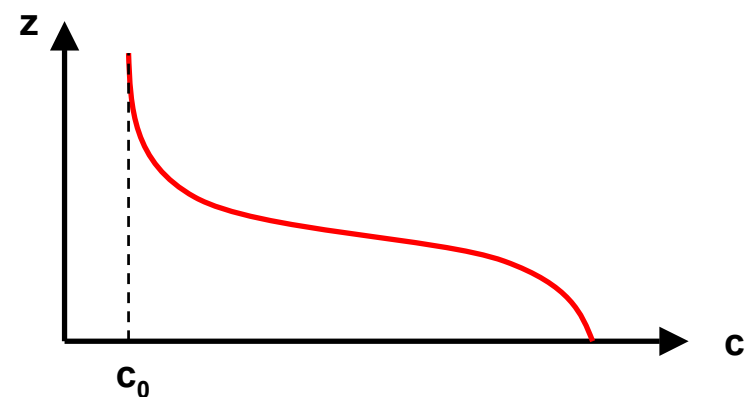
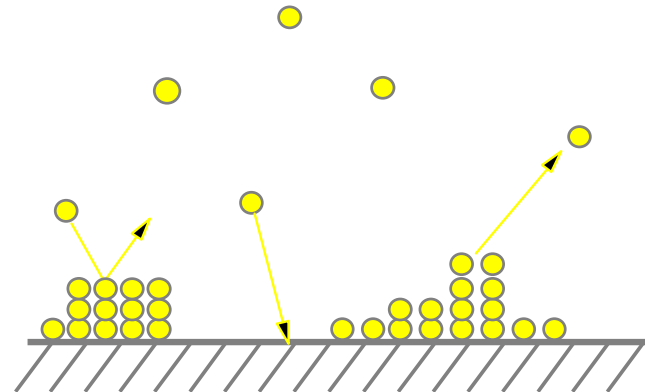
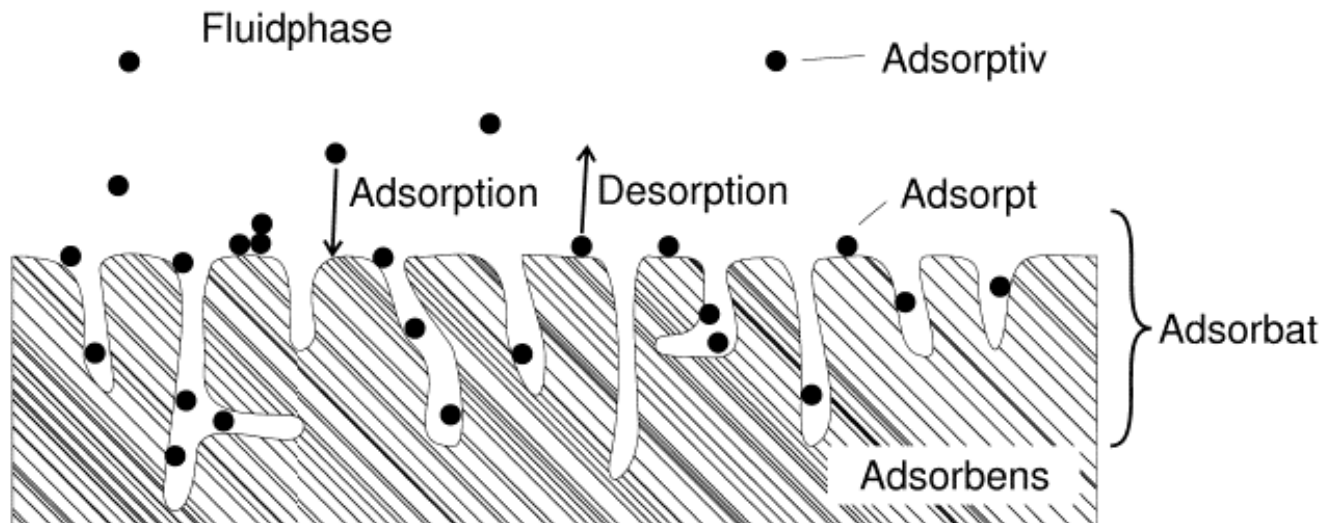
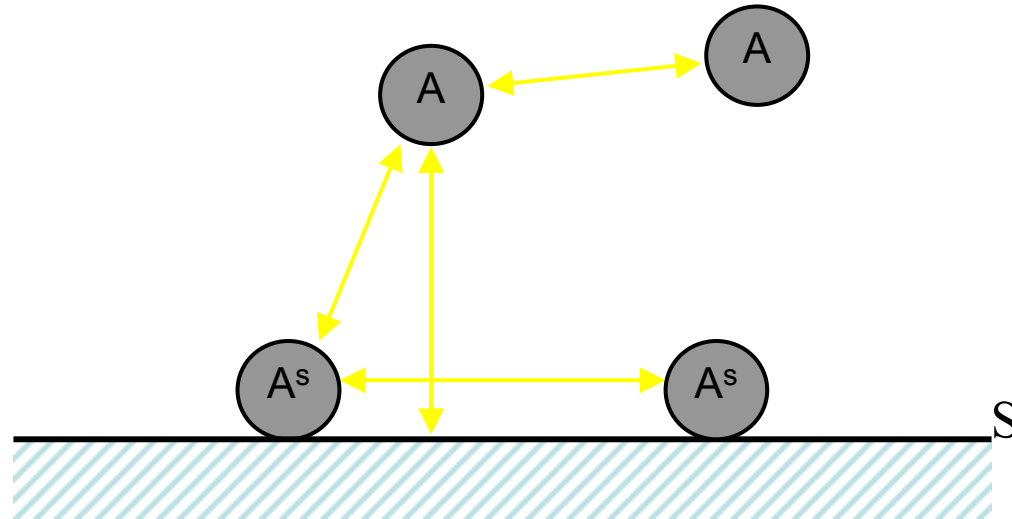


- Anreicherung eines Stoffes findet im wesentlichen nur an der Festkörperoberfläche statt. Die Lage der Grenzfläche ist damit sehr genau bestimmt.
- Nicht nur die Größe der für die Adsorption zur Verfügung stehenden Oberfläche, sondern gleichfalls deren Gestalt und Oberflächenstruktur ist entscheidend.
- Chemische und physikalische 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.

