

## Az izotermák értelmezése

Modell nélküli információ: fvalak, ~teljes pórustérfogat

$p/p_0$	Mechanizmus	Modell
$10^{-7}$ -0,02	Mikropórus-kitöltődés	GCMC, HK, SF, DA, DR, MP
0.01- 0,3	A monoréteg kialakulása	DR
0.05- 0,3	Kialakult monoréteg	BET, Langmuir
> 0,1	Többrétegű adszorpció	t-Plot (de-Boer, FHH), $\alpha$ -Plot
> 0,35	Kapillárkondenzáció	BJH, DH, DFT

BET: Brunauer, Emmett & Teller, BJH: Barrett, Joyner & Halenda, DA: Dubinin-Astakhov, DFT: sűrűségfüggvény elmélet, DH: Dollimore-Heal, DR: Dubinin-Radushkevich, FHH: Frenkel-Halsey-Hill, GCMC: Grand Canonical Monte Carlo, HK: Horváth-Kawazoe, SF: Saito-Foley, MP: mikropórus-módszer

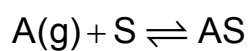
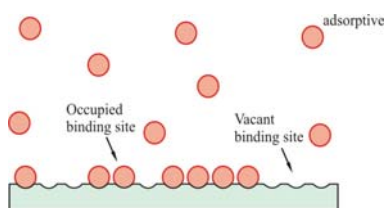
nincsen általános modell

## TERMODINAMIKAI MODELLEK

57

### 1. A Langmuir modell

- \* Sík felület
- \* Azonos energiájú kötőhelyek
- \* Egymolekulás borítottság



$$v_a = k_a N_t (1 - \Theta) p$$

$$v_d = k_d \Theta N_t$$

$$\Theta = \frac{N}{N_t}$$



Irving Langmuir (1881-1957)

1932: kémiai Nobel Díj  
a felületkémiai eredményeiért

58

$$v_a = k_a N_t (1 - \theta) p \quad v_d = k_d N = k_d \Theta N_t$$

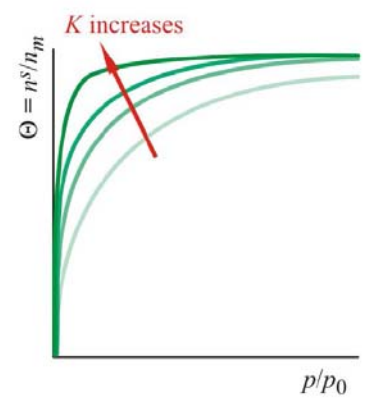
Egyensúlyban:  $v_a = v_d \quad \frac{k_a}{k_d} = K$

$$\Theta = \frac{N}{N_t} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

Makroszkopikus mennyiségekkel:

$$\Theta = \frac{n^s}{n_m} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

$$n^s = \frac{n_m \cdot K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

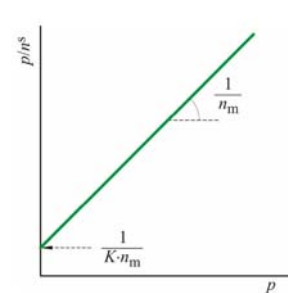
$$n^s = \frac{n_m \cdot K \cdot p / p_0}{1 + K \cdot p / p_0}$$


2 paraméter:  
 $n_m$  és  $K$

59

**A paraméterek meghatározása: linearizált alak**

$$\frac{p/p_0}{n^s} = \frac{1}{K n_m} + \frac{p/p_0}{n_m}$$

$$-RT \ln K = \Delta G$$


**variációk**

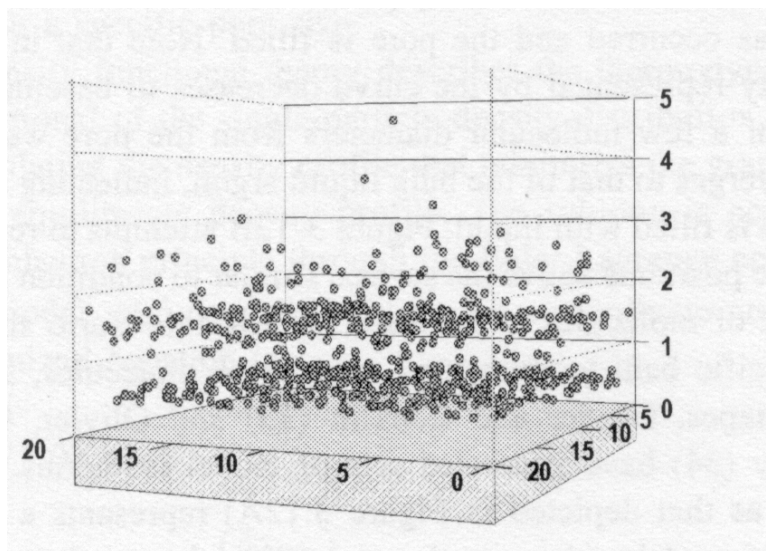
viriál  $n^s = \frac{n_m K x}{1 + K x} \left[ 1 + \frac{x}{1+x} + \left( \frac{x}{1+x} \right)^2 + \dots \right] \quad x = p/p_0$

