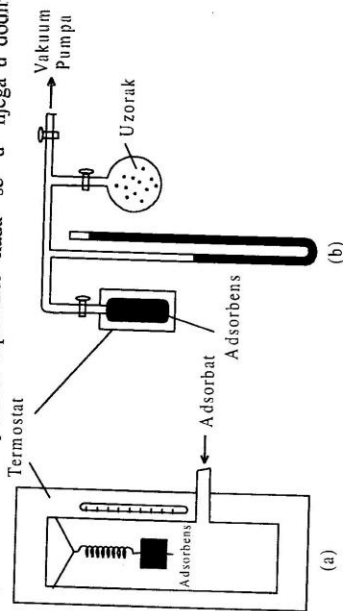


Kao što je već rečeno, faza se definiše kao homogeni deo sistema odvojen graničnim površinama od ostalog dela sistema. Pri tome, imajući u vidu ovu definiciju, mi ne uzimamo u obzir posebne osobine na površini bilo koje čvrste ili tečne faze, jer se osobine materije u ovoj prelaznoj oblasti moraju razlikovati od onih u masi faze. Tako u graničnoj oblasti između dve faze sastav sistema nije isti kao u ostalom delu sistema zbog površinskih pojava koje se javljaju na dodirnoj površini između faza. Stoga na granici između faza postoji granično područje faza u kome se sastav menja od sastava čiste jedne faze do sastava čiste druge faze. Debljina ovog graničnog područja je veoma mala i iznosi svega nekoliko molekularnih prečnika tako da se može zanemariti u odnosu na ukupnu površinu prelazne oblasti. Stoga kažemo da ova oblast ima površinu, a nema debljinu odnosno zapreminu.

Poznato je da se površina tečnosti nalazi u stanju napona ili nezasićenosti, kao i čvrsta površina koja ima nezasićeno polje sile tako da će postojati težnja obe površine (na kojima posmatramo pojave na granici faza) da smanje svoju slobodnu energiju i kao posledica te težnje dolazi do adsorpcije. Adsorpcija je pojava da se na površini faze povećava ili smanjuje (negativna adsorpcija ili desorpcija) koncentracija pojedinih komponentata pri čemu dolazi do smanjivanja slobodne energije granične površine. U slučaju da se posmatra adsorpcija gasova na čvrstim površinama onda dolazi samo do nagomilavanja supstancije na granici faza. Supstancija koja se adsorbuje naziva se *adsorbatom* dok se supstancija na kojoj se adsorpcija vrši naziva *adsorbensom* ili substratom. Proces adsorpcije je praćen i apsorpcijom supstancije tj. više ili manje ravnomernim prodiranjem supstancije u glavnu fazu pri čemu nema povećanja otdn. smanjenja koncentracije samo u graničnom području faza. Da bi se ova dva procesa razlikovala, za adsorpciju se koristi i termin sorpcije.

Adsorpcija se kvantitativno može izraziti preko dve veličine: zaposednutosti površine,  $\theta$  i brzine adsorpcije,  $v_{ad}$ . Zaposednutost površine se definiše kao odnos između broja zaposednutih adsorpcionih mesta i broja raspoloživih adsorpcionih mesta tako da je udeo zaposednutosti adsorpcionih mesta predstavljen brojem između 0 i 1. Kod monomolekulske adsorpcije ova veličina se može izraziti na različite načine. Pre svega može se izraziti brojem

molova adsorbensa po jedinici mase ili jedinici površine adsorbata,  $n_{ad}$ , odnosno zapreminu adsorbata koji je adsorbovan,  $V$  i zapreminu adsorbata koji u monomolekulsikom sloju potpuno prekriva površinu,  $V_{\infty}$ ,  $\theta = V/V_{\infty}$ , kao i odnosom mase adsorbiranog gasa  $x$  i mase adsorbensa  $m$ ,  $\theta = x/m$ . Brzina adsorpcije je promena prekrivenosti površine u jedinici vremena,  $v_{ad} = d\theta/dt$ . Očigledno je da su ove veličine međusobno povezane jer se brzina adsorpcije može odrediti iz posmatranja promene zaposednutosti površine sa vremenom, a zaposednutost površine se može odrediti ukoliko se poznaje brzina adsorpcije, integracijom po vremenu. Stoga je potrebno poznavati eksperimentalne tehnike za merenje jedne od njih. Najčešće korišćene metode za određivanje zaposednutosti površine su volumetrijska i gravimetrijska. Kod gravimetrijske metode se mikrovagom direktno meri promena mase adsorbensa do koje dolazi usled adsorpcije gasa (sl. 11.1.a). U volumetrijskoj metodi se određuje smanjenje količine gasa, usled adsorpcije, iz promene pritiska u sudu poznate zapreminu kada se u njega u dodir sa



