

Adsorpcja, partycja, powierzchniowo podziału

Adsorpcja – zjawisko przylegania cząsteczek, atomów lub jonów **do powierzchni** - granicy faz fizycznych.

Absorpcja – zjawisko pochłaniania cząsteczek, atomów lub jonów **przez całą objętość** substancji ciekłej lub stałej.

Skupiamy się na układach *wielofazowych*,
i to takich w których poszczególne fazy pozostają w równowadze
(nie ma transportu pomiędzy nimi, ani pomiędzy fazami i granicami
podziału).

Zaniedbujemy więc całą dynamikę układu – koncentrujemy się na
stanie (warunkach) równowagi.

Przykład z medycyny: wdychając eter, wprowadzamy go do
krwioobiegu.

Eter dostaje się do mózgu i tam ulega silnej *partycji*:

– podziałowi pomiędzy materię mózgową oraz (bardziej wodnistą)
fazę krwi.

Dzieje się tak, bo niebiegunowe cząsteczki eteru wolą również
niebiegunowe cząsteczki materii mózgowej (lipidy, tłuszcze) niż
biegunowe cząsteczki wody.

Inny przykład: usuwanie zanieczyszczeń ze strumienia (cieczy, gazu) uzyskuje się przepuszczając taki strumień przez filtr z aktywowanego węgla.

Ze względu na rozdrobnienie cząsteczek węgla mamy tam niewyobrażalne powierzchnie sorpcyjne – setki metrów kwadratowych na 1 g węgla - **zadanie 4/5**

Zanieczyszczenia lokują się na *powierzchniach granicznych*: pomiędzy fazą węgla a fazą ciekłą (gazowa).

Można powiedzieć, że *wolą* te powierzchnie graniczne, niż pozostawanie w fazie ciekłej (gazowej).

para rozpuszczalnika

powierzchnia
graniczna A

rozpusz-
czalnik (ciecz)

