

ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ

Φυσική και χημική προσρόφηση

Σ' ένα ετερογενές σύστημα από δύο φάσεις π.χ. στερεού-αερίου παρατηρείται στην επιφάνεια του στερεού μία αυξημένη συγκέντρωση αερίου οφειλόμενη στις ελκτικές δυνάμεις των ατόμων (ή μορίων) του στερεού, δημιουργώντας έτσι μια ξεχωριστή διδιάστατη φάση της οποίας η συμπεριφορά είναι από θερμοδυναμική και φυσική άποψη διαφορετική από τις δύο άλλες. Η φάση αυτή ονομάζεται προσροφημένη φάση και το φαινόμενο προσρόφηση. Εάν τα μόρια της προσροφημένης φάσης συνδέονται με τα μόρια της στερεάς επιφάνειας (προσροφητής) με ασθενείς ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως φυσική προσρόφηση, ενώ εάν συνδέονται με χημικό δεσμό, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως χημική προσρόφηση.

Η φυσική προσρόφηση διέπει τις περισσότερες διεργασίες διαχωρισμού αερίων, όπως αερίων παραφινών από κυκλικά ή διακλαδιζόμενα ισομερή (μέθιδος που υπερτερεί έναντι των δαπανηρότερων διεργασιών απόσταξης σε κλειστά συστήματα), καθαρισμού αερίων όπως αφαίρεση H_2S ή μερκαπτανών από το φυσικό αέριο, ξήρανση αερίων ή υγρών προιώντων. Η προοπτική ευρείας βιομηχανικής χρήσεως προκάλεσε την παρασκευή νέως προιόντων με μεγάλες προσροφητικές ικανότητες (οξείδια Al, Si και άλλων μετάλλων, συνθετικοί ζεόλιθοι, ενεργοποιημένοι άνθρακες). Πέραν αυτών η εδμηνεία και ανάλυση των δεδομένων φυσικής προσροφήσεως αποτελούν μέσον για τον χαρακτηρισμό των υλικών.

Η χημική προσρόφηση είναι το κατ' εξοχήν φαινόμενο που διέπει την ετερογενή κατάλυση, από την οποία εξαρτώνται οι σημαντικότερες βιομηχανικές διεργασίες για την κατευθυνόμενη παρασκευή χημικών ουσιών ή την πραγματοποίηση υπό ευνοϊκότερες συνθήκες των χημικών αντιδράσεων. Σε βιομηχανική κλίμακα αρκεί ενδεικτικά ν' αναφερθούν οι καταλυτικές αντιδράσεις παρασκευής NH_3 , από N_2 και H_2 μέσω προσροφήσεως επί οξειδίων του Co και Th, διασπάσεως υδρογονανθράκων από οξειδία του Al ή ακόμη αφυδρογονώσεως με καταλύτη Pt ή Ni.

Τα προσδροφημένα μόρια στην μεσεπιφάνεια δύο φάσεων θεωρείται ότι αποτελούν μία πρόσθετη διδιάστατη φάση με αποτέλεσμα στην ισορροπία να αριθμούμε τρεις φάσεις. Σ' ένα τέτοιο σύστημα, ο νόμος των φάσεων, λαμβάνοντας υπόψη τον αριθμό των μεσεπιφανειών i , γράφεται

$$f = c - p + 2 + i \quad (1)$$

όπου f οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος, p και c ο αριθμός των συστατικών και των φάσεων του συστήματος αντίστοιχα. Στην ισορροπία στερεού-αερίου έχουμε σύστημα δύο συστατικών και εφαρμογή του νόμου των φάσεων δίνει

$$f = 2 - 3 + 2 + 1 = 2 \quad (2)$$

δηλ. από τις τέσσερεις μεταβλητές πίεση P , θερμοκρασία T , συγκέντρωση του αερίου στην αέρια φάση C_g , συγκέντρωση του αερίου στην προσδροφημένη φάση C_s , δύο μόνο μεταβλητές απαιτούνται για τον καθορισμό του συστήματος. Εάν η πίεση και η θερμοκρασία καθορίστούν, αυτόματα καθορίζονται και οι συγκεντρώσεις στην αέρια και στην προσδροφημένη φάση. Η γραφική παράσταση της συγκεντρώσεως ενός συστατικού προς την συγκέντρωση του ίδιου στην προσδροφημένη φάση για συγκεκριμένη θερμοκρασία αποτελεί την ισόθερμη προσδροφήσεως του συστήματος.

Στην περίπτωση της χημικής προσδροφήσεως στην εξίσωση του νόμου των φάσεων θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στον υπολογισμό του αριθμού των συστατικών αφενός τα προιόντα της αντιδράσεως, αφετέρου ο αριθμός των αντιδράσεων.

Από θερμοδυναμική άποψη η προσδροφήση είναι μία αυθόρμητη διεργασία και ως εκ τούτου συνοδεύεται από ελάττωση της ελεύθερης ενθαλπίας κατά Gibbs ($\Delta G < 0$). Τα μόρια του αερίου μεταβαίνοντας από την αέρια στην προσδροφημένη φάση χάνουν βαθμούς ελευθερίας με αποτέλεσμα την ελάττωση της εντροπίας του συστήματος, $\Delta S < 0$. Από την γνωστή θερμοδυναμική εξίσωση,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

προκύπτει ότι η μεταβολή της ενθαλπίας θα πρέπει να είναι μικρότερη της τιμής $T\Delta S$ ($\delta\text{H} < T\Delta S < 0$) και επομένως η προσδόφηση είναι έντονα εξώθερμη διεργασία.