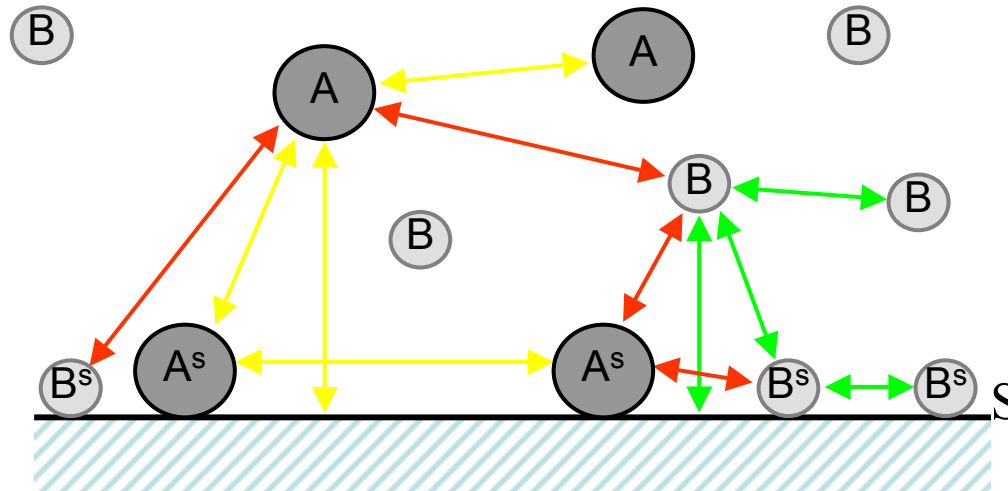


**Adsorbentien/Adsorptionsmittel** - sind in der Regel poröse Materialien (meist in Form von Partikeln), die aufgrund ihrer großen Oberfläche und durch physikalische Kräfte andere Moleküle aus der fluiden Phase an sich binden.





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

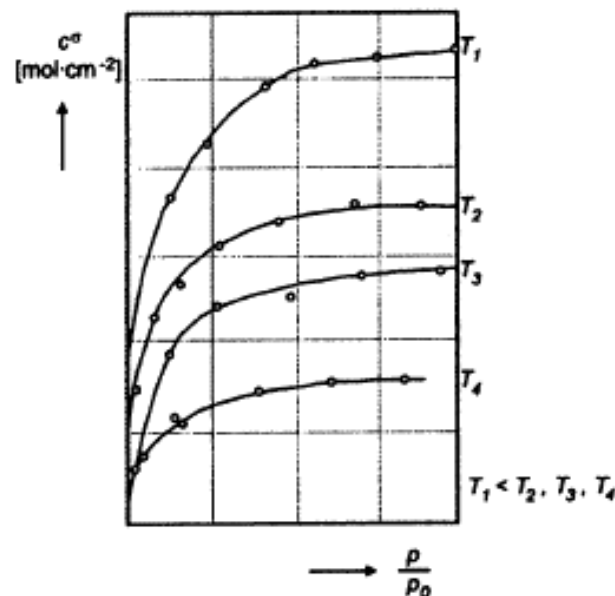
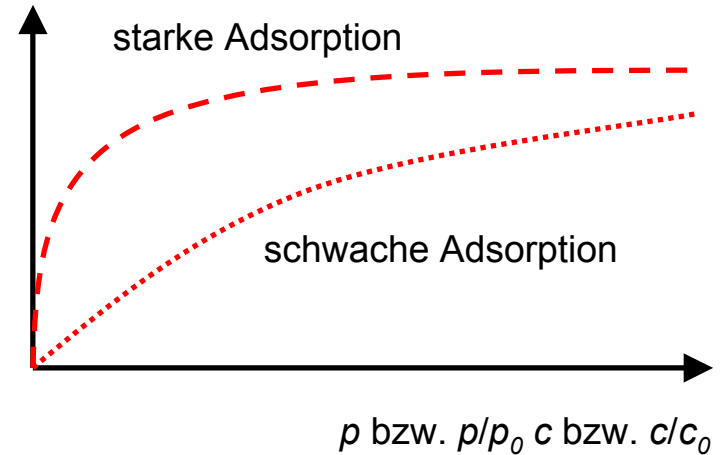


- |                                   |                                   |                                    |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1. A—S                            | 5. B—S                            | 9.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

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

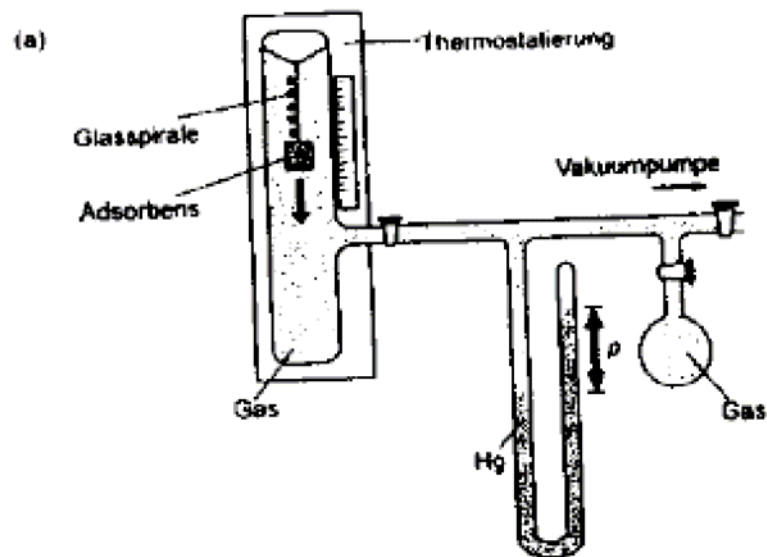
$$n_a = n_a(T, p, c)$$

Bedeckungsgrad  $\Theta$   
Menge des Adsorbats  
in mol/cm<sup>2</sup> bzw. g/cm<sup>2</sup>

