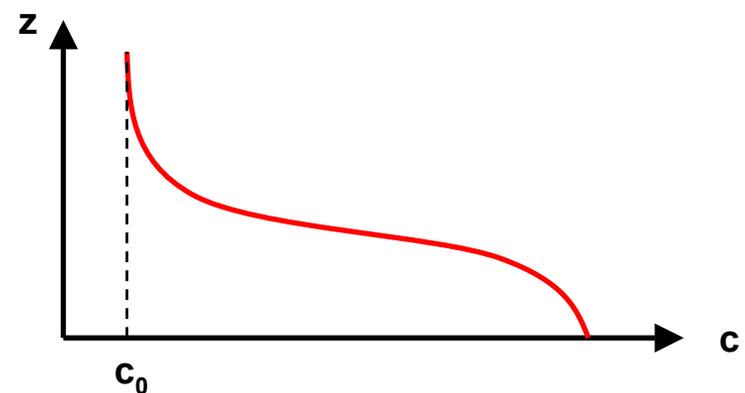
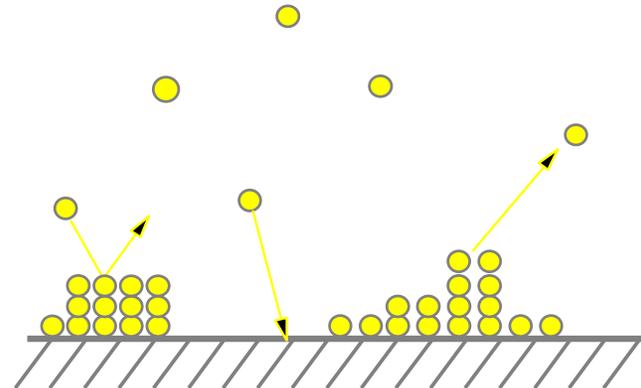
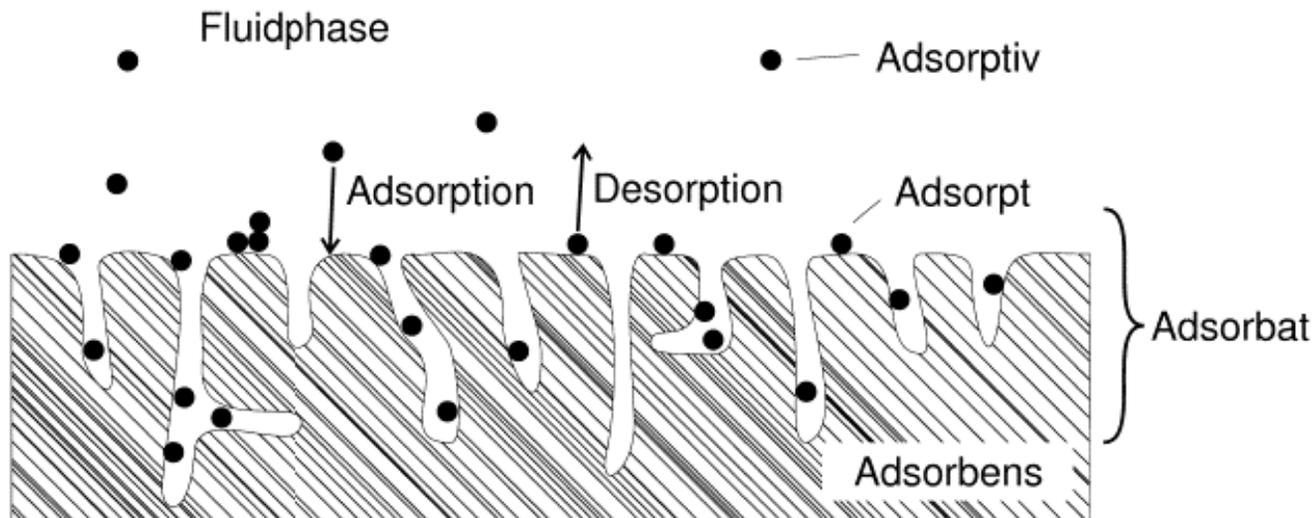
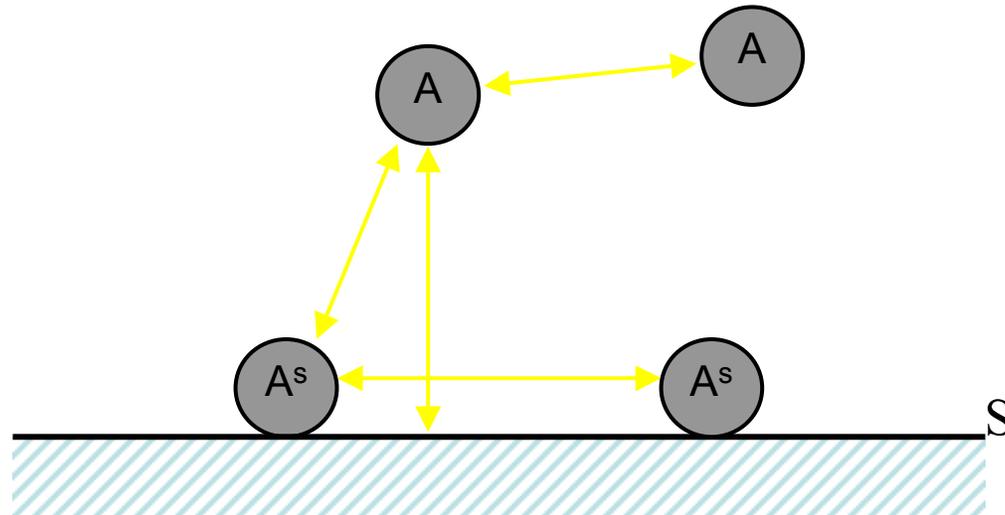


- Anreicherung eines Stoffes findet im wesentlichen nur an der Festkörperoberfläche statt. Die Lage der Grenzfläche ist damit sehr genau bestimmt.
- Nicht nur die Größe der für die Adsorption zur Verfügung stehenden Oberfläche, sondern gleichfalls deren Gestalt und Oberflächenstruktur ist entscheidend.
- Chemische und physikalisch Eigenschaften der Festkörperoberfläche sind vielfältig variierbar.
- Die Adsorption wird durch attraktive Kräfte bewirkt. Aufgrund von Adsorption und Desorption stellt sich ein charakteristisches Adsorptionsgleichgewicht ein. Adsorptionsschichten sind relativ stabil gegenüber Ablösung durch strömungsmechanischen Vorgängen.
- Neben einer physikalischen Anlagerung (Physisorption) kommt es u. a. zur Ausbildung chemischer Bindungen (Chemisorption) zwischen Molekülen/Atomen der fluiden Phase und der Festkörperoberfläche.