Tóth (felületi heterogenitás)

$$n^s = \frac{n_m K p}{[1 + (K p)^t]^{1/t}} \quad 0 \leq t \leq 1$$

60

## Fiziszorpció Monte Carlo szimuláció

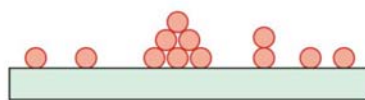


61

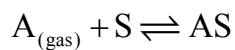
## 2. A BET modell

Teller, Emmett és Brunauer

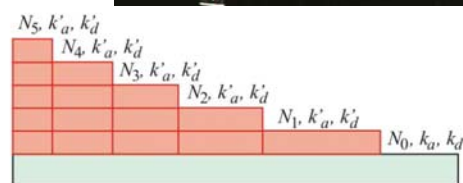
- \*Sík felület
- \*Azonos energiájú felületi kötőhelyek
- \*Többmolekulás borítottság



valóság



etc.



modell

$$k_a N_0 p = k_d N_1$$

$$k_a N_1 p = k_d N_2$$

$$k_a N_{i-1} p = k_d N_i$$

62

$$k_a \propto \exp \frac{E_a}{RT}$$

$$k'_a \propto \exp \frac{E_L}{RT}$$

Erdey-Grúz, Schay: Elméleti fizikai kémia  
Atkins 3. kötet  
Zrínyi

$$n^S = \frac{n_m \cdot C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]}$$

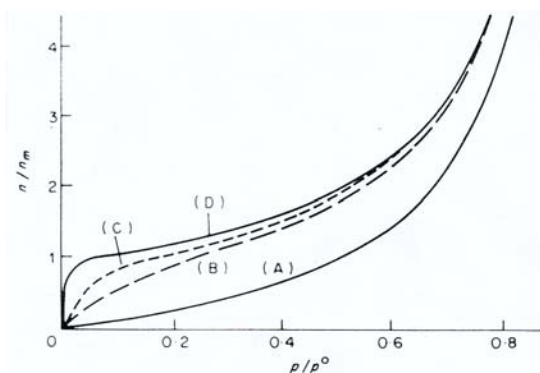
Itt is 2 paraméter:

$$n_m$$

$$C = e^{\frac{(E_a - E_L)}{RT}}$$

C az anyagi minőségtől függ  
és utal a kölcsönhatás erősségére

### A BET modell egy matematikai tulajdonsága

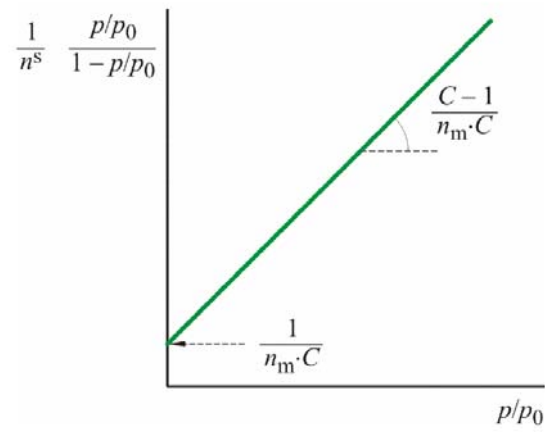


- (A)  $C = 1$
- (B)  $C = 11$
- (C)  $C = 100$
- (D)  $C = 10000$

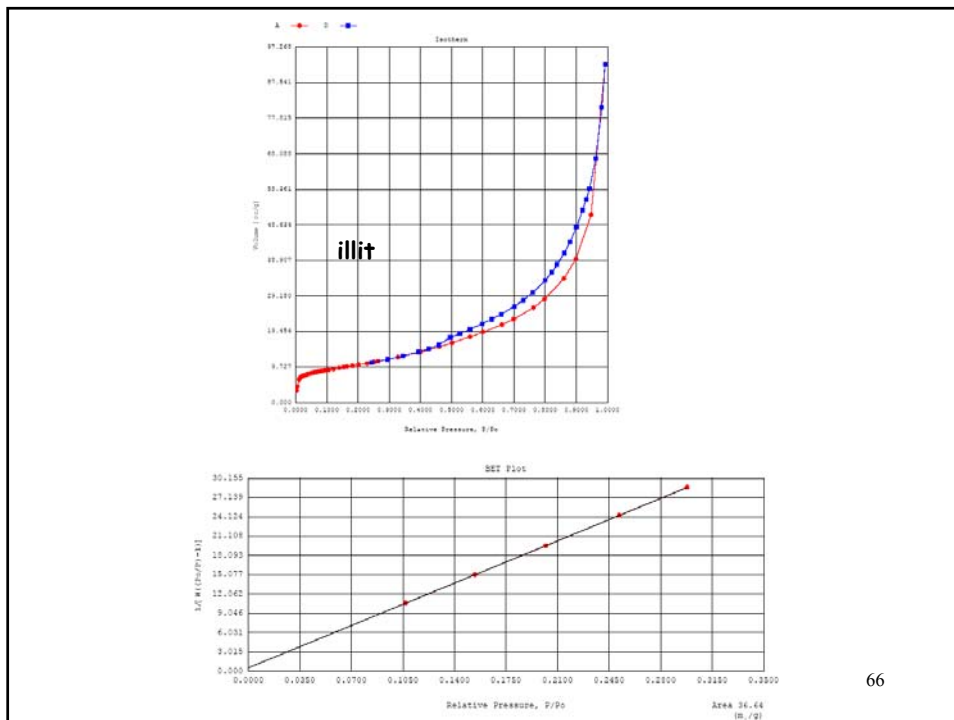
$C > 2 \rightarrow$  II. típus  
 $0 < C < 2 \rightarrow$  III. típus

A linearizált forma

$$\frac{1}{n^s} \cdot \frac{p}{p_0} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

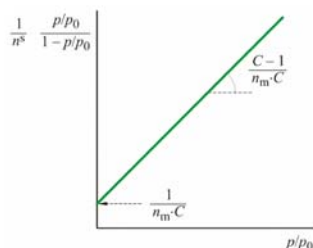


65



66

## Egypontos BET



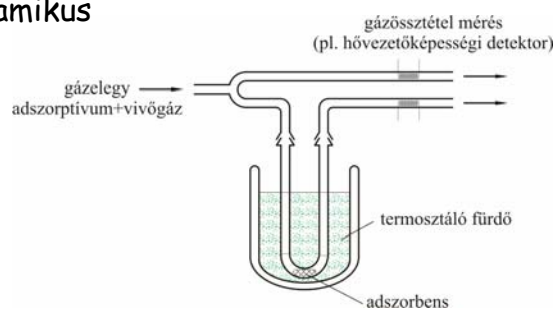
$$C \geq 80$$

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{p}{1 - \frac{p}{p_0}} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \approx \frac{1}{V_m} \cdot \frac{p}{p_0}$$

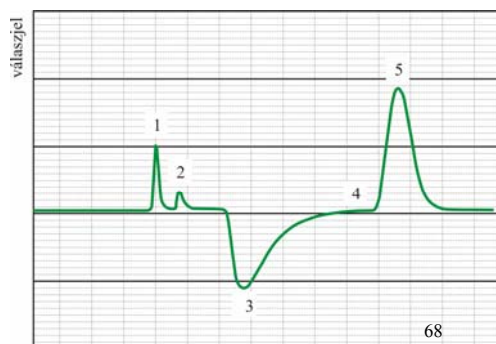
vö. dinamikus mérés

0 /

## 2.2. Dinamikus



- 1- Kalibrációs csúcs
- 2- áthelyezés a cseppfolyós N<sub>2</sub>-be
- 3- Adszorpció csúcs
- 4- áthelyezés vízbe
- 5- deszorpció csúcs



idő

### A BET modell öf.

- sík felület
- energetikailag homogén kötőhelyek
- tetszőleges számú réteg (fiziszorpció)
- lokalizált adszorpció (sem a helyek sem a rétegek közt nincsen csere)
- az első réteg kialakulásakor: adszorpciós hő
- további rétegek: kondenzáció

#### alkalmazható: II és IV. típusú izoterma

nempórusos diszperz rendszerek  
makropórusos rendszerek  
 $d > 2$  nm mezopórusos rendszerek