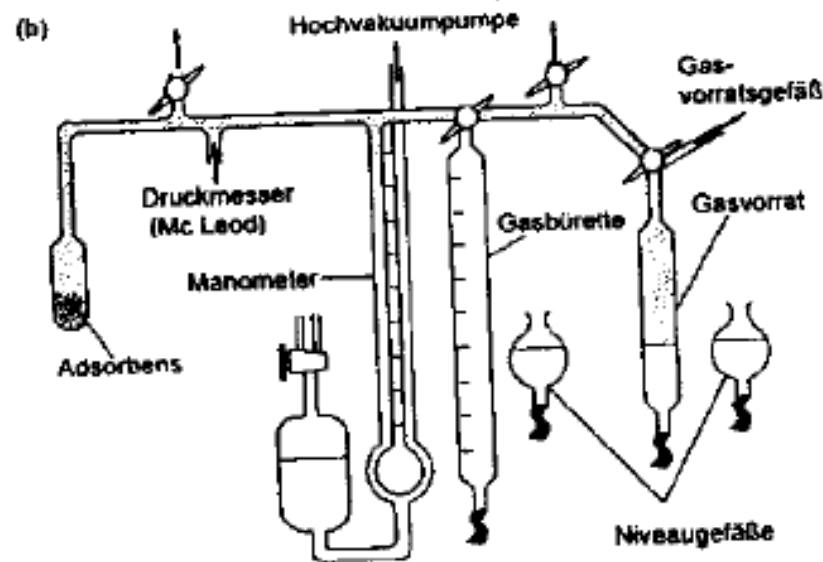


Prinzipieller Verlauf der Adsorptions-isotherme für CO an Glas bei verschiedenen Temperaturen und monomolekularer Bedeckung

Gravimetrische  
Bestimmung

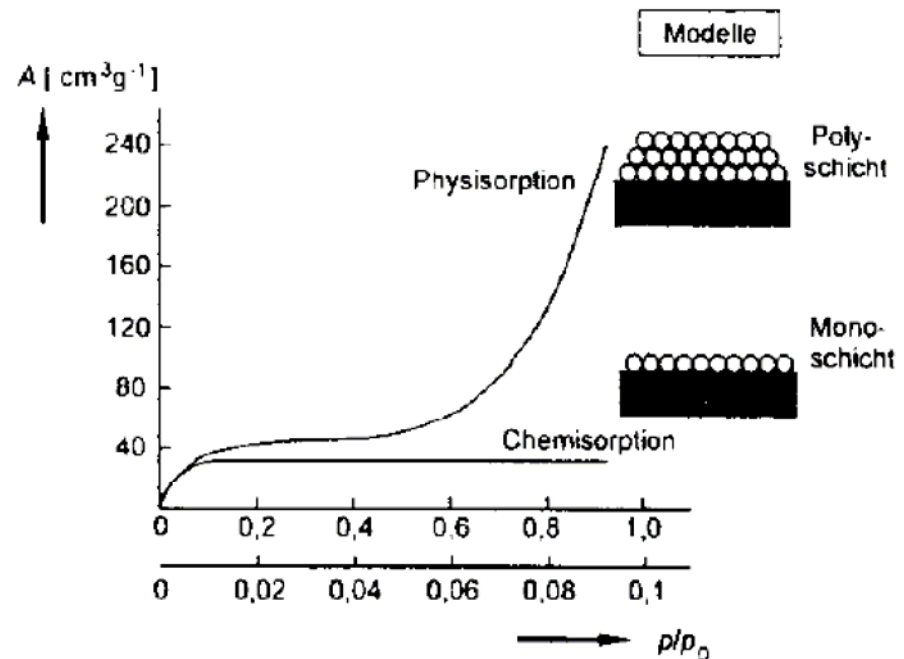
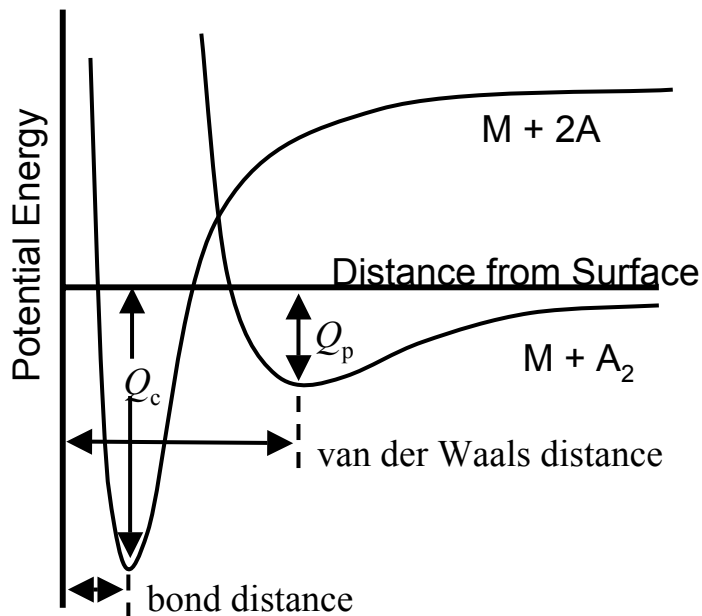


Volumetrische  
Bestimmung



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.