Sl. 11.1 Aparatura za (a) gravimetrijsko i (b) volumetrijsko ispitivanje adsorpcije

adsorbensom uvede poznata zapremina gasa na poznatom pritisku (sl. 11.1.b). Kod protočnih metoda adsorbens deluje kao pumpa, jer se adsorpcijom uklanjaju čestice iz gasa koji protiče. Eksperimentalno se meri promena brzine protoka gasa na ulazu i izlazu iz sistema, što daje brzinu adsorpcije gasa u bilo kom momentu. Integracijom ove brzine po vremenu može se dobiti zaposednutost površine u bilo kom momentu. Kod metode fleš desorpcije uzorak sa adsorbiranim adsorbatima se zagreva električnim putem naglo i prati promena pritiska u aparaturi poznate zapreminu. Adsorpcija se može meriti i preko promene radioaktivnosti površine adsorbensa kada se koristi izotopski obeležen gas.

Adsorpcija se dešava kako na površini čvrste faze tako i na površini tečne faze iz gasne ili tečne faze.

### 11.1. Adsorpcija na čvrstoj površini

Kao i na površini tečnosti i u čvrstoj površini molekuli, atomi ili joni nemaju zasiceno polje sila na adsorbivnijem čestici iz gasne faze ili rastvora smanjuju svoju površinsku slobodnu energiju procesom adsorpcije.

#### 11.1.1. Vrste adsorpcije: fizička i hemijska adsorpcija

Molekuli se vezuju za površinu na dva načina zavisno od prirode veze između adsorbensa i adsorbata. U slučaju fizičke adsorpcije ili fizisorpcije to su Van der Valsove sile (disperzione ili dipolne) koje su dugog dometa, ali slabe (zastupljene i kod kondenzacije), tako da je energija koja se oslobađa pri adsorpciji reda veličine entalpije kondenzacije. Bez obzira na tip adsorpcije, svaki ovakav proces praćen je oslobađanjem energije, tako da je toplota adsorpcije,  $\Delta H_{ads}$ , negativna (znak se obično izostavlja). Ovo je posledica smanjenja entropije pri adsorpciji gasa jer gas iz neuređenijeg, slobodnog stanja prelazi u uređenije stanje kada je vezan za površinu. Pošto je svaki spontan proces praćen porastom ukupne entropije, to ako entropija sistema opada zbog adsorpcije, entropija okoline mora da raste iako da je ukupna promena entropije sistema u celini, koji uključuje i okolinu, pozitivna. Da bi entropija okoline rastle, energija mora biti oslobodena u okolini. Ovu energiju adsorpcije (integralna ili diferencijalna) prenosi se na vibracione stepene slobode rešetke i gubi se kao toplota. Meri se preko promene temperature u specijalnim kalorimetrima, a molama entalpija adsorpcije se izračunava. Kod fizisorpcije molama entalpija adsorpcije je reda veličine entalpije isparavanja obično manja od 25 kJ/mol (po apsolutnoj vrednosti). Ovako mala promena entalpije nedovoljna je da dovede do raskidanja veze u molekulu tako da identitet adsorbiranih molekula ostaje isti s tim što veze u molekulima mogu biti istegnute ili uvrnute zbog prisustva površine.

Kako su kohezivne Van der Valsove sile dugog dometa to one mogu dovesti do formiranja višeslojne adsorpcije, a toplota ove adsorpcije je stoga zavisna od prirode adsorbata, a ne i adsorbensa. Fizisorbovani molekuli vibriraju u svojoj plitkoj potencijalnoj jami i pošto je energija veze mala, oni se mogu i otkinuti od površine. Stoga su molekuli vezani za površinu izvesno kratko vreme iako da se može očekivati da brzina napuštanja površine sledi jednačinu Arenijusovog tipa, a koeficijent brzine desorpcije  $k_{des}$  je dat kao:

$$k_{des} = A \exp(-U_{ad} / RT). \quad (11.1)$$

Recipročna vrednost ovog koeficijenta može da se identifikuje sa srednjim vremenom života molekula na površini,  $\tau$  kao:

$$\frac{1}{k_{des}} = \tau = \tau_0 \exp(U_{ad} / RT). \quad (11.2)$$

Ako se pretpostavi da je prosečna energija koju molekul mora uzeti od rešetke da bi se desorbovao,  $U_{ad} \approx 25$  kJ/mol, a da predeksponencijalni član  $A$  odgovara vrednosti vibracione frekvencije slabe veze između molekula adsorbata i površine, a koja je reda  $10^{12}$  s<sup>-1</sup>, tada se iz gornjeg izraza dobija da je srednje vreme života molekula na površini reda  $10^{-8}$  s na sobnoj temperaturi, a za temperature ispod 100 K ovo vreme iznosi oko 1 s.