ált. a  $0,05 < p/p_0 < 0,3$  tartományban próbálkozhatunk a modell alkalmazásával

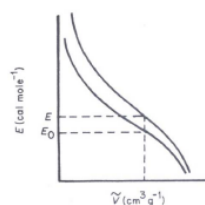
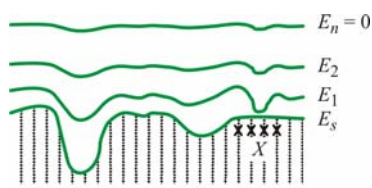
**Mikropórusos rendszerekre  
elméletileg nem alkalmazható !!!**

69

### 3. A Dubinin-Radushkevich (DR) modell

póruskitöltés  $\Theta = \frac{W}{W_0}$

a gőz adszorpció potenciálja (Polányi M.)  $A = -RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$



$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^2 \right]$$

karakterisztikus adszorpciós energia,  
Gauss eloszlás

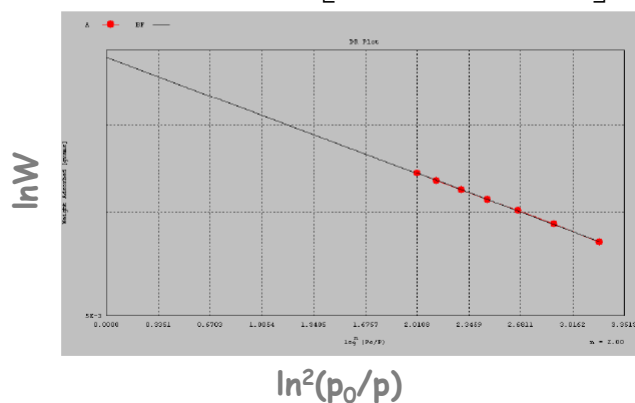
$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[ - \frac{(RT)^2 \cdot \ln^2 \left( \frac{p_0}{p} \right)}{E^2} \right]$$

70



## DR-ábrázolás

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[ - \frac{(RT)^2 \cdot \ln^2 \left( \frac{p_0}{p} \right)}{E^2} \right]$$



71

## A modellek illesztett paramétereinek értelmezése

## 1. Az egymolekulás kapacitás

A fajlagos felület **feltételek**

$$S_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot A_m \frac{m^2}{g}$$

Vapour	Temperature (°C)	Customary value	$A_m$ (Å <sup>2</sup> ) Range of values
Nitrogen	-195	16	13-20
Argon	-195	14	13-17
Krypton	-195	20	17-22
Xenon	-195	25	18-27
Oxygen	-183	14	14-18
Ethane	-195	21	20-24
Benzene	25	40	30-50
Vizgőz	RT		0,125 nm <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub>	0		0,17 nm <sup>2</sup>

## Miért a nitrogén?

Megállapodás: a N<sub>2</sub> felületigénye: 16,2 Å<sup>2</sup>=0,162 nm<sup>2</sup>

72

## Egyéb gázok

CO <sub>2</sub>	~RT	magasabb hőmérséklet, gyorsabb diffúzió a szűk pórusokban is
Ar	87 K	
Kr	77 K p <sub>0</sub> =2,63 torr	S <sub>min, N2</sub> =0.5 m <sup>2</sup> S <sub>min, Kr</sub> =0.05 m <sup>2</sup>

73

## N<sub>2</sub> vs. CO<sub>2</sub>

- 77 K vs. 273 K
- $v \sim T^{1/2}$
- egyensúly
- technikai részletek
- 0.3 nm vs. 0.28 nm
- perm. kvadrupólus-momentum
- p<sub>0, 273K</sub>=26142 torr

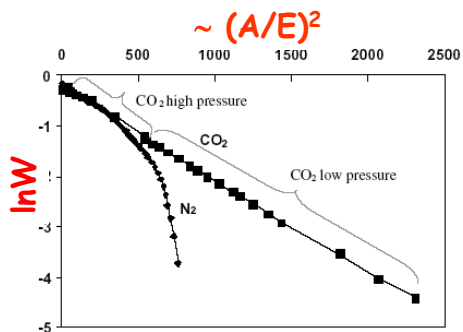


Fig. 1. Characteristic curve obtained from N<sub>2</sub> (77 K) and CO<sub>2</sub> (273 K, low and high pressure) adsorption data corresponding to a chemically activated carbon (AC1) ( $\beta$  (CO<sub>2</sub>) = 0.35;  $\beta$  (N<sub>2</sub>) = 0.33).

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^2 \right]$$

74

Lozano-Castello 2004