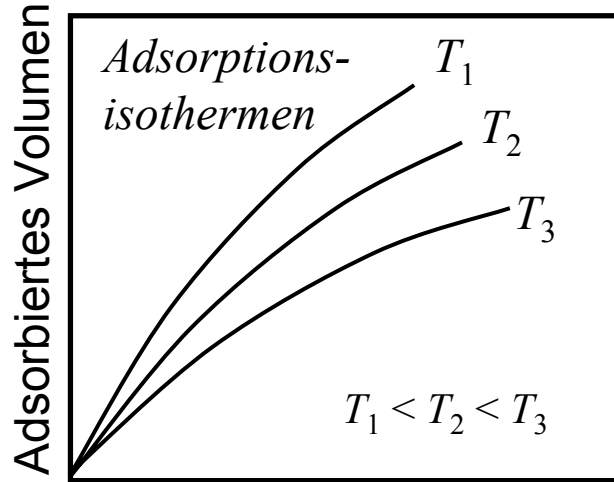
Bei der **Chemisorption** wird die chemische Struktur des Adsorbats und/oder des Adsorbens durch spezifische Bindungskräfte verändert (Adsorptionsenergien 40 - 400 kJ/mol). Häufig muss zunächst eine Aktivierungsenergie überwunden werden. Nach der Absättigung tritt keine weitere Adsorption auf.



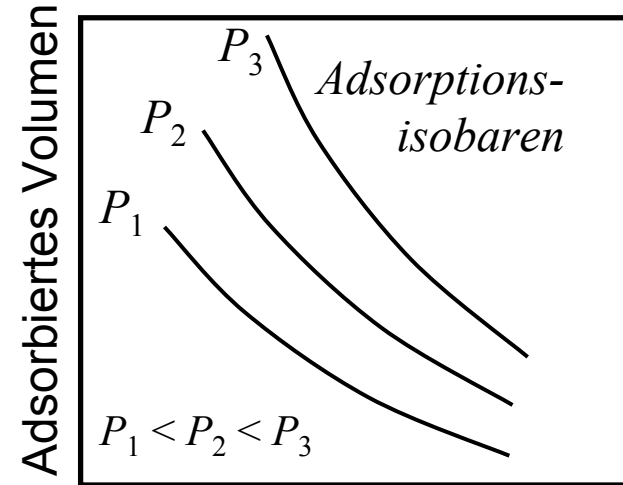
*Die Unterscheidung in physikalische und chemische Adsorption ist zweckmäßig aber nicht immer möglich!!!*



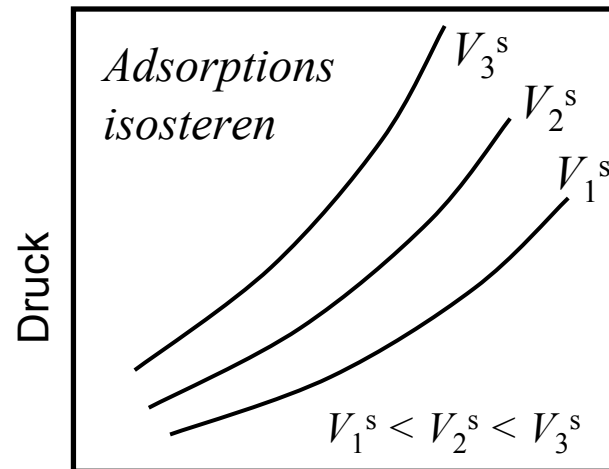
# Darstellung der Adsorption



Druck



Temperatur



Temperatur

mit  $V_i^s =$  Oberflächenbedeckung  $i$



(Chem.) Adsorption  
unter Bildung einer  
Monoschicht

Bildung von  
Polyschichten  
(phys. Adsorption)