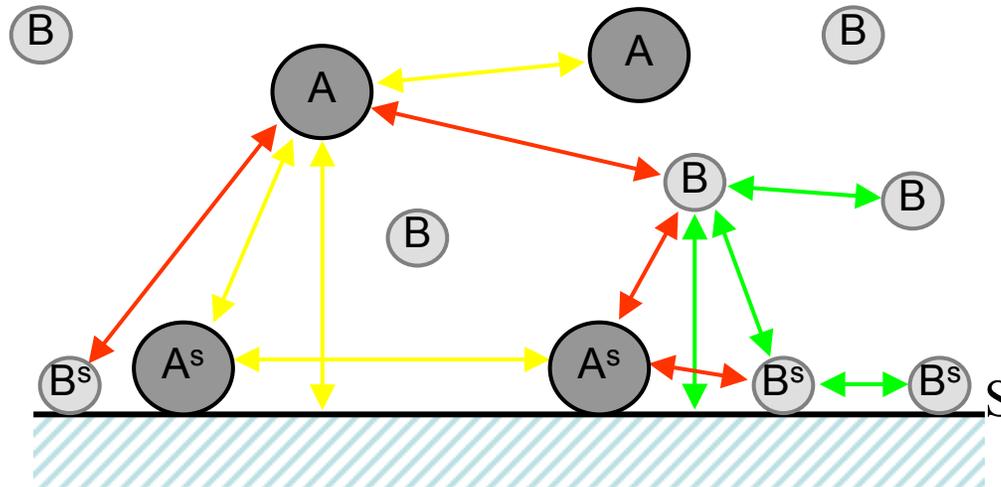


Adsorbentien/Adsorptionsmittel - sind in der Regel poröse Materialien (meist in Form von Partikeln), die aufgrund ihrer großen Oberfläche und durch physikalische Kräfte andere Moleküle aus der fluiden Phase an sich binden.





1. $A-S$
2. $A-A^s$
3. A^s-A^s
4. $A-A$

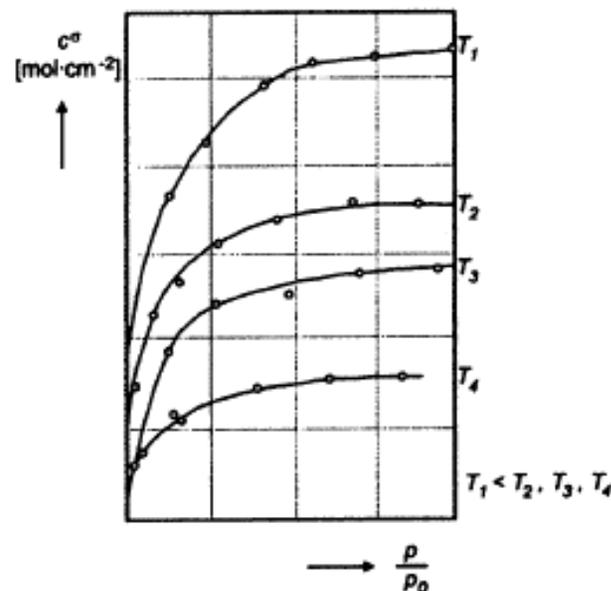
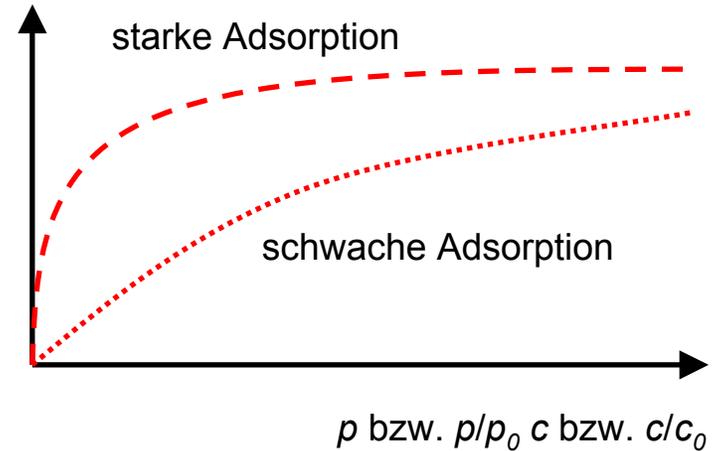


- | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1. A—S | 5. B—S | 9. A—B |
| 2. A—A ^s | 6. B—B ^s | 10. A—B ^s |
| 3. A ^s —A ^s | 7. B ^s —B ^s | 11. B—A ^s |
| 4. A—A | 8. B—B | 12. A ^s —B ^s |

Anstatt der Grenzflächenkonzentration $\Gamma = n^\sigma/A$ wird bei Adsorption an Festkörpern die Belegdichte $n_a = n^\sigma/m$, der Bedeckungsgrad Θ oder die adsorbierte Menge verwendet. Diese sind i. a. eine Funktion der Temperatur T , des Drucks p und der Konzentration c :