koncentracja

głębokość

rozpuszczalnik

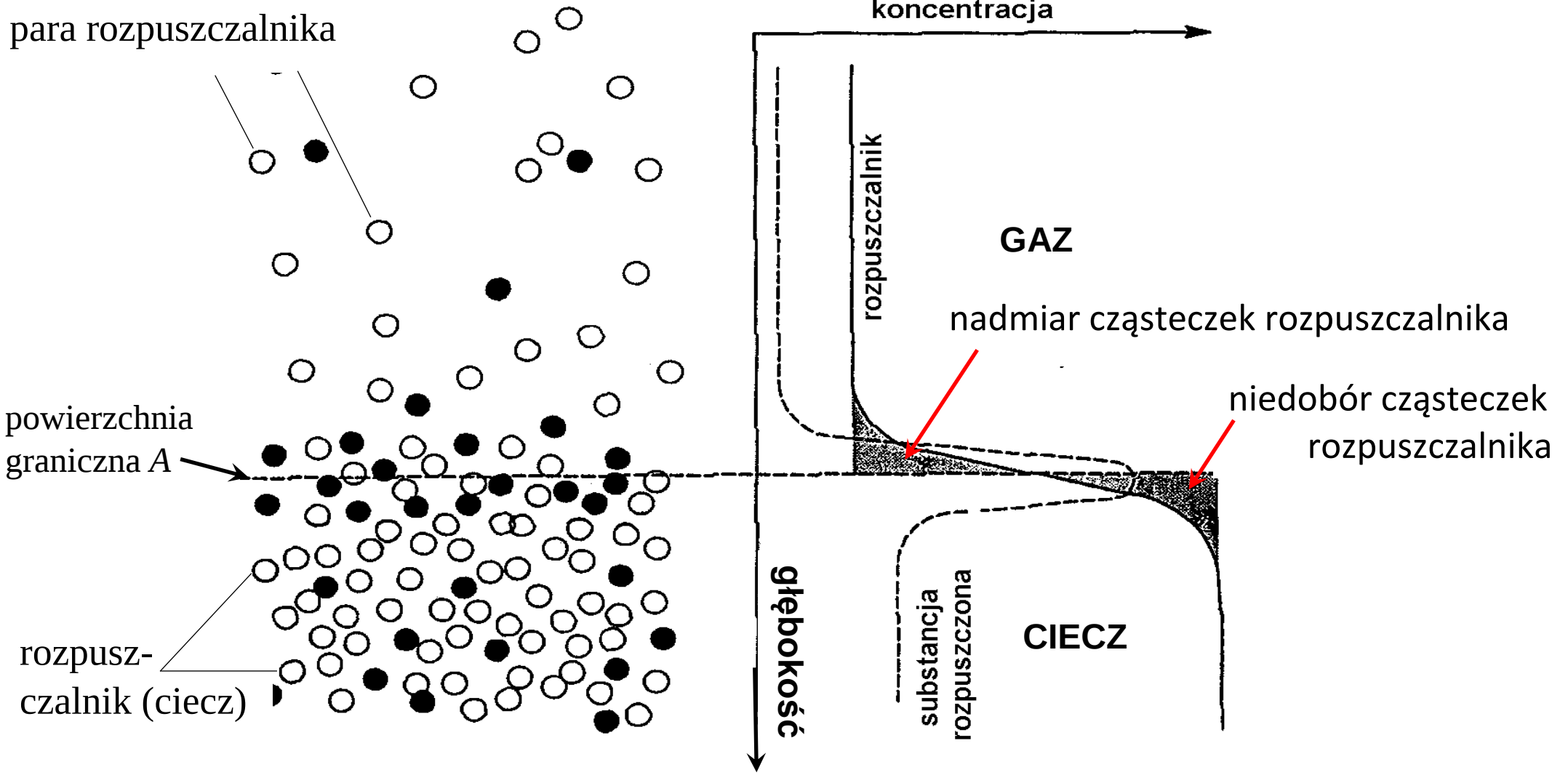
GAZ

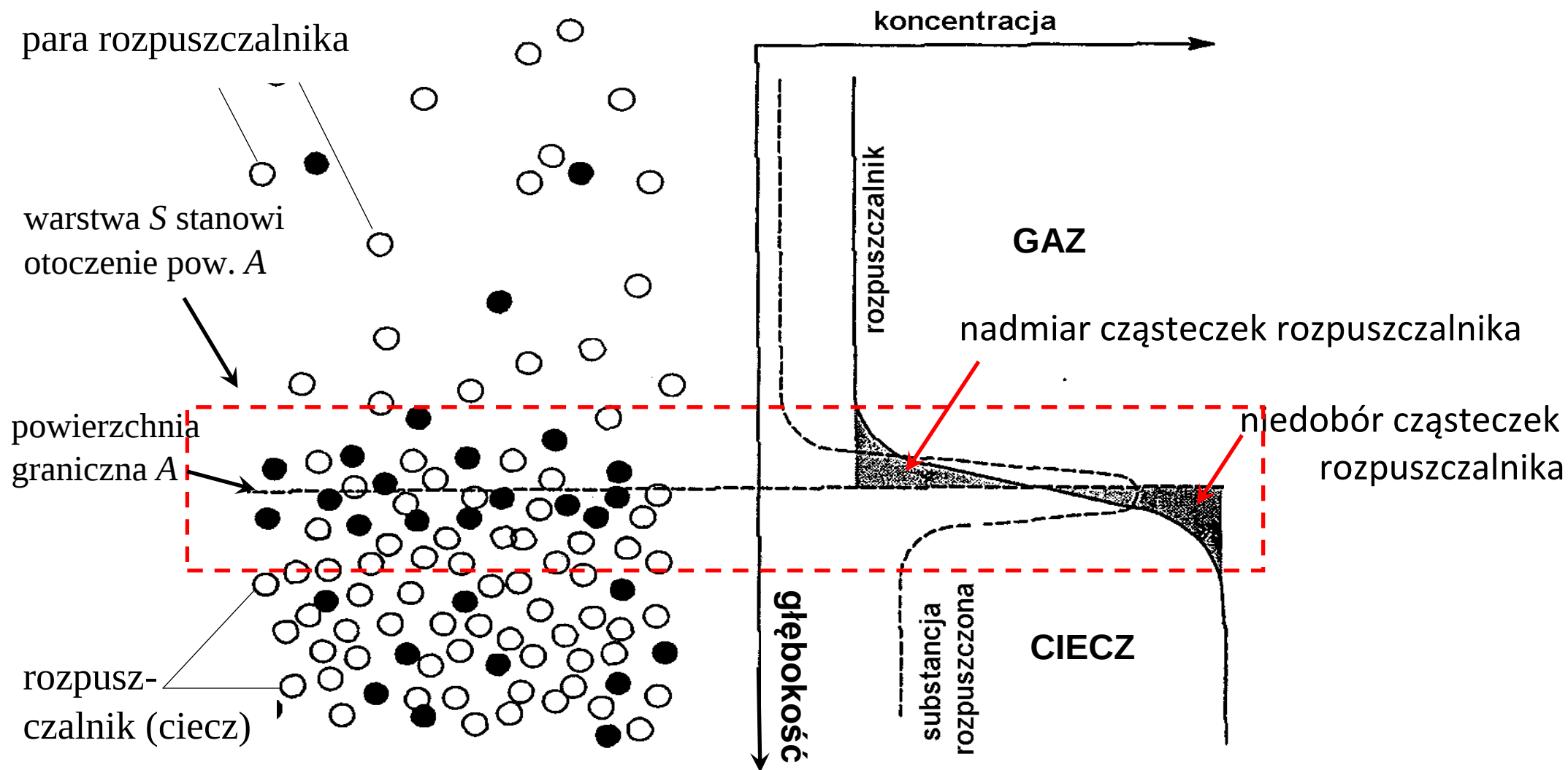
nadmiar cząsteczek rozpuszczalnika

niedobór cząsteczek
rozpuszczalnika

substancja
rozpuszczona

CIECZ





nadmiar ilości cząsteczek i -tego rodzaju w warstwie S otaczającej powierzchnię A

$n_i^{(S)} = n_i^{(T)} - (n_i^{(v)} + n_i^{(l)}), \quad i = 1 - \text{rozpuszczalnik}, \quad i = 2, 3, 4, \dots, N - \text{substancje rozpuszczone}$