Adsorption

Typ I

Typ II

Typ III

Langmuir-  
Adsorptionsisotherme

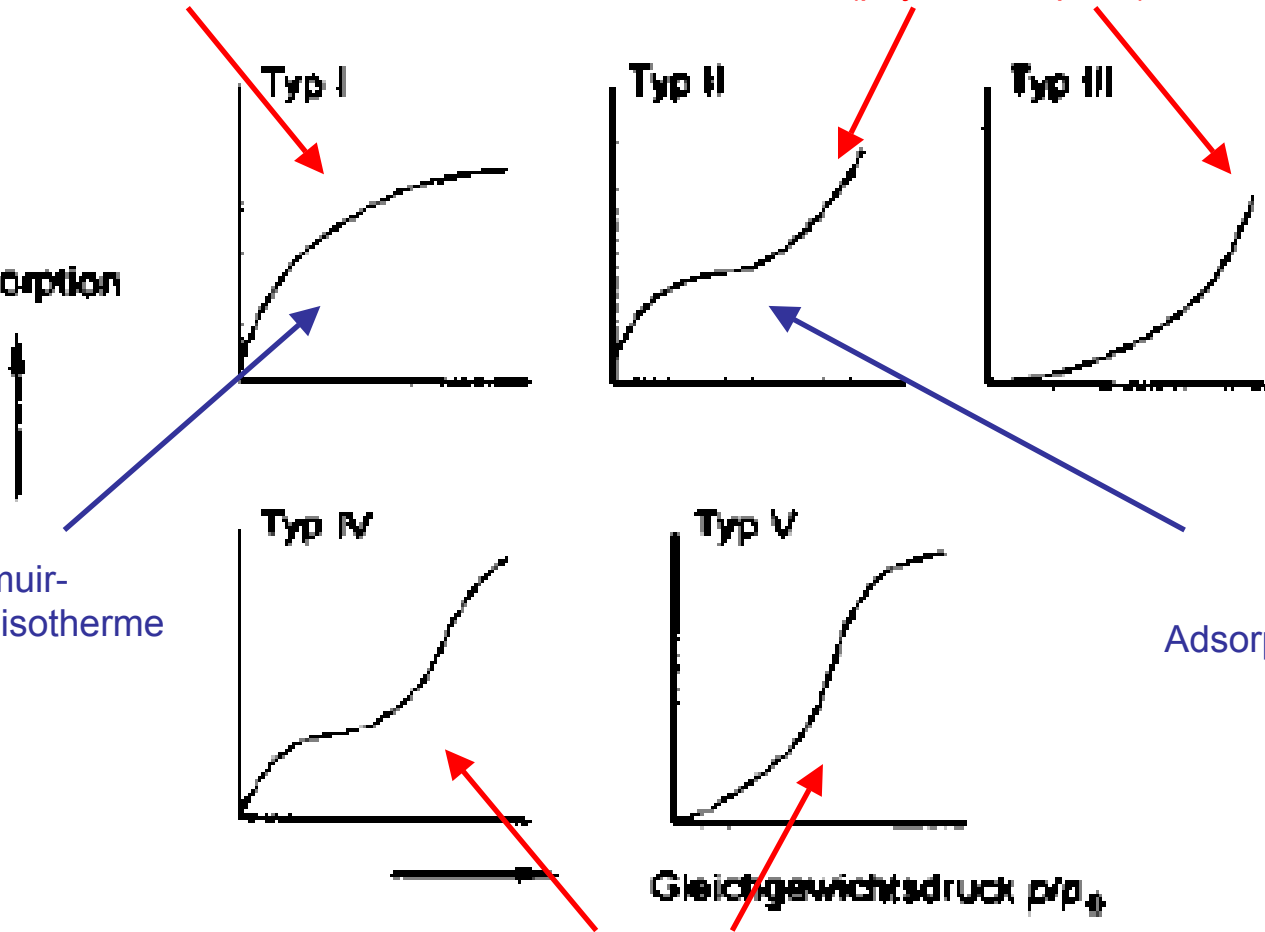
Typ IV

Typ V

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 ( $\sigma$ ) 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  $v^\sigma$ ,  $V^g$  und Entropie  $s^\sigma$ ,  $S^g$ .

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



# Thermodynamik der Adsorption an Festkörpern

Grenzflächenchemie  
SS 2006  
Dr. R. Tuckermann

Unter Vernachlässigung von  $v^\sigma$  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  $h^\sigma - Ts^\sigma = H^g - TS^g$

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

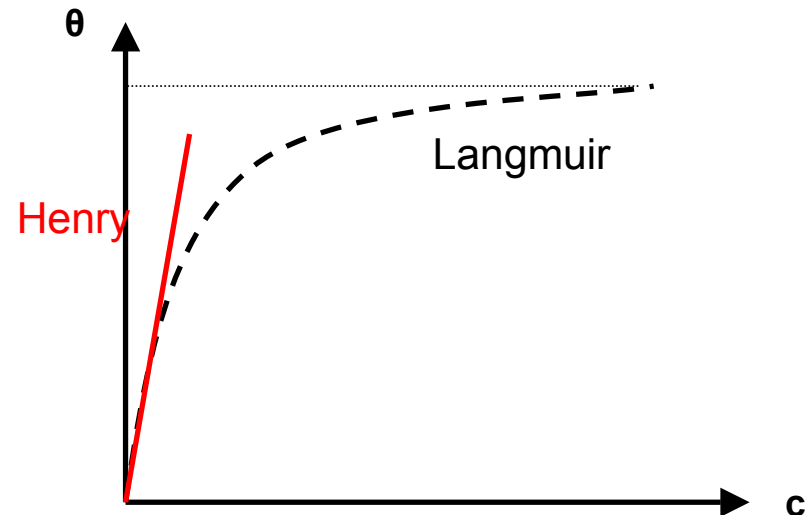
Diese Gleichung ist analog zur Clausius-Clapeyron-Gleichung, die das thermische Gleichgewicht eines Zweiphasensystems beschreibt. Der Ausdruck  $\Delta H_\theta = h^\sigma - H^g$  wird als partielle molare AdsorptionSENTHALPIE bezeichnet und ist vom Bedeckungsgrad  $\theta$  (bzw. Grenzflächenkonzentration)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



# Adsorptionsisotherme nach Henry

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

$$\theta = bc$$

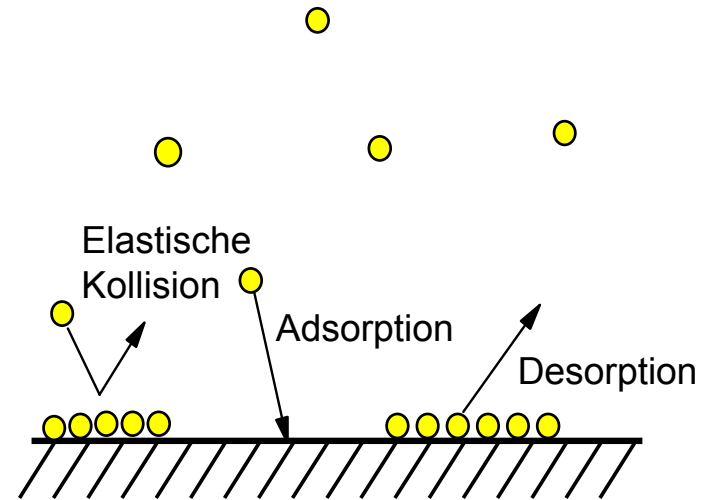




- Sie wurde 1854 von Boedeker vorgeschlagen, 1906 von Freundlich abgeleitet.
- Sie beschreibt die Adsorption von Gasen und Dämpfen auf Festkörperoberflächen.
- Der Festkörper besteht aus einer energetisch **heterogener Oberfläche** (aktive Zentren).
- Es herrscht eine monomolekulare Bedeckung an der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

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

- homogene Festkörperoberfläche
- Wechselwirkung nur zwischen Adsorbtiv 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  $\theta = V^\sigma / V_{\text{mon}} \leq 1$

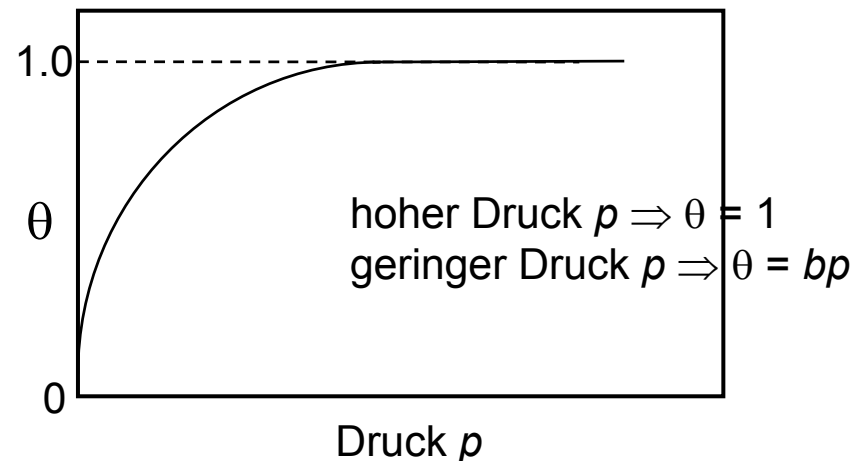
Im Gleichgewicht, d. h.  $N_{\text{ads}} = N_{\text{des}}$ :

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

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

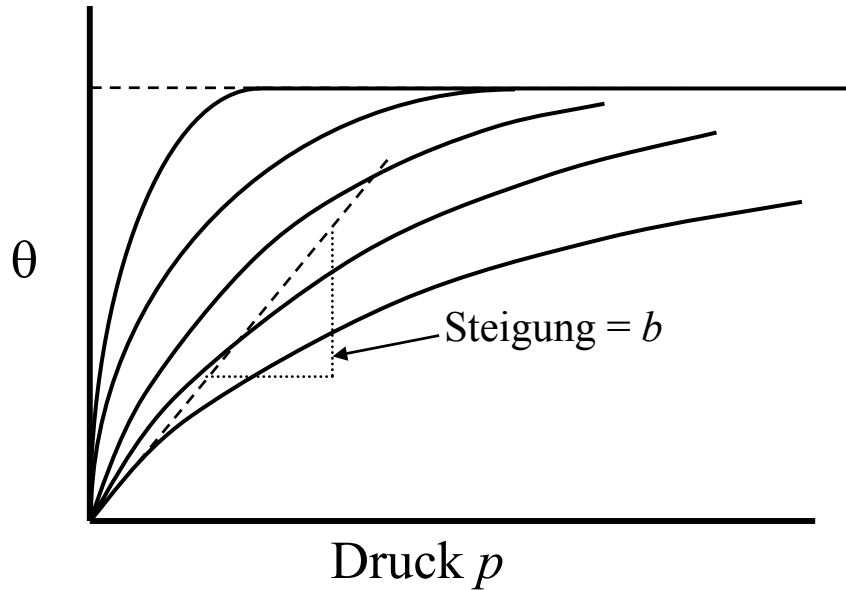
mit  $b = \frac{k_a}{k_d}$

**Langmuirsche Adsorptionisotherme**





# Adsorptionsisotherme nach Langmuir



Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisotherme

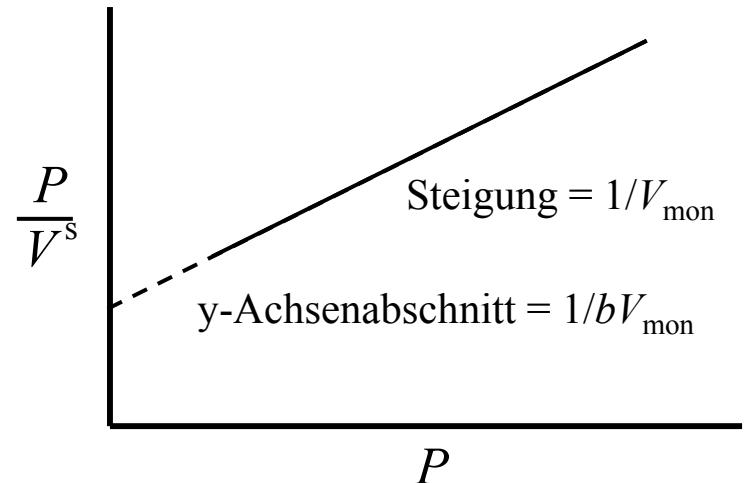
$$b = \frac{k_a}{k_d} = b_0 e^{Q/RT}$$

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

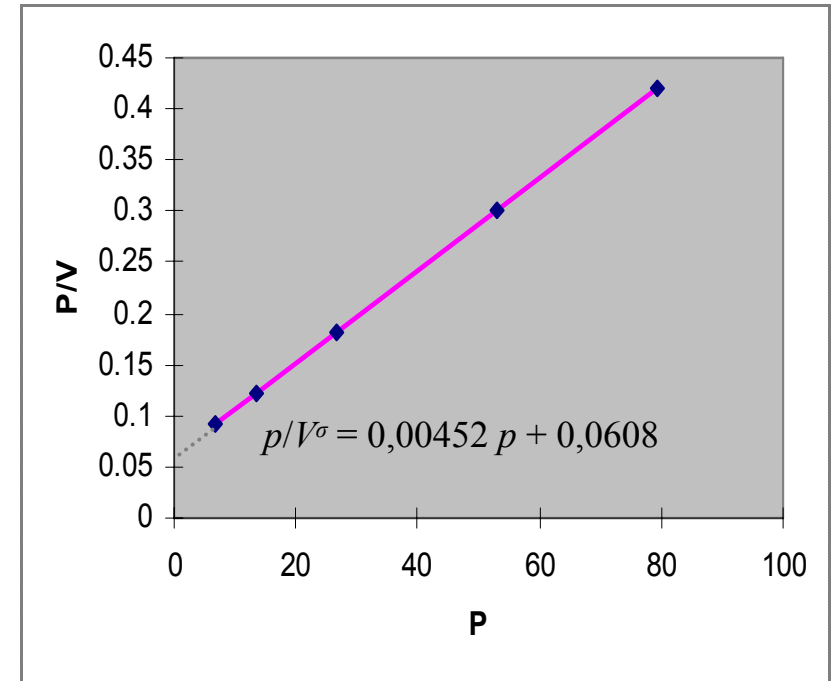
$$\frac{p}{V^\sigma} = \frac{p}{V_{\text{mon}}} + \frac{1}{bV_{\text{mon}}}$$





# Beispiel: Ammoniak (NH<sub>3</sub>) auf Aktivkohle bei 0°C

$p$ in kPa	$V^\sigma$ in cm <sup>3</sup> /g	$p/V^\sigma$
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