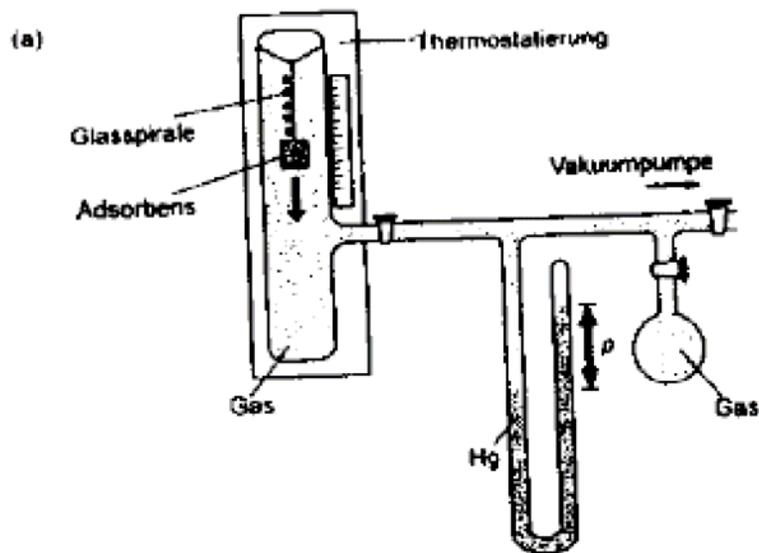
$$n_a = n_a(T, p, c)$$

Bedeckungsgrad Θ
Menge des Adsorbats
in mol/cm² bzw. g/cm²

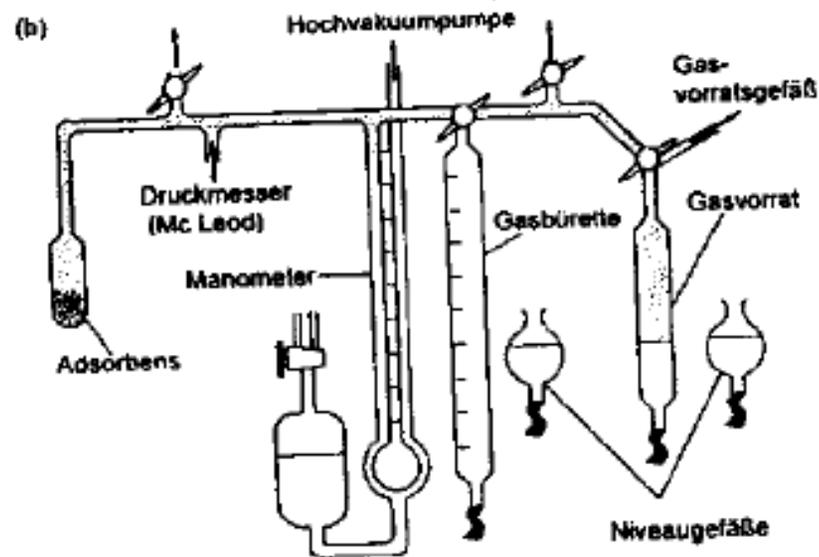


Prinzipieller Verlauf der Adsorptions-isotherme für CO an Glas bei verschiedenen Temperaturen und monomolekularer Bedeckung

Gravimetrische
Bestimmung

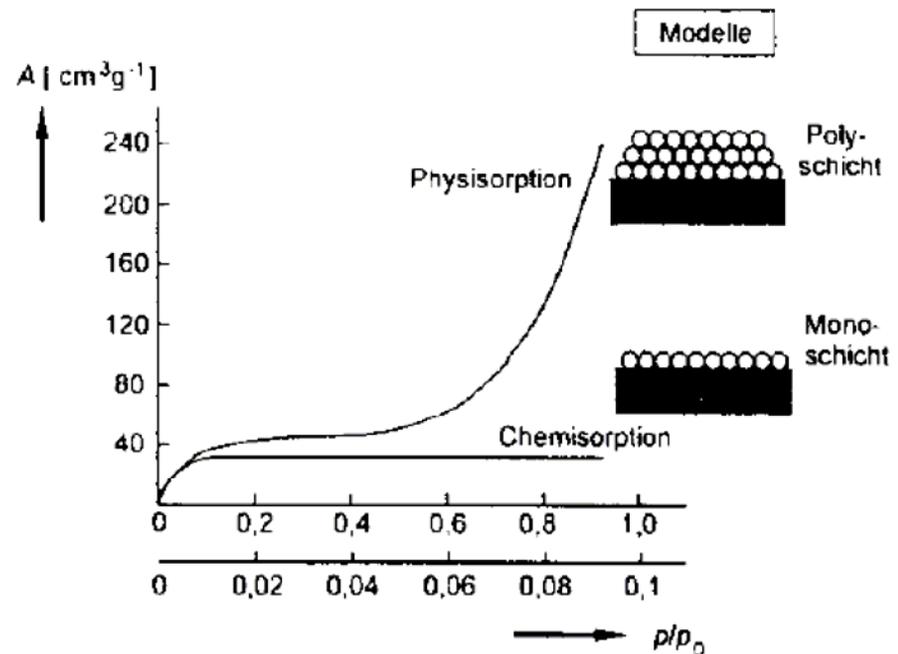
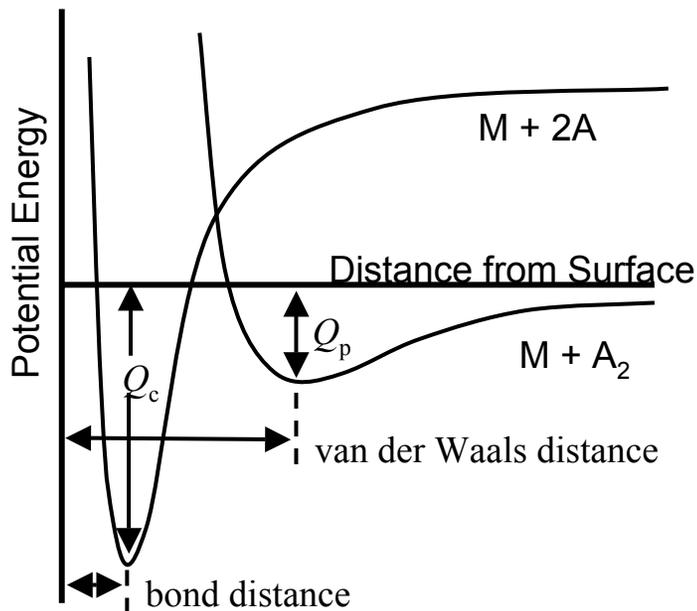


Volumetrische
Bestimmung



Die **Physisorption** beruht auf relativ weitreichenden van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens (Adsorptionsenergien < 40 kJ/mol). Sie führt zu keiner Veränderung der chemischen Struktur. Lediglich geringe Relaxationen treten auf.

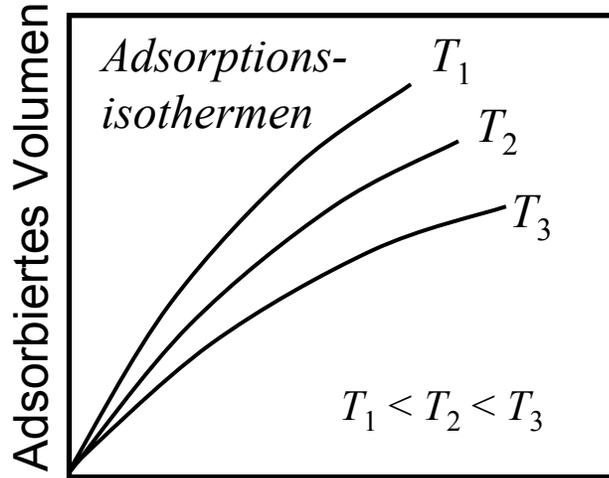
Bei der **Chemisorption** wird die chemische Struktur des Adsorbats und/oder des Adsorbens durch spezifische Bindungskräfte verändert (Adsorptionsenergien $40 - 400$ kJ/mol). Häufig muss zunächst eine Aktivierungsenergie überwunden werden. Nach der Absättigung tritt keine weitere Adsorption auf.



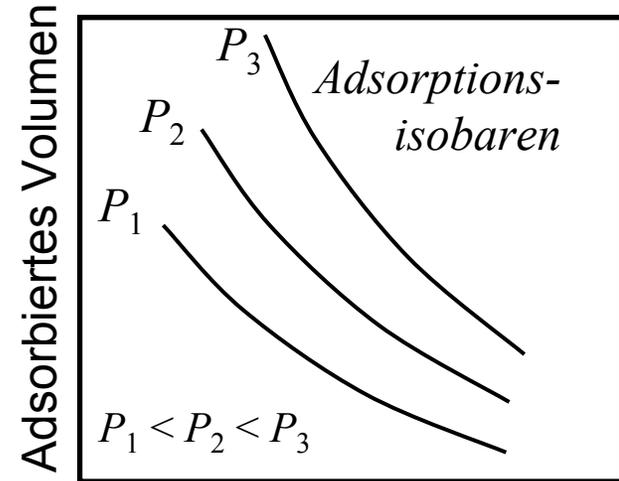
Die Unterscheidung in physikalische und chemische Adsorption ist zweckmäßig aber nicht immer möglich!!!



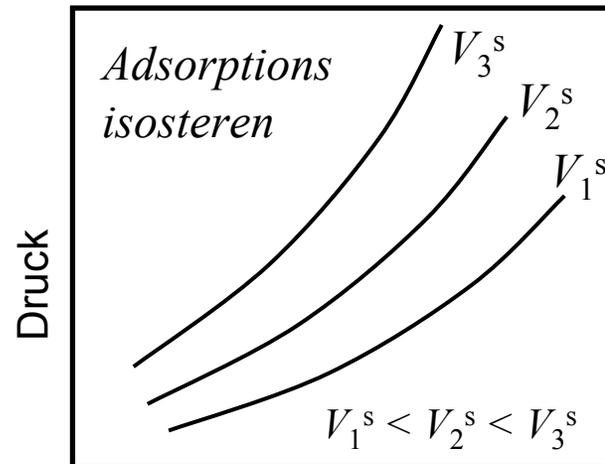
Darstellung der Adsorption



Druck



Temperatur



Temperatur

mit $V_i^s =$ Oberflächenbedeckung i



Adsorptionsisotherme

(Chem.) Adsorption
unter Bildung einer
Monoschicht

Bildung von
Polyschichten
(phys. Adsorption)

Adsorption

Typ I

Typ II

Typ III

Typ IV

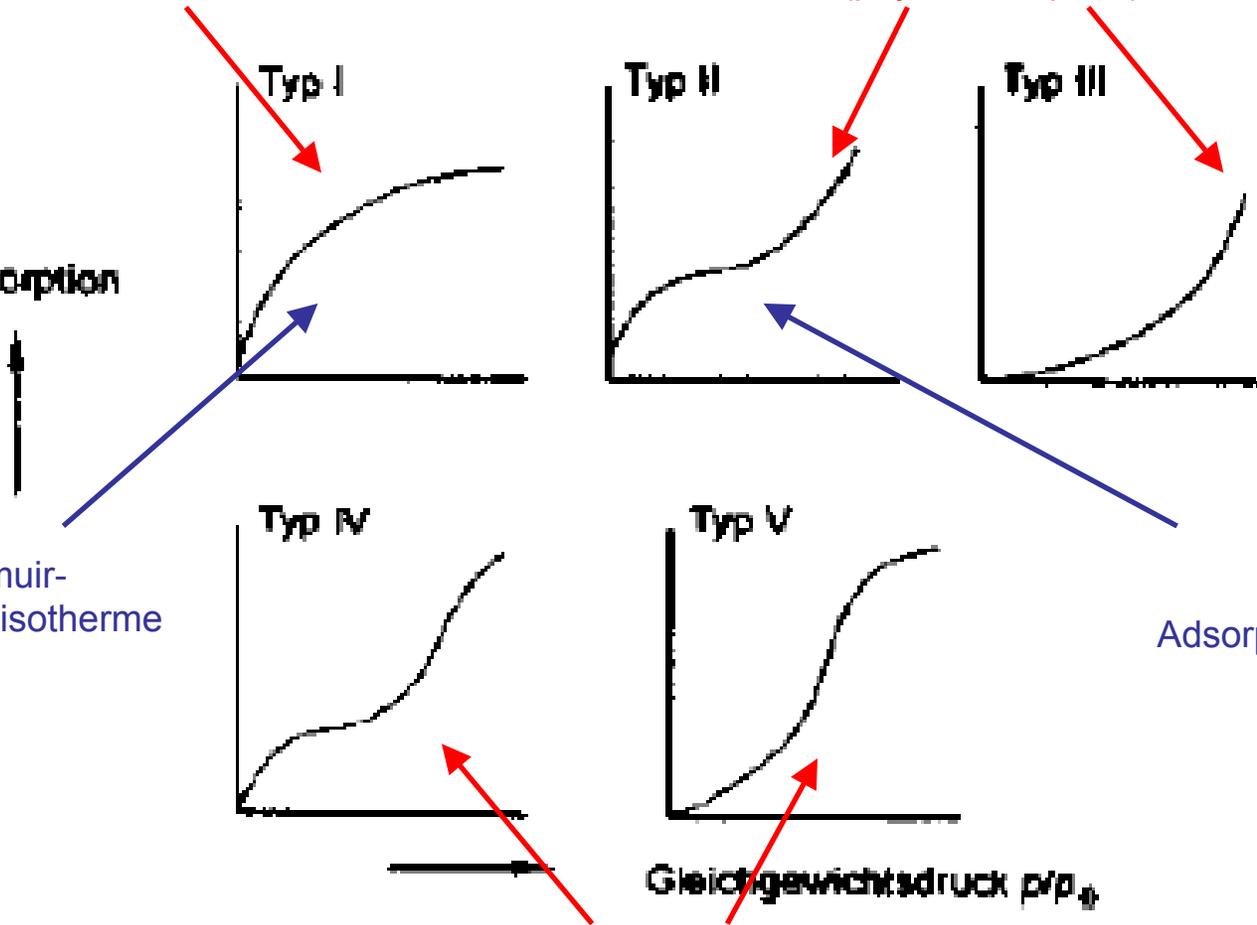
Typ V

Langmuir-
Adsorptionsisotherme

BET-
Adsorptionsisotherme

Gleichgewichtsdruck p/p_0

Adsorption an porösen
Festkörpern





Thermodynamik der Adsorption an Festkörpern

Der Absorptionsvorgang ist weitestgehend reversibel, d. h. es liegt ein thermodynamisches Phasengleichgewicht zwischen der Gasphase (g) und der Grenzphase (σ) vor, das sich im Sinne der klassischen Thermodynamik wie folgt ausdrücken lässt:

$$\mu^\sigma = \mu^g \text{ bzw. } d\mu^\sigma = d\mu^g$$

Bei konstanter Bedeckung (bzw. Grenzflächenspannung) ergibt sich aus der Gibbs-Duhem-Gleichung:

$$\frac{d\mu^\sigma}{T} = \frac{v^\sigma}{T} dp - \frac{s^\sigma}{T} dT = \frac{V^g}{T} dp - \frac{S^g}{T} dT = \frac{d\mu^g}{T}$$

mit den molaren Größen für Volumen v^σ , V^g und Entropie s^σ , S^g .

$$\frac{s^\sigma - S^g}{T} dT = \frac{V^g - v^\sigma}{T} dp$$



Unter Vernachlässigung von v^σ gegenüber V^g und $V^g = RT/p$ folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\sigma = \frac{s^\sigma - S^g}{RT}$$

bzw. da im Gleichgewicht auch gilt $h^\sigma - Ts^\sigma = H^g - TS^g$

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{p}{p_0}}{\partial T} \right)_\sigma = \frac{h^\sigma - H^g}{RT^2} = \frac{\Delta H_\theta}{RT^2}$$

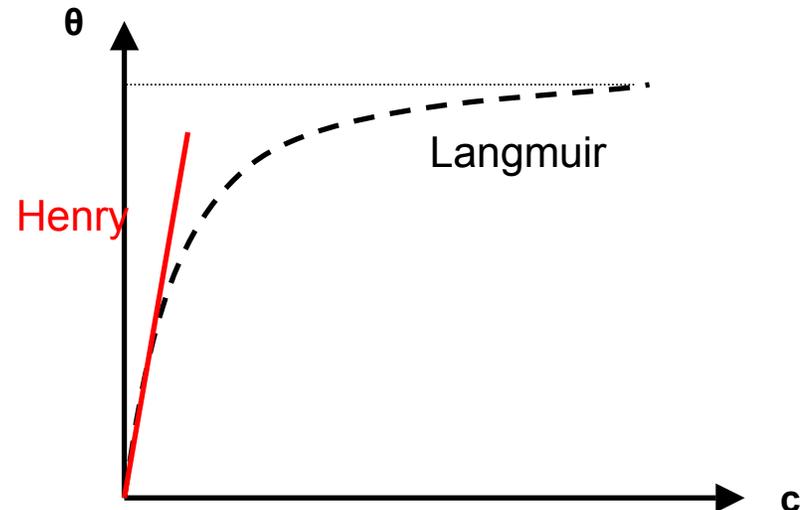
Diese Gleichung ist analog zur Clausius-Clapeyron-Gleichung, die das thermische Gleichgewicht eines Zweiphasensystems beschreibt. Der Ausdruck $\Delta H_\theta = h^\sigma - H^g$ wird als partielle molare Adsorptionseenthalpie bezeichnet und ist vom Bedeckungsgrad θ (bzw. Grenzflächenkonzentration) abhängig.



Adsorptionsisotherme nach Henry

- 1903/07 von Henry und Dalton formuliert
- monomolekulare Gasadsorption auf Festkörperoberfläche
- keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Gasmolekülen (ideales Gas)

$$\theta = bc$$

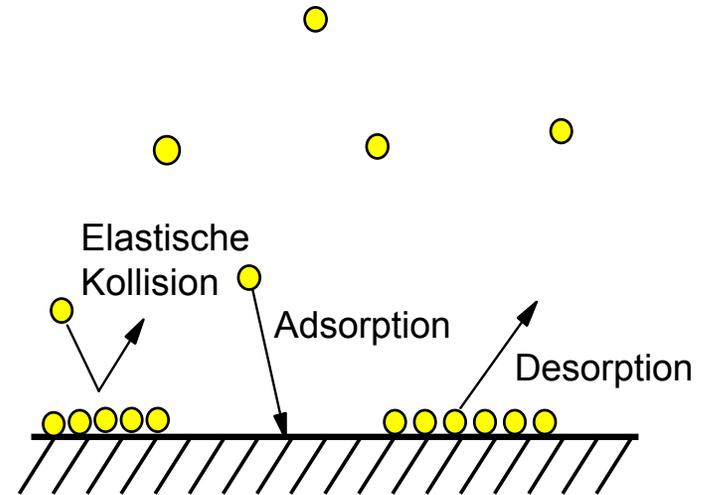




- Sie wurde 1854 von Boedeker vorgeschlagen, 1906 von Freundlich abgeleitet.
- Sie beschreibt die Adsorption von Gasen und Dämpfen auf Festkörperoberflächen.
- Der Festkörper besteht aus einer energetisch **heterogener Oberfläche** (aktive Zentren).
- Es herrscht eine monomolekulare Bedeckung an der Festkörperoberfläche (chem. Adsorption).
- Adsorptionsenergie nimmt mit steigender Bedeckung exponentiell ab.

$$\theta = bc^{1/\beta}$$

- homogene Festkörperoberfläche
- Wechselwirkung nur zwischen Adsorbiv und Adsorbens
- Monomolekulare Bedeckung der Festkörperoberfläche



$$N_{\text{ads}} = k_a p(1 - \theta) \quad \text{und} \quad N_{\text{des}} = k_d \theta,$$

mit dem Bedeckungsgrad $\theta = V^\sigma / V_{\text{mon}} \leq 1$

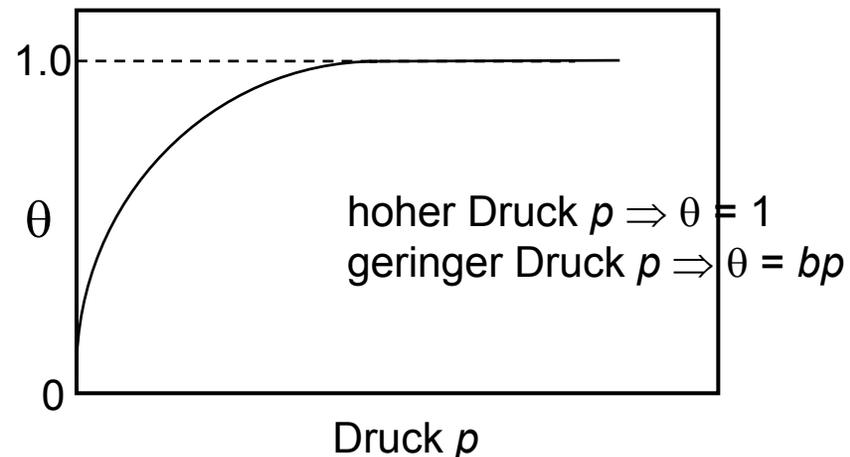
Im Gleichgewicht, d. h. $N_{\text{ads}} = N_{\text{des}}$:

$$k_a p(1 - \theta) = k_d \theta$$

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

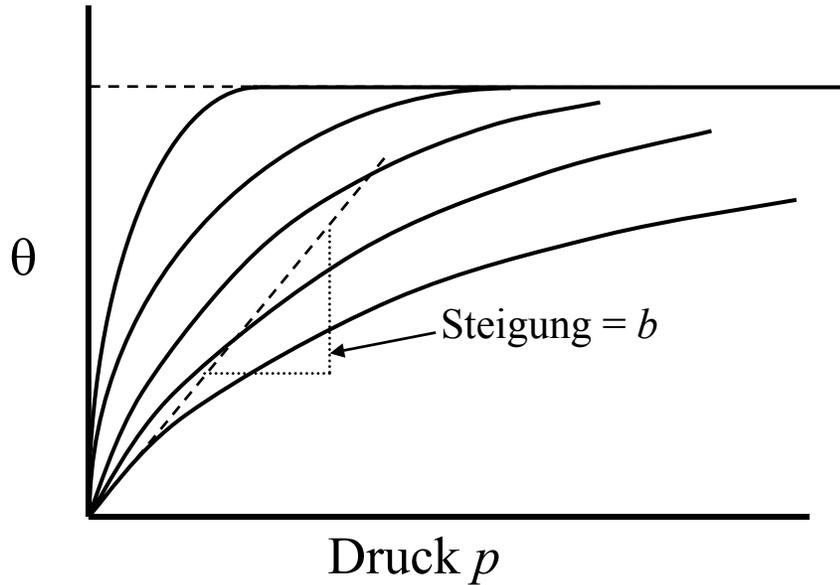
mit $b = \frac{k_a}{k_d}$

Langmuirsche Adsorptionisotherme





Adsorptionsisotherme nach Langmuir



Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisotherme

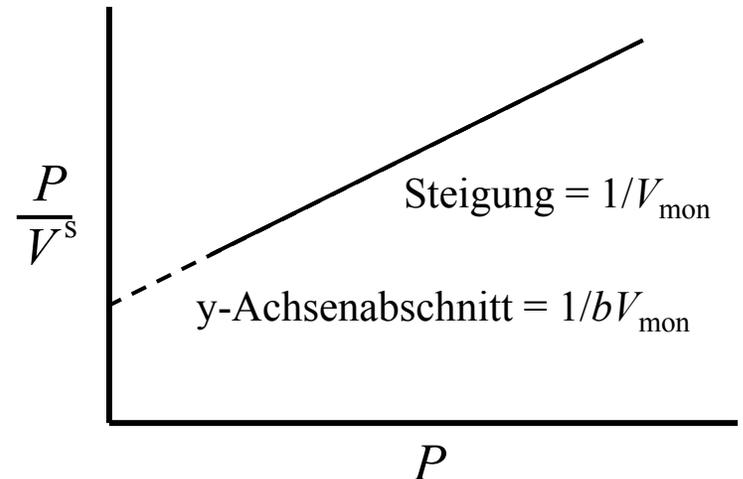
$$b = \frac{k_a}{k_d} = b_0 e^{Q/RT}$$

Linearisierte Form der Langmuir Gleichung

$$\theta = \frac{V^\sigma}{V_{\text{mon}}} = \frac{bp}{1+bp} \Rightarrow V^\sigma (1+bp) = V_{\text{mon}} bp$$

oder

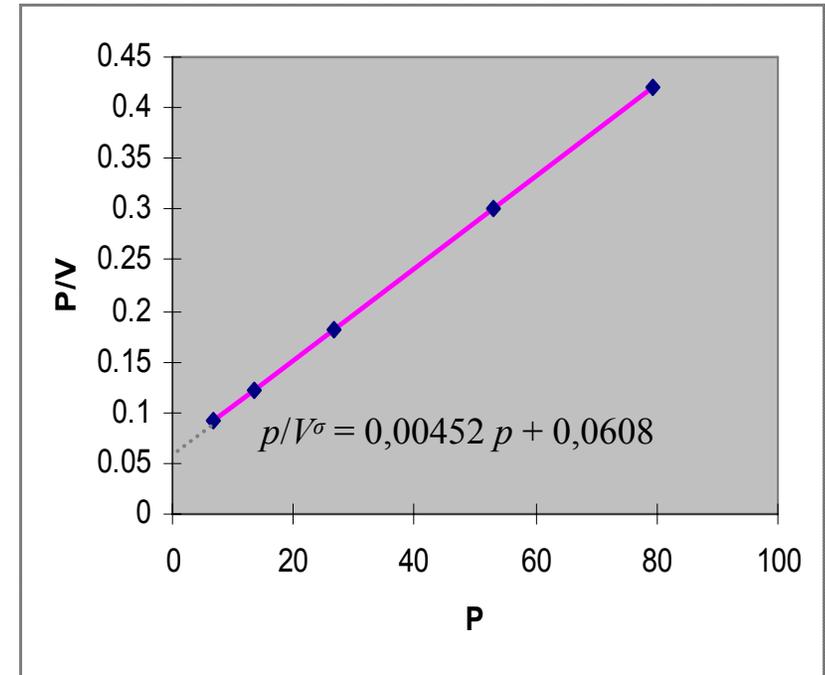
$$\frac{p}{V^\sigma} = \frac{p}{V_{\text{mon}}} + \frac{1}{bV_{\text{mon}}}$$





Beispiel: Ammoniak (NH₃) auf Aktivkohle bei 0°C

p in kPa	V^σ in cm ³ /g	p/V^σ
6,8	74	0,092
13,5	111	0,122
26,7	147	0,182
53,1	177	0,300
79,4	189	0,420



$$\begin{aligned} \text{Steigung} &= 1/V_{\text{mon}} \\ &= 0,00452 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow V_{\text{mon}} = 221 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\begin{aligned} \text{y-Achsenabschnitt} &= 1/bV_{\text{mon}} \\ &= 0,0608 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow b = 0,0744 \text{ kPa}^{-1}$$

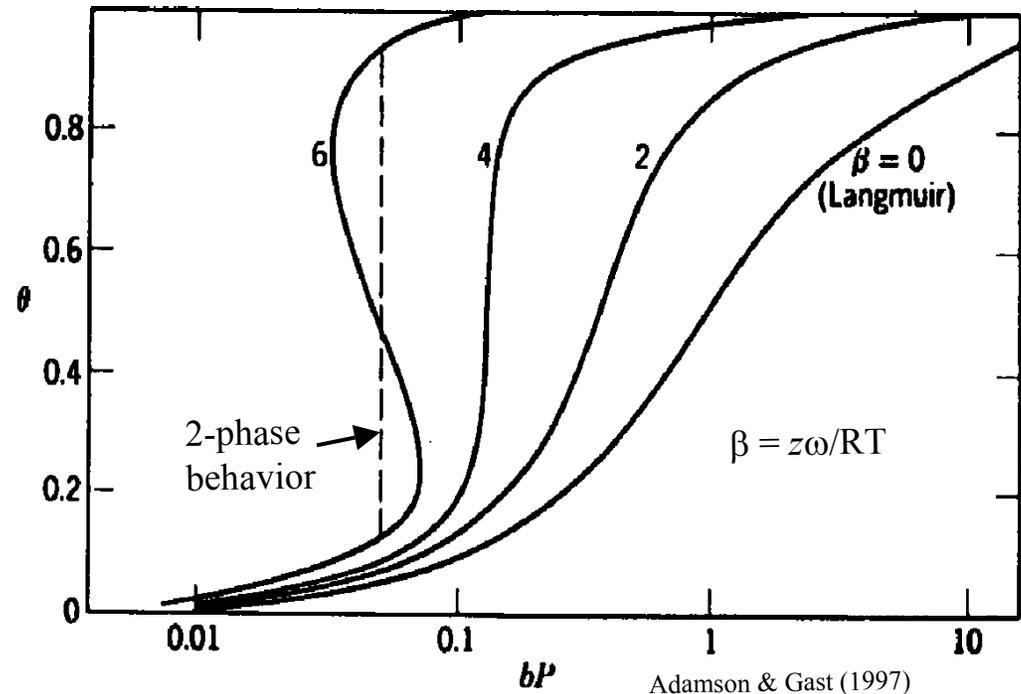


Modifizierte Langmuirsche Adsorptionsisotherme

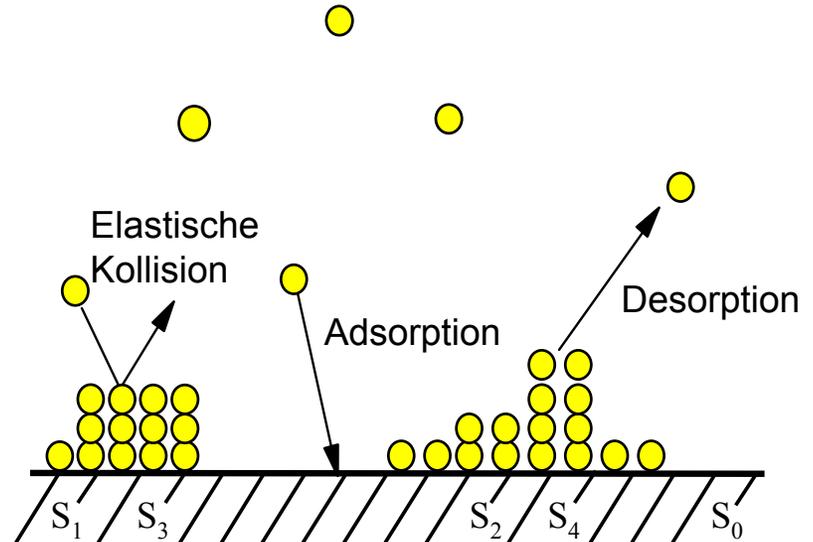
Bei Berücksichtigung der (lateralen) Wechselwirkung der Moleküle/Atome in der Adsorptionsschicht wird die Adsorptionsenergie Q durch einen Ausdruck ergänzt, der von der Anzahl der Nachbaratome z abhängt:

$$\theta = \frac{b'p}{1 + b'p}$$

$$\begin{aligned} b' &= b_0 e^{(Q+z\omega\theta)/RT} \\ &= b e^{z\omega\theta/RT} \\ &= b e^{\beta\theta/RT} \end{aligned}$$



- homogene Festkörperoberfläche
- nur Wechselwirkungen zwischen Adsorbiv und Adsorbens
- Multilayers sind möglich (physikalische Adsorption).
- Zu einem bestimmten Zeitpunkt wird immer nur ein Molekül/Atom adsorbiert/desorbiert.
- Erste (unterste) Lage unterscheidet sich aufgrund der Wechselwirkungen von den anderen





Ableitung der BET-Adsorptionsisotherme

Für die erste Lage:

$$k_a p N_0 = k_d N_1$$

N_i bezieht die Anzahl der Adsorptionsplätze die leer sind bzw. mit i Schichten belegt sind.

Für alle weiteren Lagen ($n \geq 2$):

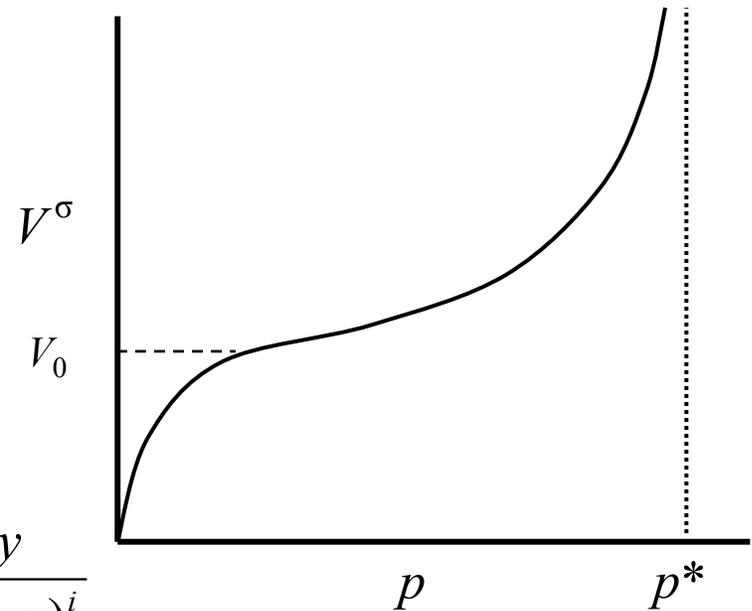
$$k'_a p N_{n-1} = k'_d N_n$$

Mit
$$x = \frac{N_n}{N_{n-1}} = p \frac{k'_a}{k'_d} \quad y = \frac{N_1}{N_0} = p \frac{k_a}{k_d}$$

$$c = \frac{y}{x} = \frac{k_a k'_d}{k_d k'_a}$$

folgt daraus
$$N_i = x p N_{i-1} = x^2 p^2 N_{i-2} \\ = \dots = x^{i-1} y p^i N_0 = c (x p)^i N_0$$