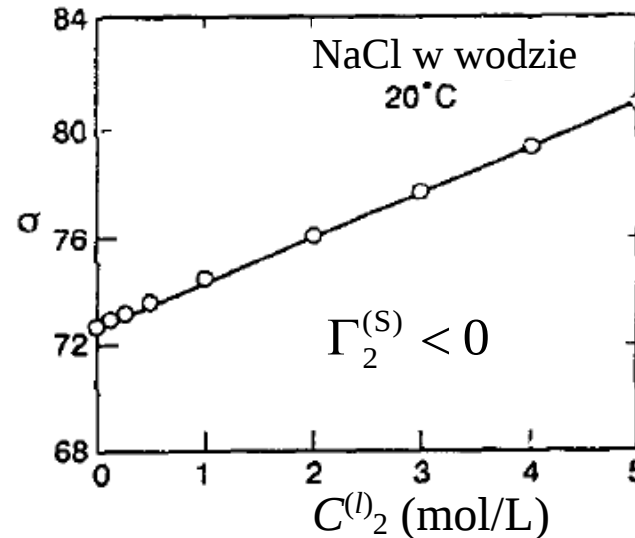
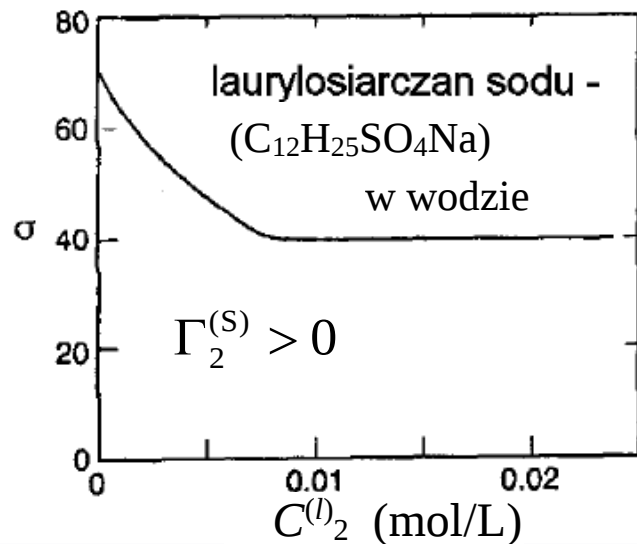
$n_i^{(T)}$ - całkowita ilość cząsteczek i -tego składnika; $n_i^{(v)}$ i $n_i^{(l)}$ - ilość cząsteczek i -tego składnika daleko nad i daleko pod powierzchnią A . Następnie, przesuwamy powierzchnię A tak, aby

$$n_1^{(S)} = n_1^{(T)} - (n_1^{(v)} + n_1^{(l)}) = 0$$

Tablica

Izoterma liniowa adsorpcji

Wpływ stężenia substancji rozpuszczonej (w wodzie) na napięcie powierzchniowe na granicy woda-powietrze.



$$\Gamma_2^{(S)} = -\frac{C_2^{(l)}}{RT} \frac{d\sigma}{dC_2^{(l)}}$$

Z wykresu drugiego wynika, że w przypadku solanki jony Na^+ i Cl^- „nie lubią” powierzchni rozdziału fazy ciekłej/gazowej. jeżeli zbadać cząsteczki wody, wyrzucone z jej powierzchni przez mocny strumień powietrza to okazuje się, że są mniej zasolone niż woda w naczyniu.

Ang. adsorbent – substancja adsorbująca
adsorbat – substancja adsorbowana

Izotermy adsorpcji

Model najprostszy

- 0.** Izoterma Langmuira (czyt.-Longmira), dla powierzchni
ciało stałe - gaz lub ciecz

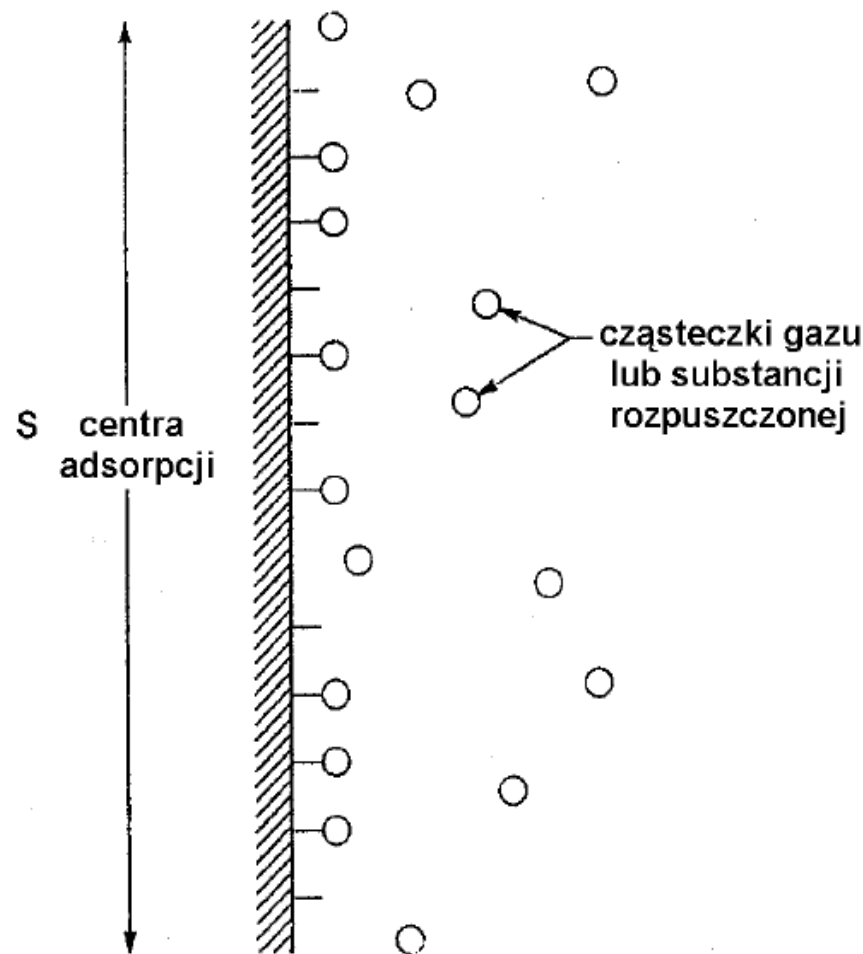
Modele bardziej poprawne:

- 1.** Izoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller) **ciało stałe - gaz**
- 2.** Izoterma Freundlicha **ciało stałe - ciecz**

0. Ciało stałe - gaz lub ciecz

izoterma Langmuira

Rzadzi procesami adsorpcji substancji gazowych lub ciekłych na ciałach stałych, w przypadkach kiedy *formuje się monowarstwa adsorbentu*. Prosty obraz



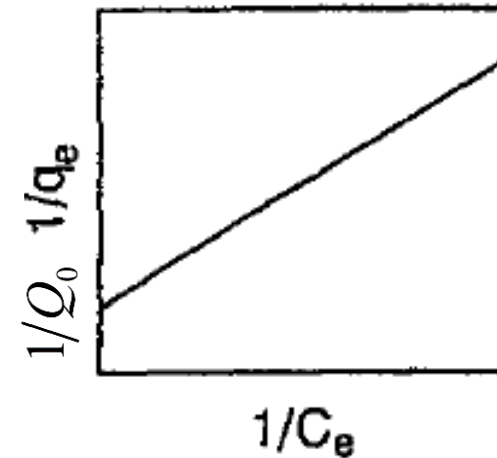
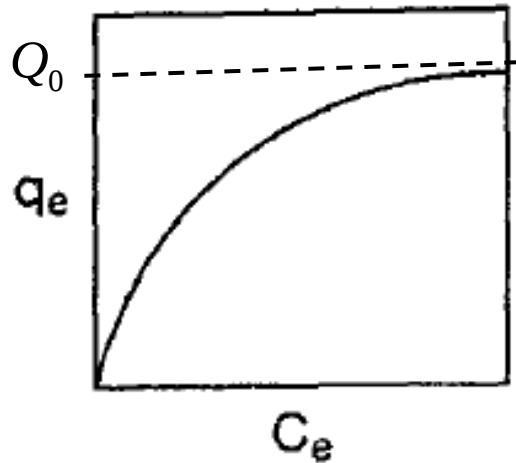
- S pozycji sorpcyjnych
- S_1 są zajęte (przez cząsteczki adsorbentu)
- $S - S_1$ są wolne
- układ gaz/ciało stałe – szybkość z jaką zaadsorbowane cząsteczki uciekają z powierzchni (prędkość odparowania) jest proporcjonalna do S_1
- a szybkość osadzania się – do $S - S_1$ i ciśnienia gazu p

Tablica

Izoterma Langmuira: **ciało stałe - ciecz**

$$q_{\text{równ}} = Q^0 \frac{bC_{\text{równ}}}{1 + bC_{\text{równ}}}.$$

$$\frac{1}{q_{\text{równ}}} = \left(\frac{1}{Q^0 b} \right) \left(\frac{1}{C_{\text{równ}}} \right) + \frac{1}{Q^0}.$$



Izoterma Langmuira

Uproszczenia teorii

- mono-warstwa (zamiast możliwych wielu)
- jednorodny i stały rozkład centrów sorpcyjnych, (w rzeczywistości centra mogą migrować dyfuzyjnie, mogą być silnie niejednorodnie rozłożone),
- brak oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami (takimi jak możliwe siły VdW i elektrostatyczne).

1. Ciało stałe - gaz

Izoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller)

Założenia

- Model ten dopuszcza już formowanie się kolejnych warstw adsorbentu.
- Zróżnicowanie procesu adsorpcji
Ciepło właściwe adsorpcji „pierwszej” warstwy (przylegającej bezpośrednio do adsorbentu) może być inne niż ciepło właściwe adsorpcji dla kolejnych, przylegających do siebie warstw adsorbentu.