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

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

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

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



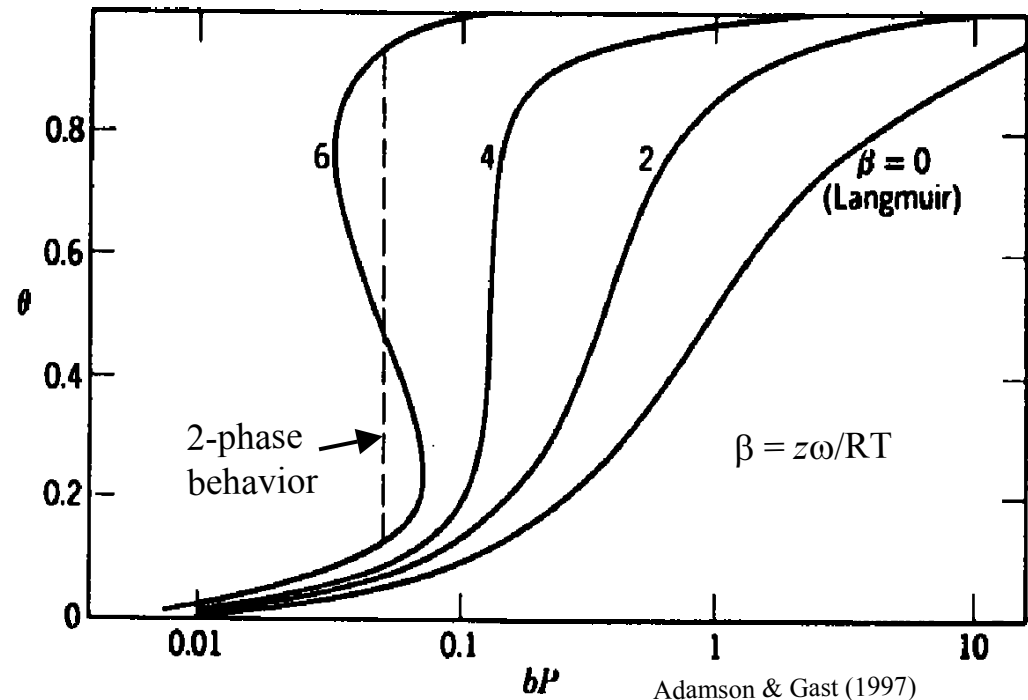


# Modifizierte Langmuirsche Adsorptionsisotherme

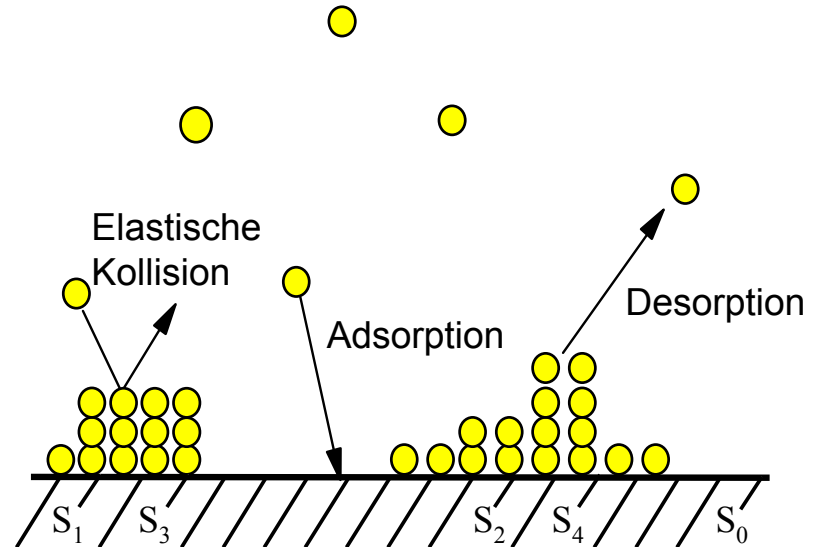
Bei Berücksichtigung der (lateralen) Wechselwirkung der Moleküle/Atome in der Adsorptionsschicht wird die Adsorptionsenergie  $Q$  durch einen Ausdruck ergänzt, der von der Anzahl der Nachbaratome  $z$  abhängt:

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

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



- 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 ( $n \geq 2$ ):