U slučaju hemijske adsorpcije ili hemisorpcije molekuli se vezuju za površinu hemijskom, kovalentnom vezom i zauzimaju mesta koja povećavaju njihov koordinacioni broj sa substratom. Energija vezivanja je mnogo veća nego kod fizičke adsorpcije i tipične vrednosti su reda 200 kJ/mol. Ova adsorpcija može se smatrati kao formiranje određene vrste površinskih jedinjenja. Pri niskim temperaturama retko je reverzibilna. Uopšte površinu treba zagrevati do visokih temperatura i vršiti ispuštanje do niskih pritisaka da bi se desorbovao hemisorbovani gas. Ponekad je desorbivani gas različit od onog adsorbiranog kao npr. kod adsorbiranja kiseonika na uglju na 150 K, gde je desorbivani gas ugljenmonoksid i ugljendioksid. Vodonič koji se npr. pri adsorbiranju na površini nikla adsorbuje kao Ni-H, desorbuje se kao vodonik. Hemisorpcija je završena kada je čitava površina prekrivena adsorbiranim molekulima tj. kada je formiran monosloj, jer su sile između adsorbensa i adsorbata jake, ali kratkog dometa. Ponekad se fizisorbovani sloj može javiti preko hemisorbovanog. Iako je moguće da se fizisorpcija javi u jednoj oblasti temperatura, a hemisorpcija u drugoj. Tako se azot fizisorbuje na gvožđu na 78 K, a hemisorbuje formiranjem površinskog gvožđe-nitrida na 800 K. Zbog univerzalne prirode Van der Valsovih sila, fizisorpcija je mnogo češća od hemisorpcije.

Kao što je već pomenuto, toplota adsorpcije bilo fizičke, bilo hemijske najčešće je negativna jer molekuli pri adsorpciji gube translaciono stepene slobode, sistem prelazi u uređenije stanje i entropija mu se smanjuje. Ali u nekim slučajevima hemisorpcije, adsorbat pri adsorpciji disosuje i ima veću translacionu pokretljivost kada je adsorbiran čime mu se entropija povećava i proces je spontan iako je slabo endoterman, kao kod adsorpcije vodonika na staklu kada je ukupna promena entropije pozitivna i entropijski član je veći od entalpijskog u Gibbs-Helmholcvoj jednačini. Stoga je ova hemisorpcija spontana iako je entalpija adsorpcije pozitivna.

Hemisorpcija mnogih gasova na čistim metalnim površinama ne zahteva određenu energiju aktivacije i tada se proces adsorpcije odigrava veoma brzo. Hemisorpcija se nekada javlja samo pri visokim temperaturama kao u slučaju adsorpcije vodonika na niklu, bakru ili cink-oksidu. U ovom slučaju molekulima adsorbata treba dovesti određenu minimalnu količinu energije tzv. energiju aktivacije da bi do adsorpcije došlo. Kaže se da tada dolazi do aktivirane adsorpcije koja je znatno sporija od neaktivirane. Pri

aktiviranoj adsorpciji npr. vodonika na niklu, molekuli disosuju na atome. Postojanje atoma i radikala na površini adsorbensa pri hemisorpciji jedan je od razloga katalitičke aktivnosti površina. Za razliku od adsorpcije, suprotni proces desorpcije hemisorbovanih molekula je uvek aktivirani proces jer je potrebno dovesti energiju da bi se molekuli digli sa dna potencijalne jame u hemisorbovanom stanju do energije slobodnih molekula. Ako se uzme da je kod hemisorpcije prosečna energija desorpcije  $U_{ad} \approx 100$  kJ/mol, a da je  $\tau_0 \approx 10^{-14}$  s, tada se dobija da je srednje vreme života hemisorbovanih molekula na površini oko  $3 \cdot 10^3$  s na sobnoj temperaturi dok ova vrednost porastom temperature za 100 stepeni opada na samo 1 s.

Ranije je tip adsorpcije određivan prema veličini toplote adsorpcije ili prema brzini adsorpcije. Fizisorpcija je obično brz, a hemisorpcija spor proces. Međutim hemisorpcija može biti brz proces ako je neaktivirana ili ako je energija aktivacije mala, ali je spora za velike vrednosti energije aktivacije. Fizisorpcija može biti sporija ako je adsorbens veoma porozan.