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{cX}{(1 - X)[1 + (c - 1)X]},$$

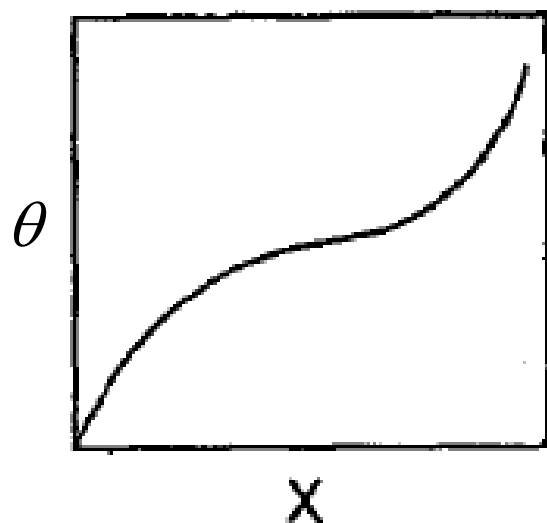
gdzie V – objętość monowarstwy, V_m – maksymalna objętość monowarstwy

$X = p/p_0$ – stosunek ciśnienia adsorbentu do ciśnienia jego pary nasyconej.

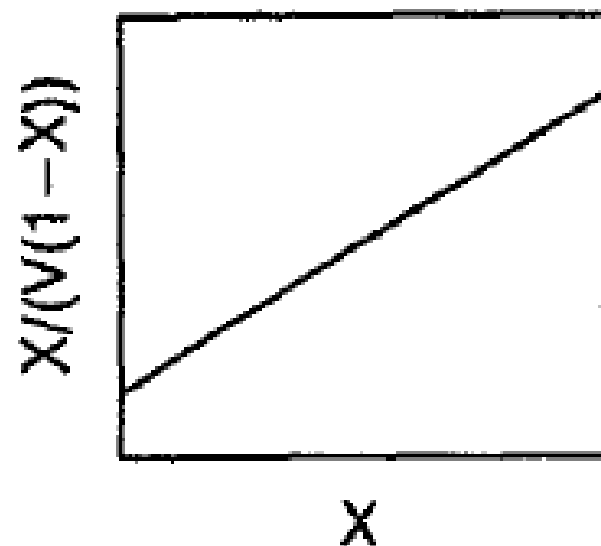
wielkość c ma związek z wspomnianymi powyżej różnymi ciepłami właściwymi adsorpcji oraz ciepłem parowania adsorbentu będącego w czystym stanie ciekłym.

po linearyzacji:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{cX}{(1-X)[1+(c-1)X]}$$



$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)X}{cV_m}$$



2. Ciało stałe - ciecz

Izoterma Freundlicha

semi-empiryczna formuła, pozwalająca dopasowywać uzyskane w pomiarach dane do pewnego prostego modelu zależności pomiędzy równowagowym stężeniem substancji rozpuszczonej $C_{\text{równ}}$ i przypadającą na jednostkę masy adsorbenta liczbą zaadsorbowanych moli adsorbentu $q_{\text{równ}}$

$$q_{\text{równ}} = K_f C_{\text{równ}}^{1/n}.$$

Stała K_f odpowiada konkretnej kombinacji adsorbent-adsorbat; określa *zdolność sorpcyjną adsorbenta*.

Wykładnik potęgowy $1/n$ ma zazwyczaj wartości rzędu jedności. Równanie to jest wyjątkowo wygodne do zlinearyzowania; biorąc stronami logarytm

$$\ln q_{\text{równ}} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{\text{równ}}$$

$$q_{\text{równ}} = K_f C_{\text{równ}}^{1/n} \quad \ln q_{\text{równ}} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{\text{równ}}$$

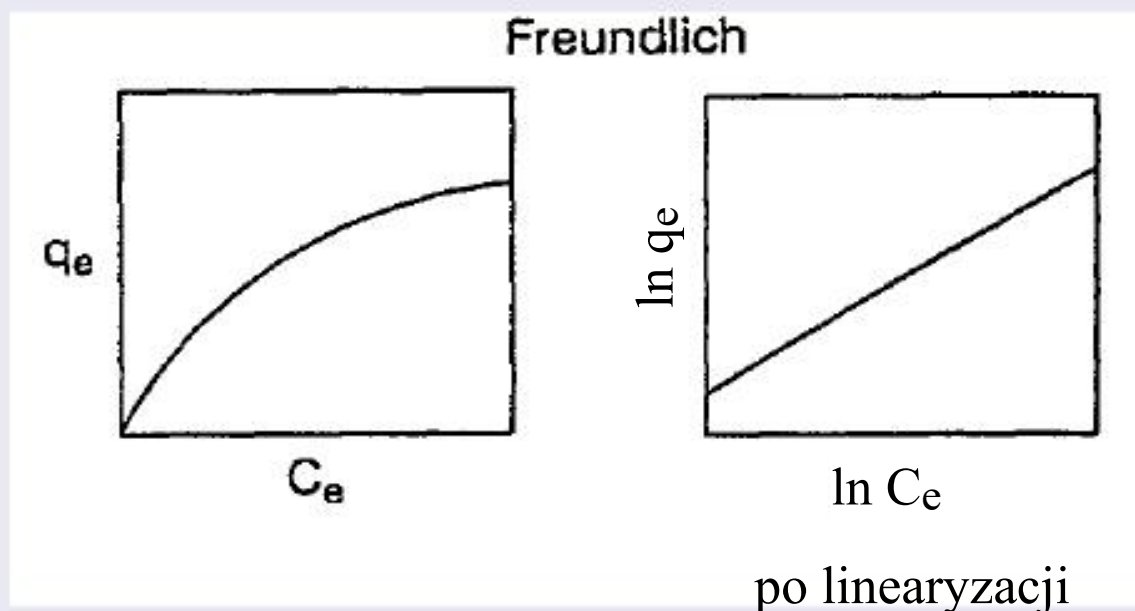


Table 4.1. Freundlich Carbon Adsorption Isotherm Parameters of Several Volatile Organic Compounds Regulated in the United States*

(lotny)

Compound	K_f Value (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	1/n Value
Trichloroethylene	28	0.62
Carbon tetrachloride	11	0.83
1,2-Dichloroethane	3.6	0.83
Benzene	1.0	1.6
1,1- <i>trans</i> -Dichloroethylene	14	0.45
1,1,2-Trichloroethane	5.8	0.60

*Compounds were in distilled water. Values provided depend on type of carbon and exact water chemistry.