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά για την διάκριση της φυσικής από την χημική προσδόφηση είναι τα ακόλουθα:

Στην φυσική προσδόφηση,

- α) η θερμότητα προσδροφήσεως αερίου είναι μικρή συνήθως 2 έως 3 φορές μικρότερη από τη λανθάνουσα θερμότητα υγροποιήσεως και οπωσδήποτε $< 20 \text{ kcal}$.
- β) η διεργασία είναι αντιστρεπτή και ταχεία
- γ) ο αριθμός των προσδροφημένων μορίων είναι σημαντικός μόνον σε χαμηλές θερμοκρασίες
- δ) τα προσδροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστιβάδες σε χαμηλές συγκεντρώσεις και πολλαπλές στοιβάδες σε υψηλότερες
- ε) η διεργασία δεν είναι ειδική υπό την έννοια ότι ένα αέριο προσδροφάται σε διάφορα υποστρώματα (υλικά)
- στ) δεν έχομε μεταφορά ηλεκτρονίων ακόμη και αν το μόριο του αερίου υποστεί πόλωση από το στερεό

Αντιθέτως στην χημική προσδόφηση,

- α) η θερμότητα προσδροφήσεως αερίου είναι μεγάλη συνήθως 2 έως 3 φορές μεγαλύτερη από την λανθάνουσα θερμότητα υγροποιήσεως και οπωσδήποτε $> 20 \text{ kcal}$.
- β) η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή και σχετικά αργή
- γ) ο αριθμός των προσδροφημένων μορίων δεν μεταβάλλεται σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών
- δ) τα προσδροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστιβάδα
- ε) η διεργασία είναι σε μεγάλο βαθμό ειδική, δηλ. η χημικώς προσδροφημένη ουσία προσδροφάται επιλεκτικά σε συγκεκριμένα υποστρώματα.
- στ) έχομε μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί στον σχηματισμό χημικού δεσμού αερίου-στερεού

Αλληλεπιδράσεις αερίου - στερεού στην φυσική προσδόφηση

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αερίου-στερεού στην φυσική προσδόφηση οφείλονται σε δυνάμεις Van der Waals που περιλαμβά-

νουν αφενός ελκτικές δυνάμεις διασποράς αφετέρου απωστικές δυνάμεις από την προσέγγιση των μορίων και δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως, που οφείλονται στην πόλωση των μορίων και στις μόνιμες διπολικές και τετραπολικές ροπές των πολικών μορίων.

Οι δυνάμεις διασποράς προέρχονται από προσωρινή διακύμανση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των ατόμων με αποτέλεσμα την ανάπτυξη δυναμικής ενέργειας $\varepsilon_D(r)$ που υπολογίστηκε αρχικά από τον London βάσει της κβαντομηχανικής θεωρίας διαταράξεως και η οποία για δύο άτομα σε απόσταση r παρέχεται από την σχέση,

$$\varepsilon_D(r) = -A_1 r^{-6} - A_2 r^{-8} - A_3 r^{-10} \quad (4)$$

όπου ο πρώτος όρος προκύπτει από την σύζευξη των εξ επαγωγής διπόλων, ενώ ο δεύτερος και ο τρίτος όρος προκύπτουν από τις εξ επαγωγής διπολικές - τετραπολικές και τετραπολικές - τετραπολικές αλληλεπιδράσεις. Παραλείποντας τους όρους ανωτέρας τάξεως που είναι αμελητέοι έχομε,

$$\varepsilon_D(r) = -A_1 r^{-6} \quad (5)$$

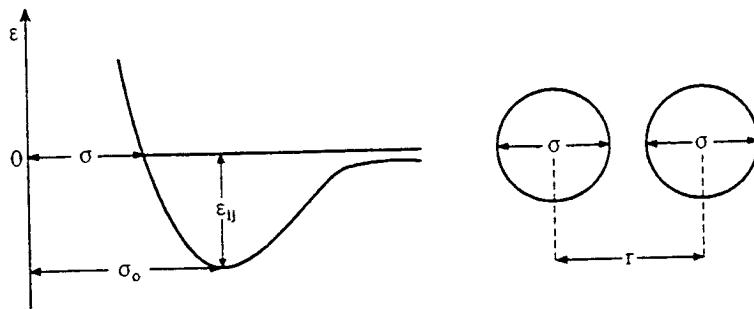
Οι απωστικές δυνάμεις (repulsive forces) που αναπτύσσονται κατά προσέγγιση σε μικρή απόσταση των ατόμων δημιουργούν μία δυναμική ενέργεια $\varepsilon_R(r)$, η οποία δίνεται από την εξίσωση,

$$\varepsilon_R(r) = Br^{-12} \quad (6)$$

Η συνολική δυναμική ενέργεια παρέχεται από την σχέση,

$$\varepsilon(r) = -A_1 r^{-6} + Br^{-12} \quad (7)$$

που είναι γνωστή ως δυναμικό Lennard-Jones και παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 1.

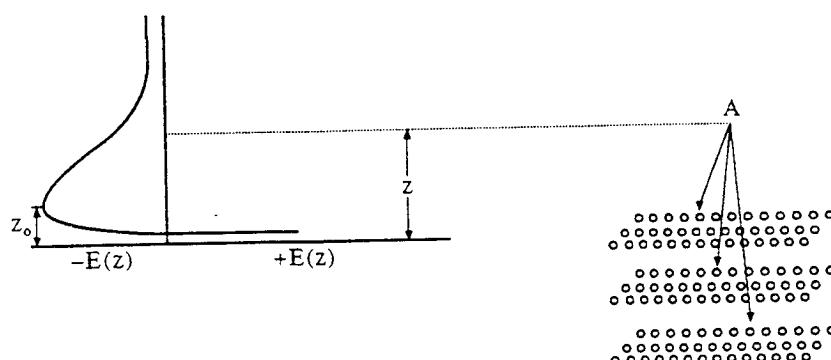


Σχήμα 1. Μεταβολή του δυναμικού Lennard-Jones συναρτήσει της αποστάσεως r .