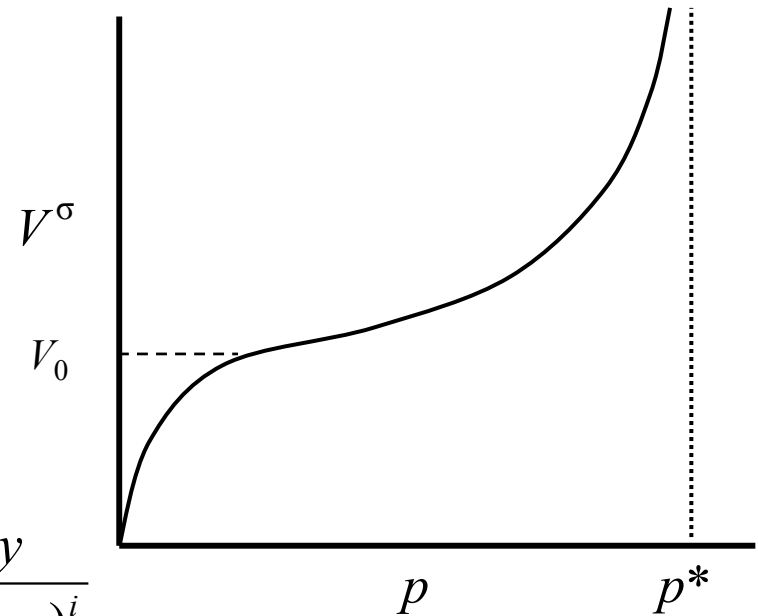
$$k'_a p N_{n-1} = k'_d N_n$$

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

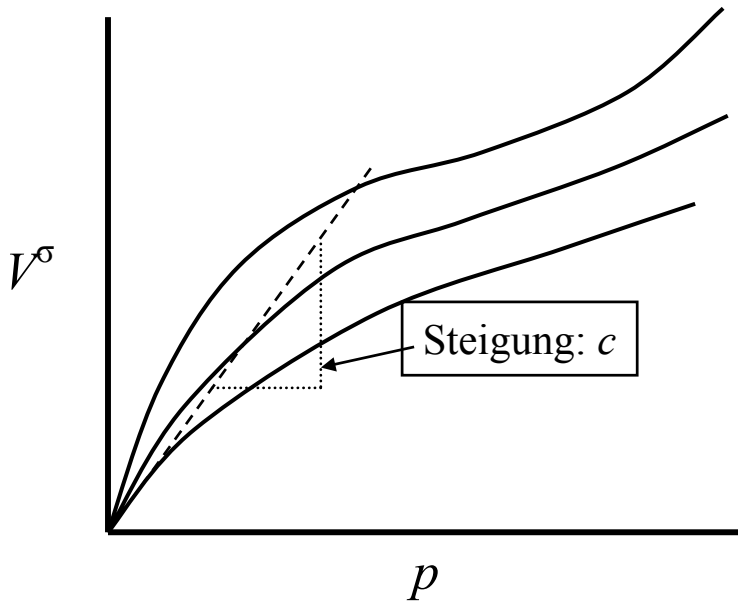


$$\frac{V^\sigma}{V_{\text{mon}}} = \frac{\sum_{i=0}^m i N_i}{\sum_{i=0}^m N_i} \Rightarrow \theta = \frac{p c x}{(1-x p)(1-x p + c x p)} = \frac{z c}{(1-z)(1-z + z c)}$$

$$z = p / p^*$$

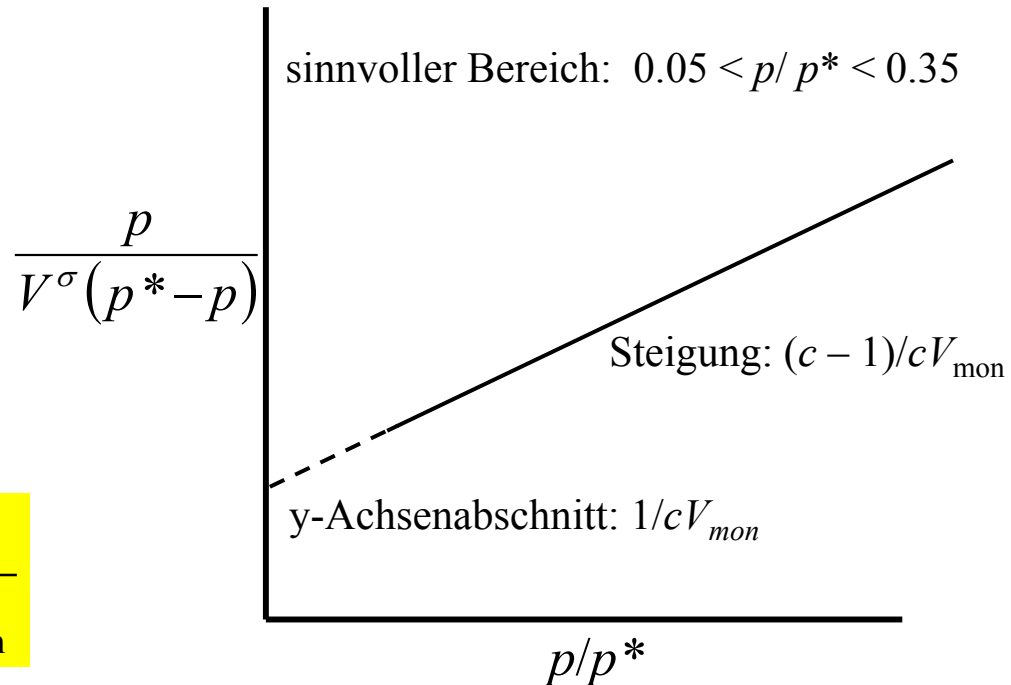


# Linearisierte Form der BET-Adsorptionsisotherme



Linearisierte Form der BET-Gleichung:

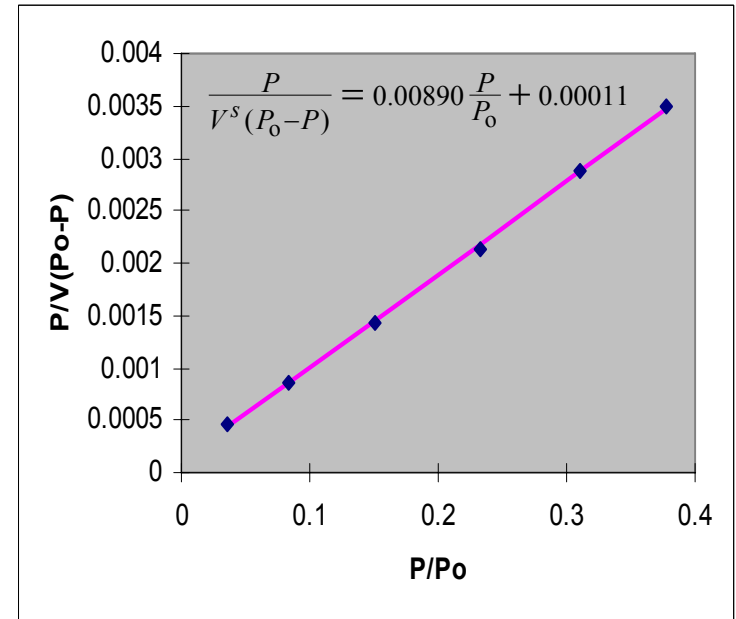
$$\frac{p}{V^\sigma (p^* - p)} = \frac{p}{p^*} \frac{(c-1)}{cV_{\text{mon}}} + \frac{1}{cV_{\text{mon}}}$$





# Beispiel: Stickstoff (N<sub>2</sub>) auf Quarz

$p$ in kPa	$V^\sigma$ in cm <sup>3</sup> /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  $\sigma(\text{N}_2) = 16,4 \text{ \AA}^2$ :

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