PRZYPOMNIENIE

Ciśnienie parcjalne =

= ciśnienie wywierane przez dany składnik mieszaniny gazów

ciśnienie całkowite

ciśnienia parcjalne


$$p = p_A + p_B + \dots$$

$$p_i V = n_i R T \quad i = A, B, \dots$$

$$pV = (n_A + n_B + \dots) R T.$$

Liniowa partycja pomiędzy dwiema fazami w stanie równowagi – prawo Raoult'a i prawo Henry'ego

- Prawo Raoult'a

Prawo określa równowagowe ciśnienie parcjale p_A pary **rozpuszczalnika** A nad fazą ciekłą, zawierającą A i inne składniki

$$p_A = x_A p_{0,A},$$

$p_{0,A}$ to ciśnienie pary A nad jej (czystą) fazą ciekłą;

x_A to *frakcja molowa* składnika A w fazie ciekłej:

$$x_A = \frac{n_A}{n}.$$

(n i n_A – to liczby moli: całkowita i składnika A w roztworze).
Prawo Raoult'a działa dobrze jeżeli różne składniki roztworu wykazują powinowactwo chemiczne, albo jeżeli x_A jest bliskie jedności (tzn. inne składniki – oprócz np. wody – są nieliczne; w fizyce środowiska to jest częsty przypadek).

Prawo Raoult określało parcjalne ciśnienie *rozpuszczalnika* nad roztworem,
a co można powiedzieć o ciśnieniu parcjalnym substancji rozpuszczonej?

Prawo Henry'ego

ciśnienie parcjalne **substancji rozpuszczonej** B jest proporcjonalne do jej frakcji molowej w fazie ciekłej:

$$p_B = Hx_B$$

gdzie H to stała Henry'ego.

Wynika stąd, że (lotny) składnik dzieli się (ulega *partycji*) liniowo pomiędzy fazę ciekłą i gazową

Każda „nowa” porcja składnika **B** dodana do roztworu podzieli się na fazy: ciekłą i gazową w takim samym stosunku.

Mówimy o *liniowym współczynniku partycji*.

Układ wieloskładnikowy; bilans mas i współczynniki partycji

Założmy, że mamy dwa składniki ciekłe: A i B , tworzące rozpuszczalnik, w którym jest rozpuszczona pewna masa M_T (gazu lub substancji stałej)

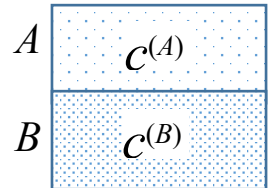
$M_T = M^{(A)} + M^{(B)} = V_A c^{(A)} + V_B c^{(B)}$. Jeżeli podział całkowitej masy można określić *współczynnikiem partycji* K_{AB}

$$K_{AB} = \frac{c^{(A)}}{c^{(B)}} \quad \text{to}$$

$$M_T = M^{(A)} + M^{(B)} = V_A c^{(A)} + V_B c^{(B)} = c^{(B)} (V_A K_{AB} + V_B).$$

Można stąd wyliczyć oba stężenia molowe:

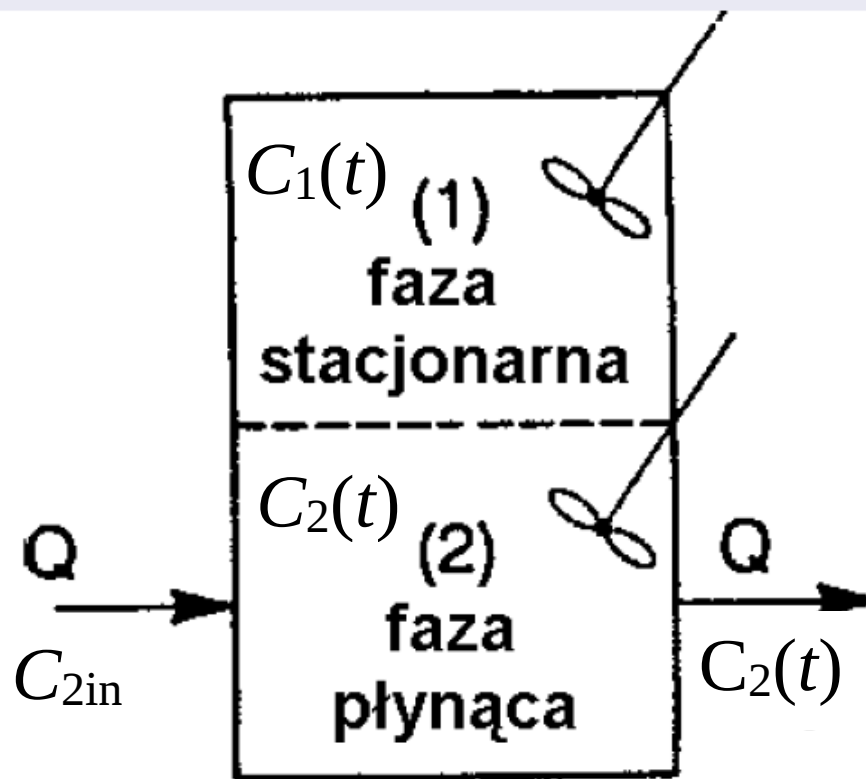
$$\begin{aligned} c^{(B)} &= \frac{M_T}{V_A K_{AB} + V_B}, \\ c^{(A)} &= \frac{M_T}{V_A + V_B / K_{AB}}. \end{aligned}$$