Η δυναμική ενέργεια για το σύνολο των αλληλεπιδρώντων ατόμων ή μορίων αερίου και στερεού είναι το άθροισμα των κατά Lennard-Jones δυναμικών

$$E(z) = \sum \varepsilon_D(r_{ij}) + \sum \varepsilon_R(r_{ij}) \quad (8)$$

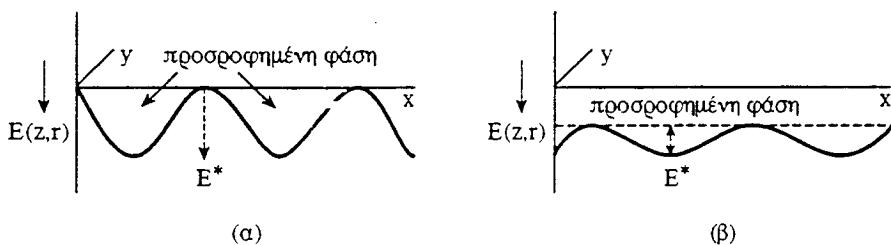
όπου $\sum \varepsilon_D(r_{ij})$ και $\sum \varepsilon_R(r_{ij})$ το άθροισμα των κατά Lennard-Jones δυναμικών από ελκτικές και απωστικές δυνάμεις αντίστοιχα. Στον υπολογισμό του άθροισματος της εξισώσεως (8) χρησιμοποιούνται εκτός των ατόμων του πρώτου και τα άτομα του δεύτερου και τρίτου επιπέδου του κρυσταλλικού πλέγματος του στερεού (σχήμα 2).



Σχήμα 2. Μεταβολή δυναμικού μορίου αερίου Α με την απόσταση από την επιφάνεια στερεού.

Εάν το στερεό περιέχει φορτισμένες ομάδες ή εάν τα μόρια του αερίου διαθέτουν μόνιμη διπολική ή τετραπολική ροπή αναπτύσσεται δυναμική ενέργεια αντίστοιχα, η οποία θα προστεθεί στην σχέση (8).

Όμως η συνολική δυναμική ενέργεια δεν εξαρτάται μόνο από την απόσταση z του μορίου του αερίου από την επιφάνεια, αλλά και από την θέση του στο επίπεδο x παράλληλα στην επιφάνεια σε απόσταση z . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα της εξωτερικής στιβάδας του κρυσταλλικού πλέγματος δεν αποτελούν ένα συνεχές σημειακό επίπεδο και ως εκ τούτου η δυναμική ενέργεια να μεταβάλλεται ημιτονοειδώς παράλληλα προς την επιφάνεια (σχήμα 3). Η συνολική αυτή δυναμική ενέργεια αποτελεί την ενέργεια προσροφήσεως $E(z,r)$.



Σχήμα 3. Μεταβολή της ενέργειας προσροφήσεως $E(z,r)$ παράλληλα προς την επιφάνεια.

Σε συστήματα που η ενέργεια προσροφήσεως μεταβάλλεται σύμφωνα με το σχήμα 3α, η δυναμική ισορροπία μεταξύ των προσροφημένων και εκροφουμένων μορίων επιτυγχάνεται με πλήρη εκρόφηση των μορίων που διαθέτουν ενέργεια, ώστε να υπερβούν το φράγμα δυναμικού $E^* = E(z,r)$, ενώ σε συστήματα που η μεταβολή της ενέργειας προσροφήσεως μεταβάλλεται σύμφωνα με το σχήμα 3β τα προσροφημένα μόρια αλλάζουν θέση στην επιφάνεια χωρίς να εκροφηθούν, εφόσον διαθέτουν ενέργεια μεγαλύτερη του φράγματος δυναμικού, δηλ. $E^* < E(z,r)$.

Οι ημιτονοειδείς μεταβολές της ενέργειας προσροφήσεως χαρακτηρίζουν ενεργειακά ομοιόμορφες επιφάνειες, οι οποίες ονομάζονται ομοιογενείς. Οι πραγματικές επιφάνειες χαρακτηρίζο-

νται συνήθως από ανομοιόμορφη κατανομή της ενέργειας προσδροφής· σεως και ονομάζονται ετερογενείς.

Όπως προαναφέρθηκε ·η ·ενέργεια ·προσδροφήςεως ·είναι μεγαλύτερη από την λανθάνουσα θερμότητα υγροποιήσεως, ώστε το μόριο του αερίου να συνδέεται ευκολότερα με την επιφάνεια απ' ότι με άλλο μόριο του αερίου. Το επόμενο μόριο που φθάνει στην επιφάνεια καταλαμβάνει μια άλλη θέση προσδροφήςεως. Όταν όλες οι θέσεις καταληφθούν έχει σχηματισθεί επί του διδιάστατου πλέγματος ατόμων της επιφάνειας μία μονοστιβάδα αερίου. Επί πλέον μόρια που προσέρχονται στην επιφάνεια σχηματίζουν δεύτερη στιβάδα και φυσικά σε υψηλές συγκεντρώσεις έχομε τον σχηματισμό πολλαπλών στιβάδων. Βέβαια στα πραγματικά συστήματα η κατάσταση είναι διαφοροποιημένη δηλ. συνήθως πριν σχηματισθεί μία πλήρης μονοστιβάδα τα μόρια καταλαμβάνουν θέση στην δεύτερη στιβάδα κ.ο.κ.