und mit
$$\sum_i y^i = \frac{y}{1-y} \quad \sum_i i y^i = \frac{y}{(1-y)^2}$$

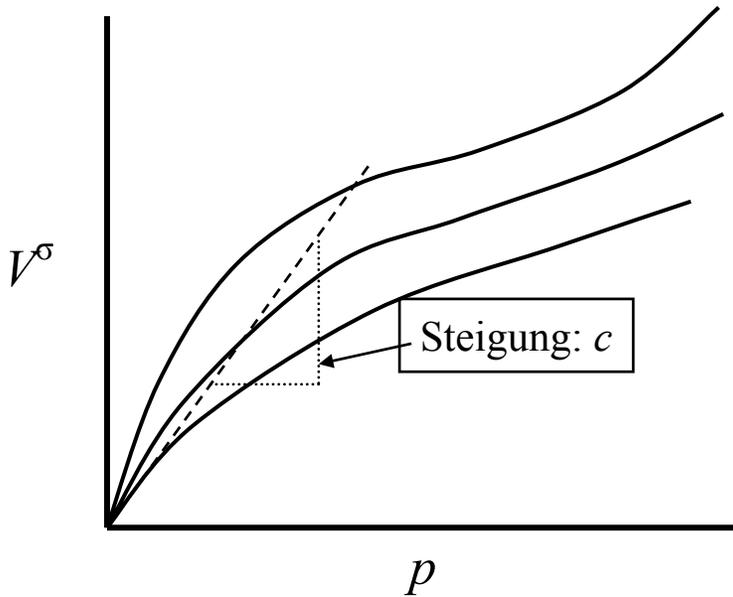


$$\frac{V^\sigma}{V_{\text{mon}}} = \frac{\sum_{i=0}^m i N_i}{\sum_{i=0}^m N_i} \Rightarrow \theta = \frac{p c x}{(1-x p)(1-x p + c x p)} = \frac{z c}{(1-z)(1-z + z c)}$$

$$z = p / p^*$$

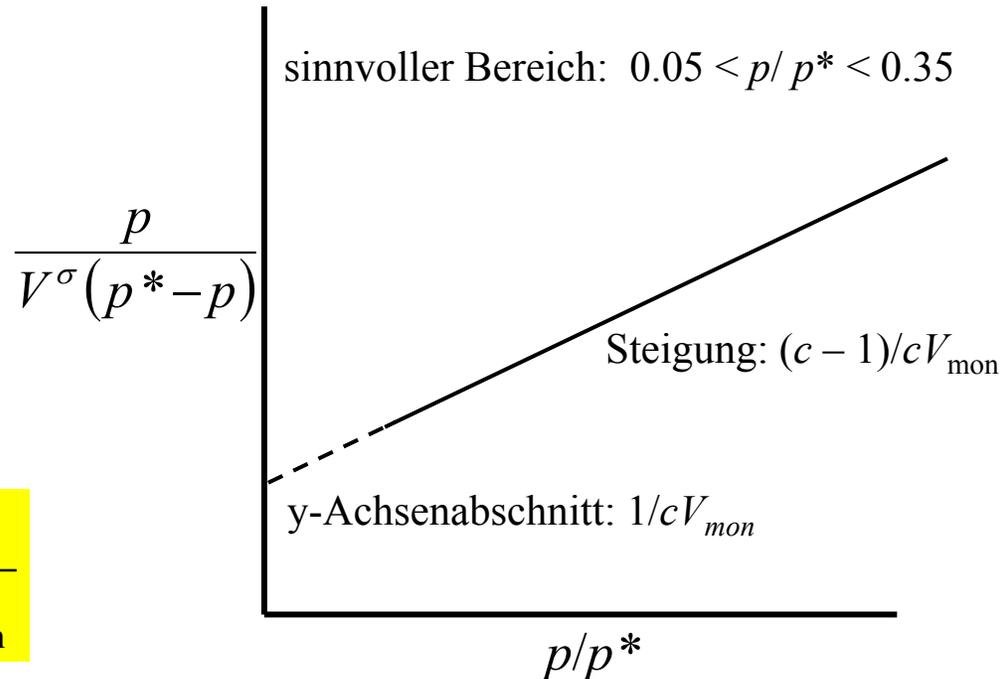


Linearisierte Form der BET-Adsorptionsisotherme



Linearisierte Form der BET-Gleichung:

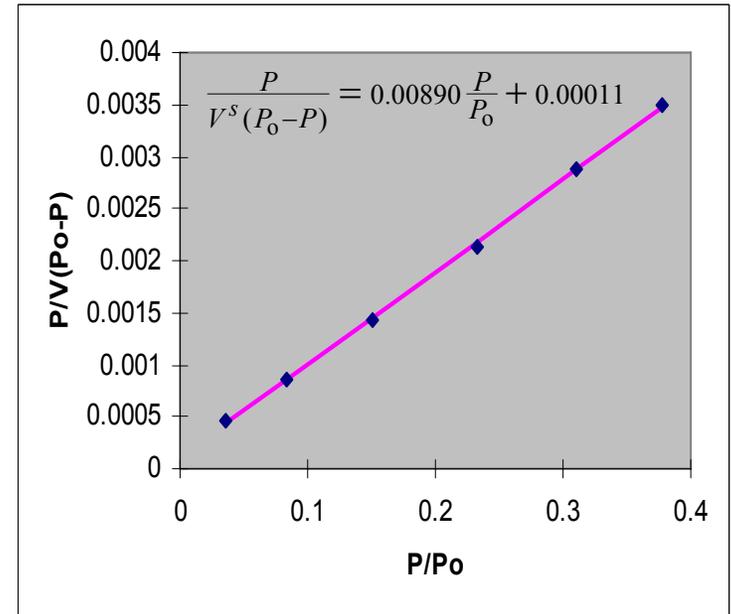
$$\frac{p}{V^\sigma (p^* - p)} = \frac{p}{p^*} \frac{(c-1)}{cV_{\text{mon}}} + \frac{1}{cV_{\text{mon}}}$$





Beispiel: Stickstoff (N₂) auf Quarz

p in kPa	V^σ in cm ³ /g	p/p^*	$p/[V^\sigma(p^*-p)]$
3,7	82	0,036	0,00046
8,5	106	0,084	0,00086
15,2	124	0,150	0,00142
23,6	142	0,233	0,00214
31,5	157	0,311	0,00287
38,2	173	0,377	0,00345



Steigung: $m = (c - 1)/cV_{\text{mon}}$
y-Achsenabs.: $y_0 = 1/cV_{\text{mpn}}$

$$\Rightarrow V_{\text{mon}} = 1/(m + y_0)$$
$$V_{\text{mon}} = \mathbf{111 \text{ cm}^3/\text{g}}$$

$$\Rightarrow c = 1 + m/y_0$$
$$c = \mathbf{81,9} \text{ (dimensionslos)}$$

Bestimmung der *BET surface area*
mit $\sigma(\text{N}_2) = 16,4 \text{ \AA}^2$:

$$A = n N_a \sigma$$
$$= (V_{\text{mon}}/22400 \text{ g}^{-1})(6,02 \times 10^{23})(16,4 \times 10^{-20} \text{ m}^2)$$
$$= 489 \text{ m}^2/\text{g}$$