Partycja w układach niestacjonarnych

Dolny składnik porusza się względem górnego

Układ z jedną fazą stacjonarną i drugą poruszającą się; idealne mieszanie



$$C_2(t) = C_{2in} (1 - e^{-t/\tau R})$$

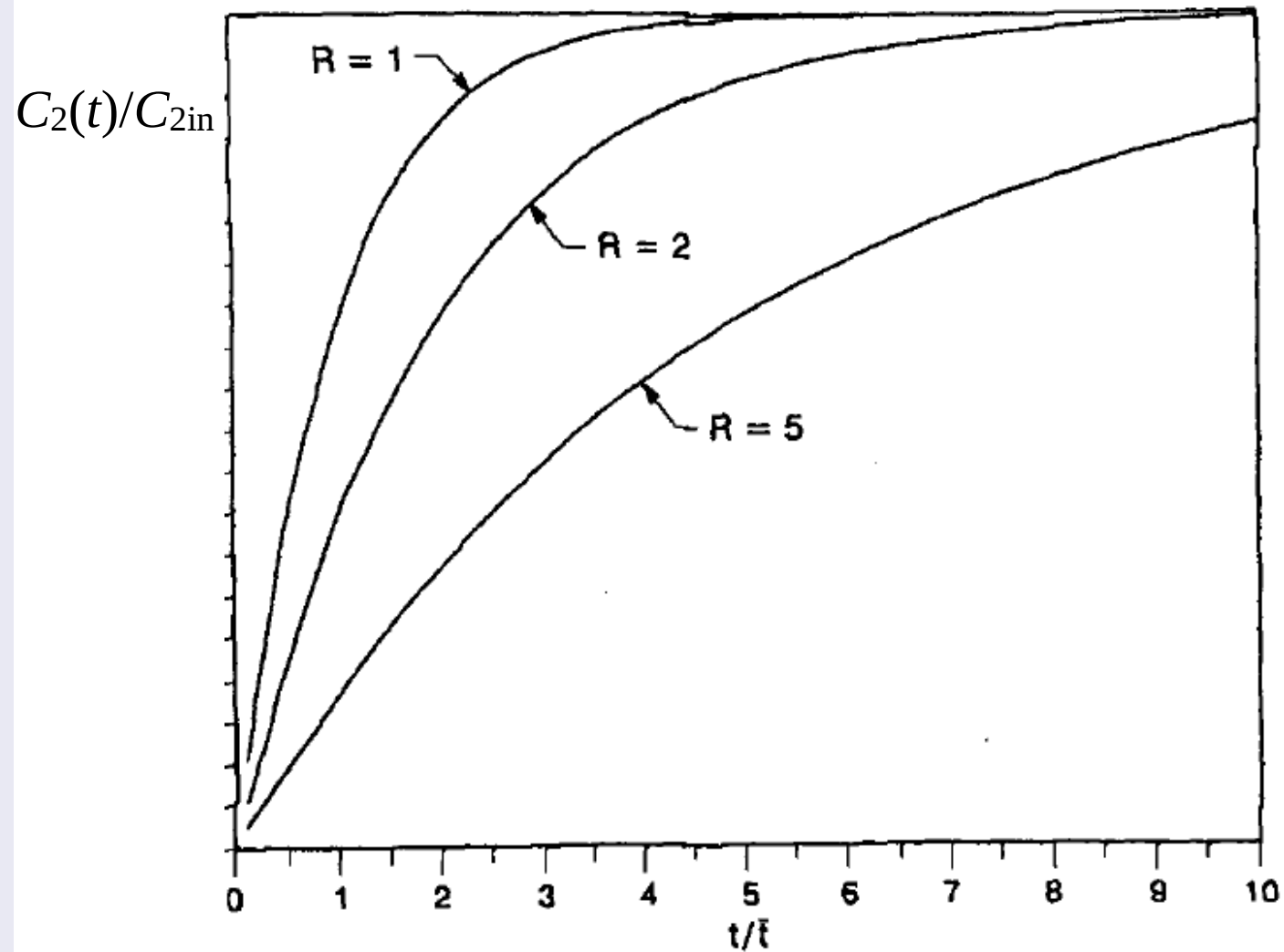
gdzie

$$R = 1 + V_1 K_{12} / V_2 C_2(t)$$

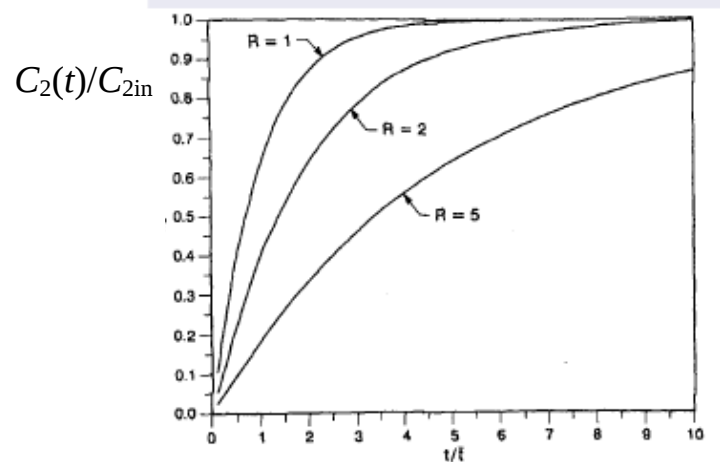
$$\tau = V_2 / Q$$

Tablica

$$C_2(t) = C_{2in} (1 - e^{-t/\tau R})$$



Wykresy wzoru dla różnych wartości współczynnika opóźnienia R .



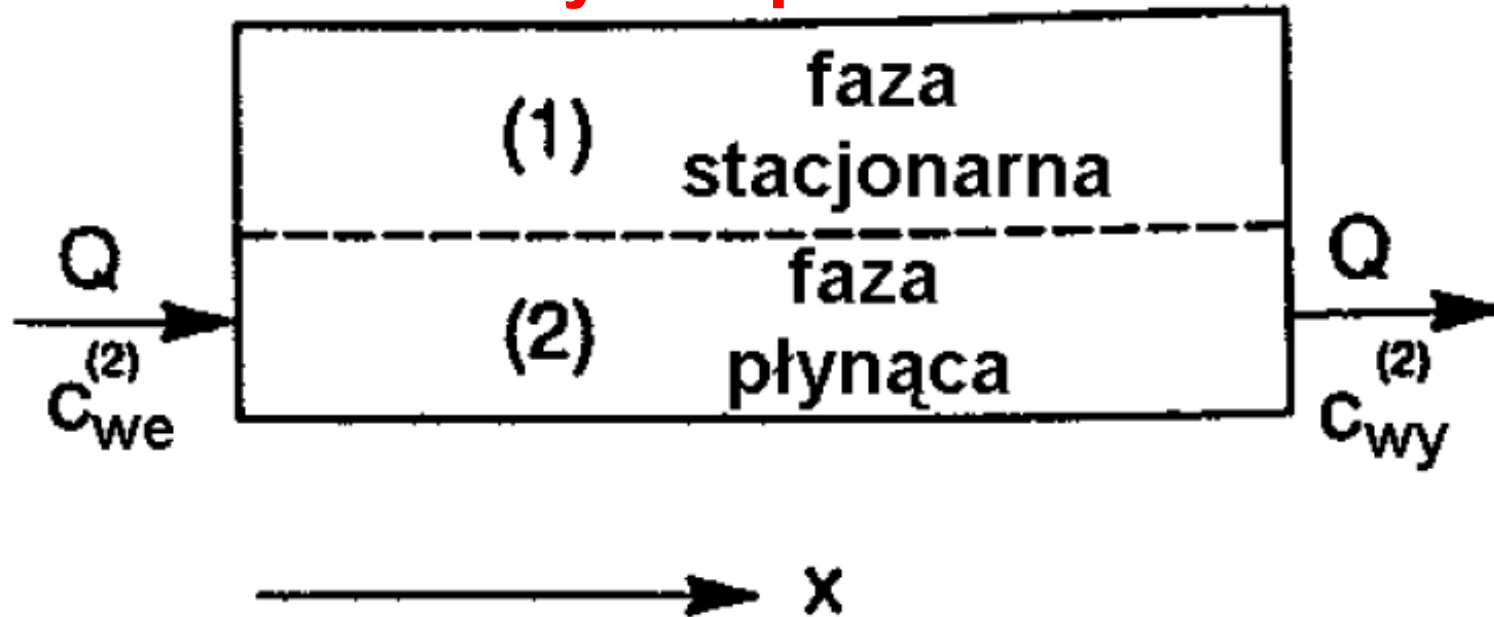
Jeżeli w układzie mamy nie jeden, ale dwa (lub więcej) składniki rozpuszczone

to z analizy rysunku wynika, że ten, którego współczynnik podziału jest mniejszy pojawi się na wyjściu układu szybciej od tego, którego współczynnik podziału jest większy.

Fakt ten stanowi podstawę metod *separacji* w kolumnach przepływowych — tzw. chromatografia gazowa, która jest przedmiotem odrębnego wykładu dla studentów specjalności fizyka środowiska!

Układ z jedną fazą stacjonarną i drugą poruszającą się — przepływ tłokowy

mieszanie tylko w pionie



$$\frac{\partial c^{(2)}}{\partial t} + \frac{U}{R} \frac{\partial c^{(2)}}{\partial x} = 0.$$

!