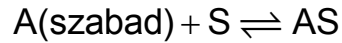


#### 4. Adszorpció

A felület energiátöbbletének következménye



Másodlagos kölcsönhatás (van der Waals, diszperzió): fiziszorpció

Kémiai kötés (elektroncsere): kemiszorpció

**Adszorpció:** feldúsulás határfelületen (megkötődés az „aktív” centrumokon)  
**Deszorpció:** a feldúsult/megkötött molekulák/atomok eltávolítása

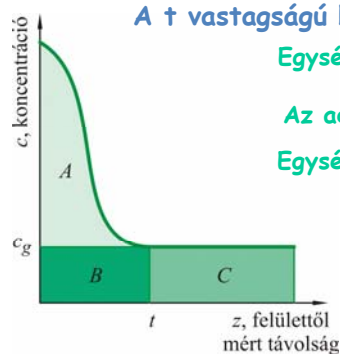
Lássuk be, hogy **EXOTERM:**  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

A hőmérséklet hatása

Gyakorlati alkalmazás: pl. gáztárolás  
 gázválasztás  
 víztisztítás

34

#### AZ ADSZORBEÁLT MENNYISÉG ÉS AZ ADSZORPCIÓS TÖBBLET



A + vastagságú határfelületi ( $\sigma$ ) rétegben összesen: A + B

Egységnyi anyagmennyiségre vonatkoztatva:  $n^s, m^s$

Az adszorpció okozta többlet: A

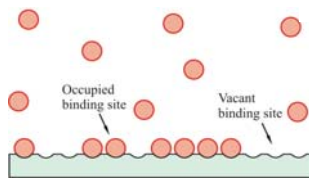
Egységnyi anyagmennyiségre vonatkoztatva:  $n^\sigma, m^\sigma$

HA  $c_g$  kicsi  $B \rightarrow 0$

$$n^s \approx n^\sigma \quad m^s \approx m^\sigma$$

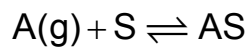
35

**a) Gáz/szilárd határfelület**  
 A hőmérséklet hatása az gázok megkötésére: környezetmérnöki példa



**Langmuir modell**

**Feltétel: sík felület, azonos energiájú kötőhelyek, egyetlen réteg**



A: szabad gázmolekula  
 S: felületi kötőhely  
 AS: felületen kötött gázmolekula

$N_t$ : az összes kötőhely  
 $N$  van ebből aktuálisan betöltve

$$\Theta = \frac{N}{N_t}$$

Borítottság= betöltött/összes

$$v_a = k_a(N_t - N)p = k_a N_t(1 - \Theta)p$$

Az adszorpció sebessége

$$v_d = k_d \Theta N_t$$

A deszorpció sebessége

egyensúly:  $v_a = v_d$

$$k_a N_t(1 - \Theta)p = k_d N_t \Theta$$

36

$$k_a N_t(1 - \Theta)p = k_d N_t \Theta$$

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad \text{adszorpciós egyensúlyi állandó}$$

a kölcsönhatás erősségével kapcsolatos

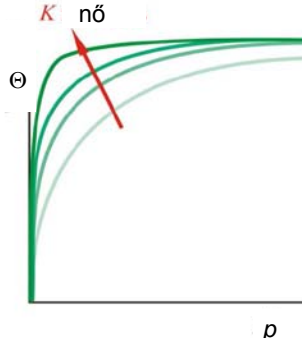
$$\Theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

**Makroszkopikus mennyiségekkel:**

$$\Theta = \frac{m^s}{m_m} \quad \begin{array}{l} m^s \text{ pl. 1 g anyag felületén megkötött ag. mennyisége} \\ m_m \text{ uitt egy rétegben megköthető max. anyagmennyiség} \end{array}$$

Hogyan követhető a jelenség?

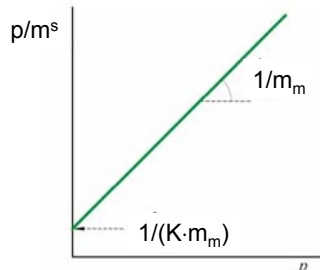
37

$$\Theta = \frac{m^s}{m_m} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$


$$m^s = \frac{m_m \cdot K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

Langmuir modell

A modell paramétereinek (K, m<sub>m</sub>) meghatározása:



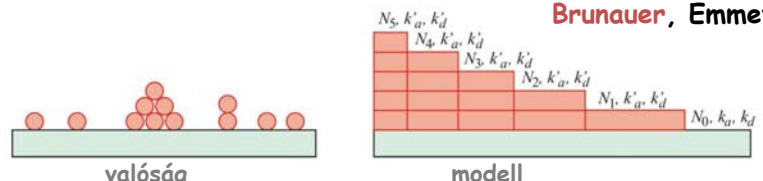
linearizált alak

$$\frac{p}{m^s} = \frac{1}{K m_m} + \frac{p}{m_m}$$

38

Gyakoribb: A BET modell

- \* Sík felület
- \* Azonos energiájú felületi kötőhelyek
- \* Többmolekulás borítottság



$$n^s = \frac{n_m \cdot C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]}$$

vagy

$$m^s = \frac{m_m \cdot C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]}$$

mert

$$m^s = M \cdot n^s$$


vagy általánosabban:

$$n^s = \frac{n_m \cdot C \cdot p}{(1-p) \cdot [1 + (C-1)p]}$$

$$m^s = \frac{m_m \cdot C \cdot p}{(1-p) \cdot [1 + (C-1)p]}$$

$$C = e^{\frac{(E_0 - E_1)}{RT}}$$

C az anyagi minőségtől függ és utal a kölcsönhatás erősségére



Brunauer, Emmett és Teller

39

**Meghatározható az anyag felülete:**

$$\text{Fajlagos felület} = \frac{m_m}{M} N_A a_s$$

$a_s$  egyetlen megkötött molekula helyigénye a felületen

Fajlagos felület meghatározása gázadszorpciós adatokból:  
77 K, N<sub>2</sub> gáz

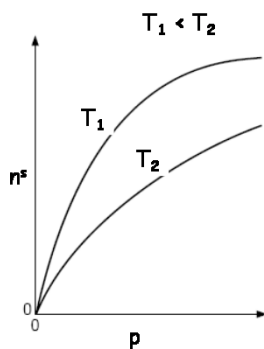
3.3. táblázat. Néhány anyag tipikus fajlagos felülete

Anyag	Fajlagos felület, m <sup>2</sup> /g
aktív szén	600–1400
szilikagél	300–600
katalizátor	50–300
por, d = 0,1 mm	0,1–0,5

40

**A hőmérséklet hatása az gázok megkötésére: környezetmérnöki példa**

**globális felmelegedés** 3 °C/40 év



Nyugat-Szibéria „örök fagy” 10<sup>6</sup> km<sup>2</sup>  
30 - 40 cm tőzeg  
20 - 40 m laza lösz ( $A_s \approx 10$  m<sup>2</sup>/g)  
7 · 10<sup>10</sup> tonna metán

metán  
normál forráspont: 111.55 K  
kritikus pont: 190.5 K, 4.6 MPa (45 atm)  
légtörben: 1,745 ppmv  
 $E_L = 8,9$  kJ/mol

GWP (global warming potential):

CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> 23:1

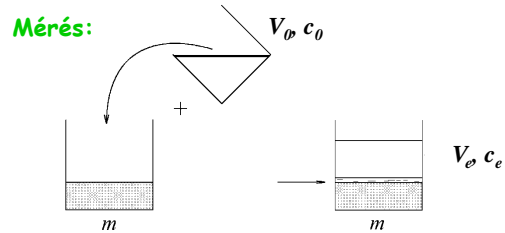
Üvegházhatás: CH<sub>4</sub> ≈ 105 \* CO<sub>2</sub> /20 év

>>> Az üvegházhatást okozó gázok koncentrációjának növekedése a légtörben

41

## b) Oldat/szilárd határfelület

Jellemző kölcsönhatások: felület - oldott anyag  
 felület - oldószer  
 oldószer - oldott anyag



Kiértékelés:

$$m^s = \frac{(c_0 - c_e)V_0}{m} \quad T=\text{áll. (izoterma)}$$

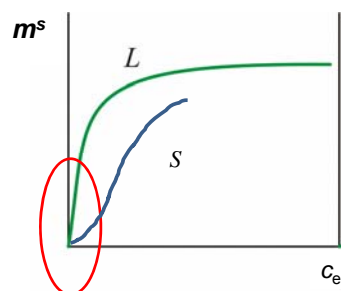
42

## Szilárd felület + nemionos (vagy gyenge elektrolit) oldat:

A kölcsönhatás: ált. van der Waals

Mérési eredmény

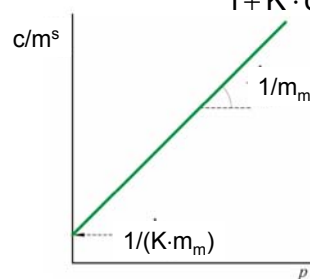
$$m^s = \frac{(c_0 - c_e)V_0}{m}$$



Modellezés

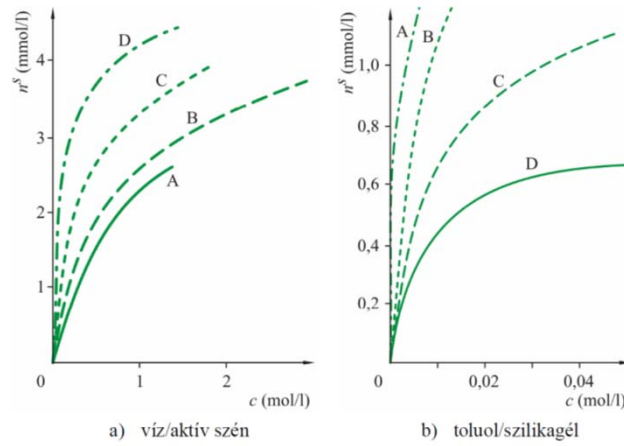
PI. Langmuir (L típus)

$$m^s = \frac{m_m \cdot K \cdot c}{1 + K \cdot c}$$



43

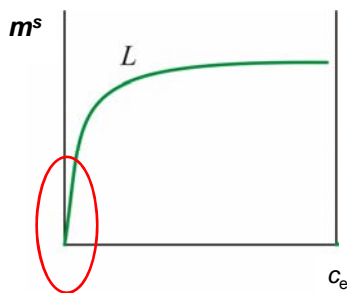
Hangyasav (A), ecetsav (B), propionsav (C) és vajsav (D) adszorpciója



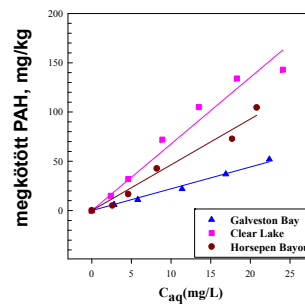
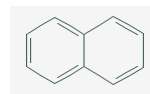
Az izoterma alakját a jellemző kölcsönhatások együttese határozza meg

44

ha  $c \rightarrow 0$   $m^s = K_H \cdot c$  Henry-izoterma



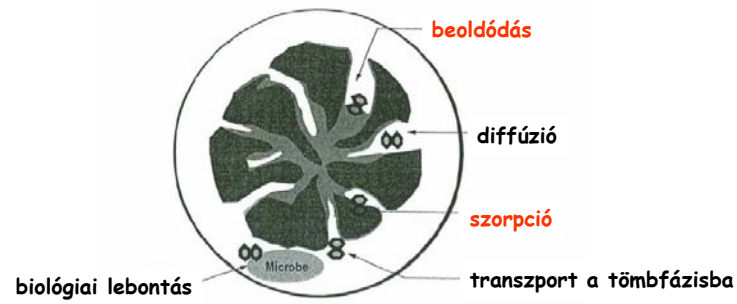
naftalin megkötődése tavi iszapfenéken



45

Az egyensúly megbomlásának (=körülmények változása) hatása az oldott anyagok megkötésére: környezetmérnöki példa

### Pl. PAH sorsa



$$m^s = f(c_i, E, T, t)$$

hőmérséklet  
koncentráció  
pH  
biológiai környezet