Postoje mnoge osetljive metode za ispitivanje površina pa time i praćenja adsorpcije. Ove metode služe i za određivanje stanja adsorbovanih molekula kao i prirode njihovih veza sa površinom čime se najpouzdanije utvrđuje o kom tipu adsorpcije je reč. Tako je metoda difrakcije elektrona niskih energija (LEED, od engleskog – *low energy electron diffraction*) pogodna za ispitivanje površinskih slojeva. Elektroni energije između 10 i 250 eV se koriste za ispitivanje površina jer imaju mali srednji slobodni put i prodiru do dubine od 1 do 4 atomska sloja (0,5–2,0 nm). Fotoelektronskom spektroskopijom se može utvrditi tip veze pri adsorpciji. Tako npr. bitna razlika u fotoelektronskom spektru slobodnog i adsorbovanog benzena na površini paladijuma je u energijama  $\pi$ -orbitala, što ukazuje da su molekuli benzena pri adsorpciji paralelni sa površinom i vezani  $\pi$ -vezama za nju. Piridin je međutim orijentisan normalno na površinu i vezan  $\sigma$ -vezom. Vibracione metode se koriste za utvrđivanje prirode adsorbovanih vrsta i posebno kod utvrđivanja da li pri adsorpciji dolazi do disocijacije ili ne. Posebno se koriste infracrvena (IC) i Ramanska spektroskopija unapredene korišćenjem Furijeove transformacije i lasera. Veoma osetljiva metoda koja se koristi za istu svrhu je spektroskopija gubitka energije elektrona (EELS, od engleskog – *electron energy-loss spectroscopy*) gde se prati gubitak energije elektronskog snopa koji je reflektovan sa površine. Koriste se i Ožeova spektroskopija, razne vrste mikroskopskih metoda i metoda molekulskih snopova.

Najvažnije karakteristike fizičke i hemijske adsorpcije uporedno su date u tablici 11.1.

Frojdlih je našao vezu između odnosa adsorbovane mase gasa  $x_a$  i mase adsorbensa  $m$  i ravnotežnog pritiska gasa  $P$ :

$$\frac{x_a}{m} = kP^{1/n} \quad (11.8)$$

gde su  $k$  i  $n$  ( $n > 1$ ) empirijske konstante koje zavise od temperature i prirode adsorbensa i adsorbata. Logaritamski oblik gornje jednačine:

$$\log \frac{x_a}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log P \quad (11.9)$$

predstavlja jednačinu prave koja omogućava nalaženje konstanti  $k$  i  $n$ . Ako se  $\log(x_a/m)$  prikaže u funkciji  $\log P$ , kao na sl. 11.3, tada nagib dobijene prave daje vrednost  $1/n$ , a presek prave sa ordinatnom osom daje vrednost  $\log k$ . Odstupanja eksperimentalnih rezultata od pravolinijske zavisnosti javljaju se pri višim pritiscima ukazujući na ograničenu primenljivost gornje jednačine.

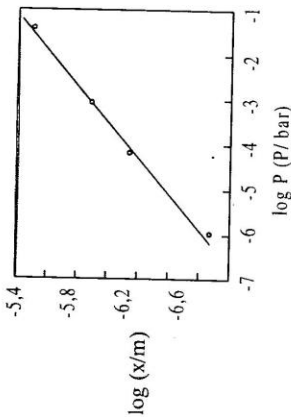
Frojdlihova izoterma opisuje i adsorpciju rastvorene supstancije na čvrstom adsorbensu iz rastvora:

$$\frac{x_a}{m} = kC^{1/n} \quad (11.10)$$

gde je  $C$  ravnotežna koncentracija rastvorene supstancije, a  $k$  i  $n$  takođe empirijske konstante zavisne od temperature i prirode adsorbensa i adsorbata.

Mnogo bolju adsorpcionu izotermu izveo je Langmir (posmatrajući hemisorpciju kiseonika na volframu), polazeći od molekulske kinetike razmatranja

modela zasnovanog na sledećim pretpostavkama: a) adsorbat je u idealnom gasnom stanju; b) čvrsta površina je uniformna sa konstantnim brojem ekvivalentnih



SI. 11.3 Frojndljiva adsorpciona izoterma vodonika na volframu na 400 °C

adsorpcionih mesta, pri čemu svako mesto može vezati samo jedan molekul koji ostaje na mestu u koji je udario; c) kao rezultat adsorpcije, formira se sloj debljine jednog molekula (monosloj) tako da model odgovara tipu hemijske adsorpcije; d) između molekula adsorbovanih na različitim mestima nema interakcije i verovatnoća da se molekul veže za slobodno mesto ili ga napusti, ne zavisi od zauzetosti ostalih mesta; e) pošto su mesta ekvivalentna, to je i toplota adsorpcije konstantna, ista za sva mesta i nezavisna od broja zaposnednutih mesta.