Η επιφάνεια που προσφέρουν τα πραγματικά στερεά δεν είναι μόνον η εξωτερική γεωμετρική τους επιφάνεια, αλλά και η επιφάνεια των πόρων που υπάρχουν στους κόκκους του στερεού ή σχηματίζονται μεταξύ των κόκκων κατά την συμπίεσή τους. Όσο αυξάνεται το πορώδες του στερεού, τόσον αυξάνεται η επιφάνεια προσδροφήςεως και επομένως η προσδροφητική του ικανότητα.

Iσόθερμες προσδροφήςεως

Από τις πειραματικές μετρήσεις του όγκου του προσδροφημένου αερίου και της αντίστοιχης πιέσεως στην αέρια φάση υπό σταθερή θερμοκρασία κατά την ισορροπία προκύπτει η σχέση,

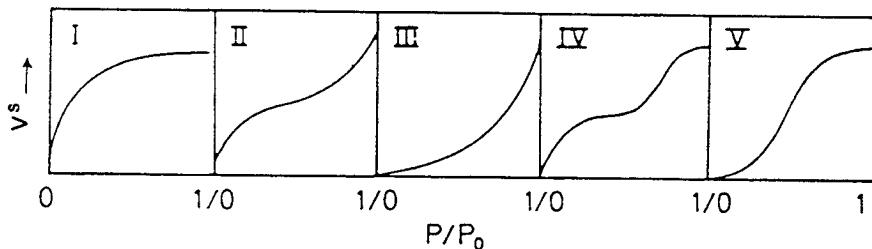
$$V = f(P)_T \quad (9)$$

η οποία αποτελεί την ισόθερμη προσδροφήςεως για δεδομένο σύστημα στερεού - αερίου υπό την προυπόθεση ότι η θερμοκρασία είναι μικρότερη της κρίσιμης για το συγκεκριμένο αέριο.

Η προηγούμενη εξίσωση γράφεται,

$$n_s = f(P/P_o) \quad (10)$$

όπου π_s ο αριθμός των γραμμομορίων του προσροφημένου στερεού ανά γ του στερεού και P_0 η κεκορεσμένη τάση ατμών του αερίου. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται εκατοντάδες ισοθέρμων που έχουν ληφθεί από μεγάλο επίσης αριθμό στερεών. Οι ισόθερμες καμπύλες κατατάσσονται ανάλογα με την μορφή τους σε πέντε τύπους σύμφωνα με την πρόταση των Brupauet, Emmett, Teller. Ο τύπος της ισοθέρμου αποτελεί σημαντική πληροφόρηση για τον χαρακτηρισμό του συστήματος. Ο τύπος I των ισοθέρμων αναφέρεται σε συστήματα όπου πραγματοποιείται μονομοριακή προσρόφηση (χαμηλές πιέσεις) σε ομοιογενή επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir, ενώ οι άλλοι τέσσερεις τύποι II, III, IV, V, αφορούν προσρόφηση διαφόρων άλλων τύπων συστημάτων (σχήμα 4).



Σχήμα 4. Τύποι ισοθέρμων προσροφήσεως κατά Brupauet.

Θερμοδυναμική της προσροφήσεως

Η θερμοδυναμική μελέτη της διδιάστατης προσροφημένης φάσεως κατά την ισορροπία της με την αέρια φάση στηρίζεται κυρίως στις εργασίες των Hill, Everett και Gibbs. Σύμφωνα με την άποψη του Gibbs εφαρμόζεται το κριτήριο ισορροπίας που περιλαμβάνει την ισότητα των χημικών δυναμικών του προσροφημένου αερίου στην αέρια και την προσροφημένη φάση, δηλ.

$$\mu_s = \mu_g \quad (11)$$

όπου ο δείκτης s αφορά την προσροφημένη και g την αέρια φάση.

Το χημικό δυναμικό της αέριας φάσεως εκφράζεται ως συνάρτηση $\mu_g(P, T)$, της δε προσροφημένης φάσεως ως συνάρτηση

$\mu_s(P, T, \theta)$ όπου θ το ποσοστό της επιφάνειας που καταλαμβάνεται από προσροφημένο αέριο.

Εάν οι συνθήκες που επικρατούν μεταβληθούν, το σύστημα θα φθάσει σε μία νέα κατάσταση ισορροπίας, οι δε μεταβολές των χημικών δυναμικών θα είναι,

$$d\mu_g = d\mu_s \quad (12)$$

Επομένως

$$\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T} \right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial P} \right)_{T,\theta} dP + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_{P,\theta} dT + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \theta} \right)_{P,T} d\theta$$

ή

$$\left[\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial P} \right)_{T,\theta} \right] dP = \left[\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_{P,\theta} - \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T} \right)_{P,\theta} \right] dT + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \theta} \right)_{P,T} d\theta$$

ή

$$(V_g - V_s) dP = (S_g - S_s) dT + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \theta} \right)_{P,T} d\theta \quad (13)$$

υπό σταθερή δε προσροφημένη συγκέντρωση, δηλ υπό σταθερό ποσοστό καλυμένης επιφάνειας θ , έχομε,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_s}{V_g - V_s} = \frac{H_g - H_s}{T(V_g - V_s)} = \frac{-\Delta H_{st}}{T(V_g - V_s)} \quad (14)$$

όπου ΔH_{st} η ισοστερική ενθαλπία προσροφήσεως που εκφράζει την διαφορά μεταξύ της γραμμομοριακής ενθαλπίας της μη προσροφημένης αέριας φάσης και της διαφορικής γραμμομοριακής ενθαλπίας της προσροφημένης υπό σταθερό ποσοστό καλύψεως,

Με σύμβαση στις μελέτες των φαινομένων προσροφήσεως, η θερμότητα που ελευθερώνεται κατά την προσρόφηση q_{st} λαμβάνεται ως θετική και η ισοστερική ενθαλπία προσροφήσεως αρνητική, στην εξώθερμη προσρόφηση. Ισχύει επομένως: $q_{st} = -\Delta H_{st}$. Ομοίως για κάθε μορφή θερμότητας προσροφήσεως θα πρέπει: $q_{ads} = -\Delta H_{ads}$

Εάν θεωρήσουμε $V_g \gg V_s$, ώστε $V_g - V_s = V_g$ και ότι το αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά, η (14) γράφεται:

$$\left[\frac{d \ln P}{dT} \right]_\theta = \frac{-\Delta H_{st}}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (15)$$

Αναπτύσσοντας το χημικό δυναμικό της αέριας φάσεως συναρτήσει της πιέσεως για σταθερή θερμοκρασία έχομε,

$$\mu_g = \mu_s = \mu_g^0 + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (16)$$

όπου μ_g^0 το χημικό δυναμικό σε κατάσταση αναφοράς αντιστοιχούσα σε πίεση P_0 .

Το χημικό δυναμικό της προσροφημένης φάσεως μ_s εκφράζεται συναρτήσει της ενεργότητας του αερίου από εξίσωση ανάλογη της (16) δηλ.,

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln \frac{\alpha_s}{\alpha_s^0} \quad (17)$$

όπου μ_s^0 το χημικό δυναμικό σε κατάσταση αναφοράς αντιστοιχούσα σε ενεργότητα α_s^0 προσροφημένου αερίου και α_s η ενεργότητα του προσροφημένου αερίου.

Αφαιρώντας την εξίσωση (16) από την (17) εφόσον ισχύει η (15) έχομε,

$$\mu_s^0 - \mu_g^0 = RT \ln \frac{P}{\alpha_s} \frac{\alpha_s^0}{P_0} \quad (18)$$

ή

$$\mu_s^0 - \mu_g^0 = RT \ln k' \quad (19)$$

όπου

$$k' = \frac{\alpha_s}{P} \frac{P_0}{\alpha_s^0} \quad (20)$$

Εάν ως κατάσταση αναφοράς ληφθεί η σε άπειρο αραιωση προσροφηθείσα φάση έχομε,

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\alpha_s}{P} = k \quad (21)$$

δηλαδή για χαμηλές πιέσεις αερίου ο λόγος α_s/P είναι σταθερός. Η εξίσωση

$$\alpha_s = k P \quad (22)$$

αποτελεί τον νόμο του Henry και εκφράζει την σχέση μεταξύ της ενεργότητας της προσδροφημένης φάσεως και της πιέσεως του αερίου σε δεδομένη θερμοκρασία, η οποία είναι γραμμική και έχει επαληθευθεί σε πλήθος συστημάτων.

Εάν θεωρήσουμε την προσδροφημένη φάση ως σύστημα n_s γραμμομορίων προσδροφημένου αερίου με n_a γραμμομορία προσδροφητή, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας δίνεται από τη σχέση,

$$dU = TdS - PdV + \mu_a dn_a + \mu_s dn_s \quad (23)$$

Η μεταβολή όμως της εσωτερικής ενέργειας του προσδροφητή που αντιστοιχεί στην ίδια μεταβολή του αριθμού γραμμομορίων του προσδροφητή απονοτία του προσδροφημένου αερίου είναι,

$$dU_{oa} = TdS_{oa} - PdV_{oa} + \mu_{oa} dn_a \quad (24)$$

Αφαιρώντας την (24) από την (23) έχουμε,

$$\begin{aligned} dU_s &= TdS_s - PdV_s + (\mu_a - \mu_{oa}) dn_a + \mu_s dn_s \\ \text{ή} \\ dU_s &= TdS_s - PdV_s - \Phi dn_a + \mu_s dn_s \end{aligned} \quad (25)$$

όπου $U_s = U - U_{oa}$, $S_s = S - S_{oa}$, $V_s = V - V_{oa}$, $\Phi = -(\mu_a - \mu_{oa})$. Τα μεγέθη U_s , S_s , V_s , Φ είναι θερμοδυναμικές ιδιότητες της προσδροφημένης φάσεως δεδομένου ότι κάθε συνεισφορά του προσδροφητή έχει αποκλεισθεί με την αφαίρεση.

Από την εξισωση (25) προκύπτει ότι,

$$\Phi = - \left(\frac{\partial U_s}{\partial n_a} \right)_{S_s, V_s, n_s} \quad (26)$$

Η εντατική θερμοδυναμική ιδιότητα Φ ονομάζεται δυναμικό επιφανείας και εκφράζει την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας των προσδροφημένων γραμμομορίων αερίου ανά μονάδα προσδροφητή που

οφείλεται στην επέκταση των προσδοφημένων μορίων στην επιφάνεια ή στον χώρο των πόρων του προσδοφητή.

Στην περίπτωση προσδοφήσεως σε επιφάνεια έχομε,

$$\Phi dn_a = \pi dA \quad (27)$$

όπου π η διδιάστατη πίεση επεκτάσεως και A η επιφάνεια ανά μονάδα όγκου του προσδοφητή, δηλ. η πίεση επεκτάσεως αντιστοιχεί στην διαφορά της επιφανειακής τάσεως της καθαρής επιφάνειας και της ίδιας καλυμμένης με προσδοφημένα μόρια. Επομένως,

$$\pi = - \left(\frac{\partial U_s}{\partial A} \right)_{S_s, V_s, n_s} \quad (28)$$

Από τις θεμελιώδεις διαφορικές εξισώσεις η πλέον εύχρηστη στην προσδοφηση είναι αυτή της ελεύθερης ενέργειας, δηλ.

$$dF_s = -S_s dT - P dV_s - \Phi dn_a + \mu_s dn_s \quad (29)$$

υπό συνθήκες δε σταθερής θερμοκρασίας και αμελητέου προσδοφημένου όγκου,

$$dF_s = -\Phi dn_a + \mu_s dn_s \quad (30)$$

Με ολοκλήρωση προκύπτει,

$$F_s = -\Phi n_a + \mu_s n_s \quad (31)$$

Διαφόριση της (31) δίνει,

$$dF_s = -\Phi dn_a - n_a d\Phi + \mu_s dn_s + n_s d\mu_s \quad (32)$$

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (30), (32) λαμβάνεται η δεσμευτική εξισώση,

$$-n_a d\Phi + n_s d\mu_s = 0 \quad (33)$$

Είναι προφανές ότι λόγω της εξισώσεως (27) με ανάλογη πορεία καταλήγομε στην,

$$n_a d\Phi = Ad\pi = n_s d\mu_s \quad (34)$$

Iσόθερμη προσροφήσεως Gibbs

Από την εξισωση,

$$d\mu_s = RT d\ln P \quad (35)$$

πολλαπλασιάζοντας επί n_s έχομε,

$$n_s d\mu_s = n_s RT \frac{dP}{P} \quad (36)$$

Βάσει της εξισώσεως (34), η (36) γράφεται,

$$n_a d\Phi = Ad\pi = n_s RT \frac{dP}{P} \quad (37)$$

οπότε

$$n_a \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right) = A \left(\frac{\partial \pi}{\partial P} \right) = n_s \frac{RT}{P} \quad (38)$$

Οι εξισώσεις (38) αποτελούν τις ισόθερμες προσροφήσεως Gibbs και χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία πειραματικών δεδομένων προσροφήσεως.

Συγκρίνοντας την εξισωση (37) με την εξισωση (10.58) ή (10.60) που προέκυψε από την μελέτη επιφανειακών φαινομένων, η ομοιότητα είναι εμφανής και αναμενόμενη εφόσον πρόκειται για διαφορετική συμπεριφορά αναλόγων φαινομένων. Σημειώνεται και στις δύο περιπτώσεις η παρουσία της προσροφημένης μόνον ουσίας n_s στην προσροφημένη φάση και της επιφανειακής περίσσειας $\Gamma_{1,2}$ της μιας μόνον φάσεως (2) στην μεσεπιφάνεια και όχι του προσροφητή ή του διαλύτη αντίστοιχα.

Iσόθερμη προσροφήσεως Langmuir

Ο Langmuir (1916) έδωσε την πρώτη θεωρητική υποδομή για την εξαγωγή της μαθηματικής εκφράσεως της ισοθέρμου προσροφήσε-

ως. Οι παραδοχές που χρησιμοποιήθηκαν όσον αφορά το πρότυπο προσροφήσεως είναι οι ακόλουθες:

- i) η προσροφήθεισα φάση του αερίου σχηματίζει μονομοριακή στιβάδα
- ii) η αέρια φάση συμπεριφέρεται ιδανικά
- iii) η ενέργεια προσροφήσεως είναι ίδια σε κάθε σημείο της επιφάνειας
- iv) δεν υπάρχει αλληλεπίδραση των προσροφηθέντων μορίων
- v) τα προσροφηθέντα μόρια καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις προσροφήσεως στην επιφάνεια (εντοπισμένη προσρόφηση).

Η ταχύτητα προσροφήσεως του αερίου δίνεται από την εξίσωση,

$$v_a = P \frac{N}{\sqrt{2\pi M RT}} f_1(1-\theta) \quad (39)$$

όπου N ο αριθμός των μορίων που προσπίπτουν σε 1 cm^2 επιφάνειας ανά s , f_1 το ποσοστό του αριθμού των μορίων που παραμένουν στην επιφάνεια, ώστε να αποδόσουν την κινητική τους ενέργεια, $1-\theta$ το ποσοστό της επιφάνειας 1 cm^2 που δεν έχει καλυφθεί από προσροφημένα μόρια, M το μοριακό βάρος του αερίου και T η θερμοκρασία προσροφήσεως.

Η ταχύτητα εκροφήσεως των προσροφημένων μορίων δίνεται από την σχέση,

$$v_d = k_o \theta e^{-E/RT} \quad (40)$$

δηλ. είναι ανάλογη του ποσοστού της καλυμμένης επιφάνειας από προσροφημένα μόρια θ και του ποσοστού του συνολικού αριθμού των προσροφημένων μορίων που έχουν ενέργεια, ώστε να υπερνικήσουν τις ελκτικές δυνάμεις της επιφάνειας, που εκφράζονται από την ενέργεια προσροφήσεως E (cal/mole).

Στην ισορροπία,

$$v_a = v_d \quad (41)$$

από την οποία έχομε,

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (42)$$

όπου

$$b = \frac{f_1}{k_0} N (2\pi MRT)^{-1/2} e^{E/RT} \quad \text{ή} \quad b = A e^{E/RT} \quad (43)$$

Συναρτήσει του όγκου V (ή των γραμμομορίων n) του προσδροφημένου αερίου το ποσοστό της καλυψμένης επιφάνειας υπό πίεση P στην ισορροπία προσδροφήσεως παρέχεται από την εξίσωση,

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{n}{n_m} \quad (44)$$

όπου V_m (ή n_m) ο όγκος (ή τα γραμμομόρια) του αερίου που απαιτείται για τον σχηματισμό μιας πλήρους μονοστιβάδας. Όταν όλη η επιφάνεια του προσδροφητή είναι καλυψμένη από μονομοριακή στιβάδα προσδροφημένου αερίου, $\theta = 1$.

Επομένως,

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{n}{n_m} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (45)$$

Η εξίσωση (45) αποτελεί την μαθηματική έκφραση της ισόθερμης Langmuir, η οποία περιγράφει ικανοποιητικά μεγάλο αριθμό συστημάτων στερεού-αερίου.

Για να διαπιστώσουμε την ισχύ της ισόθερμης Langmuir σε δεδομένο πείραμα η εξίσωση (46) μετασχηματίζεται στην,

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \quad (46)$$

Η γραφική παράσταση $P/V = f(P)$ όπου συνήθως η πίεση ισορροπίας εκφράζεται σε Torr και ο όγκος του προσδροφημένου αερίου σε cm^3 , παριστά ευθεία της οποίας η κλίση ($1/V_m$) παρέχει τον όγκο της μονομοριακής προσδροφημένης στιβάδας και η τεταγμένη επί την αρχή την σταθερά b που έχει διαστάσεις αντιστρόφου πιέσεως.

Iσόθερμη προσροφήσεως BET

Στον προσδιορισμό της επιφάνειας προσροφήσεως η ικανοποιητικότερη θεωρία είναι αυτή των Brunauer, Emmett, Teller γνωστή ως BET. Η θεωρία αυτή χρησιμοποιεί μία επέκταση του μοντέλου μονοστιβάδας του Langmuir που καλύπτει την περίπτωση προσροφήσεως σε πολλαπλές στιβάδες κάνοντας σειρά παραδοχών που απλοποιούν το πρόβλημα. 'Όπως η θεωρία Langmuir δέχεται ότι η επιφάνεια αποτελείται από πλέγμα θέσεων προσροφήσεως ομοιόμορφης ενέργειας, αλλά τα προσροφημένα μόρια της πρώτης στιβάδας συμπεριφέρονται ως νέα κέντρα προσροφήσεως προς σχηματισμό άλλων στιβάδων στην κεκορεσμένη πίεση P_0 . Δεχόμενοι ότι στην ισορροπία οι ταχύτητες συμπυκνώσεως και εξατμίσεως είναι ίσες και η ενέργεια προσροφήσεως σε στιβάδα ανώτερη της πρώτης ισούται με την θερμότητα υγροποιήσεως, μέσα από κινητική προσέγγιση του προβλήματος κατέληξαν στην εξίσωση,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} \frac{P}{P_0} \quad (46)$$

όπου ο όγκος του προσροφημένου αερίου στην ισορροπία υπό σχετική πίεση P/P_0 , V_m ο όγκος που αποτελεί μία πλήρη μονοστιβάδα και c σταθερά εξαρτώμενη εκθετικά από την ενέργεια προσροφήσεως.

Iσόθερμη προσροφήσεως Freundlich

Οι πρώτες προσπάθειες για να περιγραφούν οι ισόθερμες προσροφήσεως ήταν κατά βάσει εμπειρικές. Η σχέση που προτάθηκε είναι η γνωστή ως εξίσωση Freundlich,

$$n_s = KP^{1/n} \quad (47)$$

όπου n_s τα γραμμομόρια της προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφήτη, P η πίεση της μη προσροφημένης ουσίας και K , n σταθερές χαρακτηριστικές του συστήματος.

Η εξίσωση Freundlich περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση από υδατικά διαλύματα και έχει την μορφή,

$$n_s = K c_i^{1/n} \quad (48)$$

όπου c_i η συγκέντρωση της μη προσδοφημένης ουσίας στην ισορροπία. Η σχέση αυτή γράφεται,

$$\ln n_s = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_i \quad (49)$$

Από την γραφική παράσταση $\ln n_s = f(\ln c_i)$ υπολογίζονται οι σταθερές n και K από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή αντίστοιχα.

Υπολογισμός ισοστερικής ενθαλπίας προσδοφήσεως

Από τα αποτελέσματα στην ισορροπία της προσδοφήσεως και συγκεκριμένα του προσδοφημένου όγκου συναρτήσει της πιέσεως ισορροπίας P σε διάφορες θερμοκρασίες σχεδιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των ισοθέρμων και βρίσκεται ο τύπος της ισοθερμής την οποία το σύστημα ακολουθεί. Εάν π.χ. το σύστημα ακολουθεί την ισόθερμο Langmuir

$$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (50)$$

και υπό σταθερή κάλυψη θ , έχομε,

$$\ln b + \ln P = \text{σταθερά} \quad (51)$$

Από την εξίσωση (15) που δίνει την ισοστερική θερμότητα προσδοφήσεως, έχομε,

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta = - \left(\frac{\partial \ln b}{\partial T} \right)_\theta = \frac{-\Delta H_{st}}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (52)$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_\theta = \frac{\Delta H_{st}}{R} + C \quad (53)$$

όπου C σταθερά ολοκληρώσεως. Επομένως από την γραφική παράσταση $\ln P = f(1/T)$ που παριστά ευθεία γραμμή, κλίσεως $\Delta H_{st}/R$ υπολογίζεται η ισοστερική ενθαλπία ΔH_{st} (ή η ισοστερική θερμότητα q_{st}) προσδοφήσεως και από αυτήν η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας

κατά Gibbs ΔG και η μεταβολή της εντροπίας προσροφήσεως ΔS . Η πίεση ισορροπίας P αντιστοιχεί σε σταθερό ποσοστό καλύψεως θ , συνήθως $\theta=0,5$ όταν $n_s=1/2n_m$.

Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας στερεού

Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας A (cm^2/g) ενός στερεού προουποθέτει την λήψη της ισόθερμης. Από αυτή προσδιορίζεται ο όγκος V_m ανάλογα με την εξίσωση της ισόθερμης (Langmuir ή BET) που το σύστημα ακολουθεί. Ο αριθμός των μορίων n_m του αερίου που περιλαμβάνει ο όγκος V_m θα είναι,

$$n_m = \frac{NV_m}{22400} \quad (54)$$

όπου N η σταθερά Avogadro. Εάν ένα μόριο καταλαμβάνει επιφάνεια σ , ο αριθμός των μορίων που μπορούν να προσροφηθούν σ' ένα στερεό με ειδική επιφάνεια A καταλαμβάνοντας μία μονοστιβάδα είναι A/σ , δηλ.

$$A = N\sigma \frac{V_m}{22400} \quad (55)$$

'Όμως γενικά σε όλες τις περιπτώσεις προσροφήσεως η ειδική επιφάνεια του προσροφητή υπολογίζεται ($\text{se m}^2/\text{g}$) από την σχέση,

$$A = N\sigma n_m \quad (56)$$

όπου n_m ο αριθμός των γραμμομορίων ανά g προσροφητή.

Η επιφάνεια σ σε \AA^2 προσδιορίστηκε από τους Brunauer, Emmett με την παραδοχή ότι τα μόρια του αερίου στην μονοστιβάδα καταλαμβάνουν το ίδιο "εμβαδόν" όπως στην συμπυκνωμένη φάση σύμφωνα με την εξίσωση,

$$\sigma = 3,464 \cdot 10^{-8} \left(\frac{M}{4\sqrt{2}Nd} \right)^{2/3} \quad (57)$$

όπου M το μοριακό βάρος και d η πυκνότητα της συμπυκνωμένης φάσεως σε g/cm^3 , η δε ποσότητα 3.464 έχει μονάδες $\text{g}^{-1/3} \text{mol}^{-1/3} \text{cm}$. Η επιφάνεια σ π.χ. για το N_2 , λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα στην υγρά φάση υπολογίστηκε σε $\sigma = 1.162 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^2$.

Προσρόφηση από διαλύματα

Εάν διάλυμα από δύο συστατικά (διαλύτης και διαλελυμένη ουσία) έλθει σε επαφή με στερεά ουσία το ένα ή και τα δύο συστατικά θα προσροφηθούν στην επιφάνεια του στερεού. Συνήθως ο διαλύτης έχει αμελητέα προσρόφηση στο στερεό εν σχέσει με την διαλελυμένη ουσία.

Η ισόθερμη του συστήματος είναι στην περίπτωση αυτή η συνάρτηση της μεταβολής της συγκεντρώσεως της διαλελυμένης ουσίας ως προς την συγκέντρωση του διαλύματος στην συγκεκριμένη θερμοκρασία. Οι εξισώσεις των ισοθέρμων που αναφέρθηκαν ισχύουν και στην προσρόφηση από διάλυμα, όπου η πίεση έχει αντικατασταθεί από τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων.

Οι πειραματικές μετρήσεις της προσροφήσεως από διάλυμα είναι σχετικά εύκολες και άμεσες, αλλά η ερμηνεία των αποτελεσμάτων λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος και την ύπαρξη του διαλύτη είναι δυσκολότερη απ' ότι στο σύστημα στερεό-αέριο.

Στην προσρόφηση από διάλυμα η εξίσωση Langmuir, εξισ. (45), γράφεται

$$\frac{n_s}{n_m} = \frac{bc_i}{1 + bc_i} \quad (58)$$

ή

$$\frac{c_i}{n_s} = \frac{1}{bn_m} + \frac{c_i}{n_m} \quad (59)$$

όπου c_i η συγκέντρωση του διαλύματος στην ισορροπία. Εάν η εξίσωση αυτή περιγράφει το μελετώμενο σύστημα η γραφική παράσταση $c_i/n_s = f(c_i)$ δίνει ευθεία με κλίση $1/n_m$. Η κλίση δύο διαφορετικών ισοθέρμων θα πρέπει να είναι ίδια δεδομένου ότι ο

αριθμός των θέσεων προσροφήσεως δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία. Αντιθέτως οι τεταγμένες επί την αρχή πρέπει να διαφέρουν εφόσον ισούνται με $1/bn_m$ όπου η σταθερά b εξαρτάται από την θερμοκρασία.

Στα διαλύματα η μοστερική ενθαλπία προσροφήσεως υπολογίζεται σε δεδομένη συγκέντρωση c_i από σχέση ανάλογη της (52), δηλ.,

$$\frac{d \ln(1/bn_m)}{dT} = \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial T} \right)_{P,\theta} = \frac{-\Delta H_{st}}{RT^2} \quad (60)$$

Η ενέργεια προσροφήσεως υπολογίζεται συνήθως σε ποσοστό καλύψεως της επιφάνειας $\theta = 0,5$ ($n_s = 1/2 n_m$) από την γραφική παράσταση της εξισώσεως,

$$\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial 1/T} \right)_{\theta=0,5} = \frac{\Delta H_{st}}{R} + C \quad (61)$$

Βιβλιογραφία

1. "On Physical Adsorption" S. Ross and J. Olivier. Interscience Publishers, 1964.
2. "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" D.M. Ruthven, J. Wiley & Sons, 1984.
3. "Adsorption, Surface Area and Porosity" S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Academic Press, 1982.
4. "Physical Chemistry" P.W. Atkins, Oxford University Press, 2nd ed., 1981.
5. "Experiments in Physical Chemistry" D. Shoemaker, C. Garland and J. Steinfeld, McGraw Hill Book Company, 3rd ed., 1974.