Adsorpcija se sastoji iz dva istovremena, suprotna procesa: kondenzacije molekula iz gasovite faze na čvrstu površinu i isparavanja molekula sa površine ponovo u gasovitu fazu. Na početku adsorpcije su sva adsorpciona mesta slobodna, tako da svaki molekul pri sudaru sa površinom biva vezan za nju tj. kondenzuje se na njoj i brzina kondenzacije je tada najveća. Sa nastavljanjem adsorpcije broj slobodnih adsorpcionih mesta opada i molekul biva adsorbovan samo pri sudaru sa delom nezaposnednute površine. Stoga početna maksimalna brzina kondenzacije opada sa vremenom. S druge strane, adsorbovani molekuli usled termalnog kretanja mogu dobiti dovoljno energije da bivaju otkinuti od površine i preći u gasnu fazu. Brzina desorpcije tj. isparavanja zavisiće od prekrivenosti površine i postajaće sve veća što proces adsorpcije napreduje odnosno što je veća površina adsorbensa prekrivena molekulima adsorbata. Kako brzina kondenzacije opada, a isparavanja raste, to će se u određenom momentu ove brzine izjednačiti dovodeći do stanja dinamičke adsorpcione ravnoteže. Sve ove pretpostavke se mogu izraziti matematički. Stanje dinamičke adsorpcione ravnoteže između gasa A i čvrste površine P može se izraziti jednačinom:



gde su  $k_{ad}$  i  $k_{des}$  konstante brzine (brzine po jedinici koncentracije) adsorpcije odnosno desorpcije. Ako je  $\theta$  deo ukupne površine koji je prekriven adsorbovanim

molekulima tada je  $(1 - \theta)$  slobodni deo ukupno površine koji je raspoloživ adsorpciji. Prema kinetičkoj teoriji brzina kojom molekuli udaraju u jedini površine je proporcionalna pritisku gasa tako da će brzina kondenzacije,  $v$  odnosno promena pokrivenosti površine zbog adsorpcije sa vremenom,  $d\theta/dt$ , b srazmerna pritisku gasa  $P$ , i broju raspoloživih adsorpcionih mesta,  $N(1 - \theta)$ , gde  $N$  ukupan broj adsorpcionih mesta:

$$v_{ad} = \frac{d\theta}{dt} = k_{ad}PN(1 - \theta) \quad (11.1)$$

Brzina isparavanja odnosno promena pokrivenosti površine zbog desorpcije i vremenom proporcionalna je broju zaposnednutih mesta,  $N\theta$ :

$$v_{des} = \frac{d\theta}{dt} = k_{des}N\theta \quad (11.1')$$

Uslov za stanje dinamičke ravnoteže je jednakost ove dve brzine,  $v_{ad} = v_{des}$ , odakl se rešavanjem po  $\theta$  dobija Langmirova adsorpciona izoterma:

$$\theta = \frac{k_{ad}P}{k_{des} + k_{ad}P} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (11.12)$$

gde je  $K = k_{ad} / k_{des}$  adsorpcioni koeficijent karakterističan za svaki sistem temperaturu. Langmirova izoterma se može izraziti i na drugi način. Adsorbovan količina adsorbata  $x_i$  po jedinici mase adsorbensa  $m$  je srazmerna zaposnednutom delu površine, pa se može uzeti da je  $\theta = k'(x_i/m)$  odakle je:

$$k' \frac{x_i}{m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (11.14)$$

Uzimajući da je  $1/k' = k$ , dolazimo do drugog oblika Langmirove izoterme:

$$\frac{x_i}{m} = \frac{kKP}{1 + KP} \quad (11.15)$$

gde su konstante  $k$  i  $K$  izvedene iz konstanti  $k'$ ,  $k_{ad}$  i  $k_{des}$ . Kako se zaposnednuti površine  $\theta$  na pritisku  $P$  može izraziti i kao  $V/V_\infty$  gde je  $V$  zapremina gasi adsorbovanog na pritisku  $P$ , a  $V_\infty$  granična zapremina adsorbavana pri vrlo visokim pritiscima kada monosloj prekriva čitavu površinu, to se jednačina Langmirove izoterme može izraziti i kao: