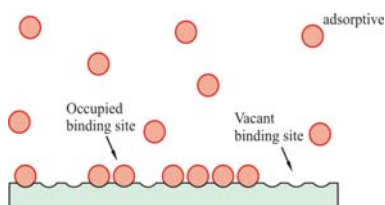


## 1. A Langmuir modell

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

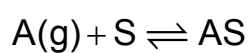


$$\Theta = \frac{N}{N_t}$$



Irving Langmuir (1881-1957)

1932: kémiai Nobel Díj  
a felületkémiai eredményeiért



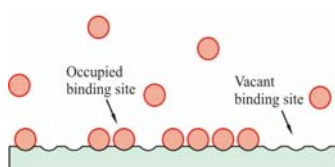
$$v_a = k_a N_t (1 - \Theta) p$$

$$v_d = k_d \Theta N_t$$

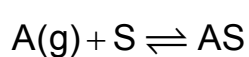
egyensúly:  $v_a = v_d$

57

## Langmuir model



- \*Planar surface
- \*Binding sites of equal energy
- \*Monolayer coverage



$$\Theta = \frac{N_{\text{occupied}}}{N_{\text{total}}}$$

$$v_a = k_a (N_{\text{total}} - N_{\text{occupied}}) p$$

$$v_a = k_a N_{\text{total}} (1 - \Theta) p$$

$$v_d = k_d N_{\text{occupied}} = k_d \Theta N_{\text{total}}$$

In equilibrium:  $v_a = v_d$

$$\frac{N_t \Theta}{N_t (1 - \Theta) p} = \frac{k_a}{k_d} = K$$



Irving Langmuir (1881-1957)

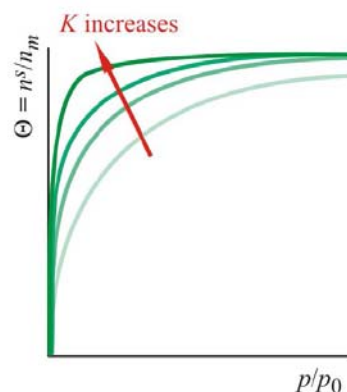
1932: Nobel Prize in Chemistry  
in for his work in surface chemistry

58

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

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

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

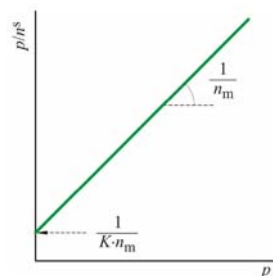


59

### A paraméterek meghatározása: linearizált alak

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

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



#### variációk

viriál

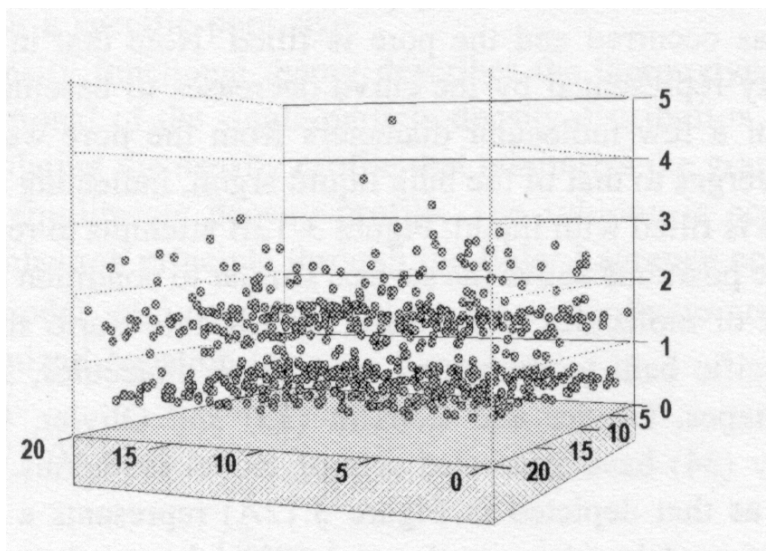
$$n^s = \frac{n_m K x}{1 + K x} \left[ 1 + \frac{x}{1+x} + \left( \frac{x}{1+x} \right)^2 + \dots \right] \quad x = p/p_0$$

Tóth (felületi heterogenitás)

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

60

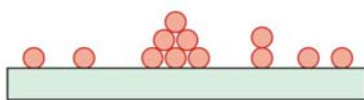
Fiziszorpció Montecarlo szimuláció



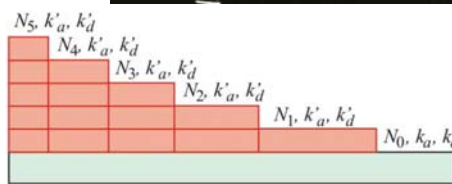
61

2. A BET modell Brunauer, Emmett és Teller

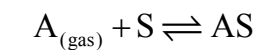
- \*Sík felület
- \*Azonos energiájú felületi kötőhelyek
- \*Többmolekulás borítottság



valóság



modell



etc.

$$k_a N_0 p = k_d N_1$$

$$k'_a N_1 p = k'_d N_2$$

$$k'_a N_{i-1} p = k'_d N_i$$

62

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

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

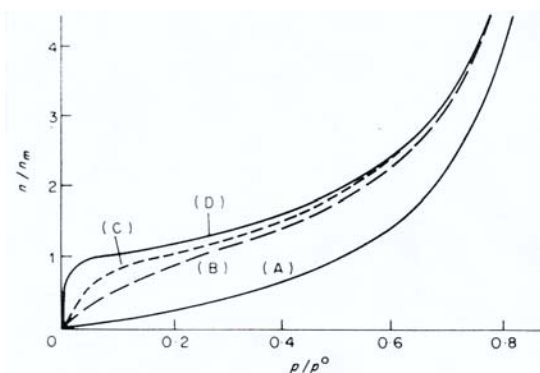
Erdey-Grúz, Schay: Elméleti fizikai kémia  
Atkins 3. kötet  
Zrínyi

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

$$C = e^{\frac{(E_a - E_L)}{RT}} \quad C \text{ az anyagi minőségtől függ és utal a kölcsönhatás erősségére}$$

63

### A BET modell egy matematikai tulajdonsága



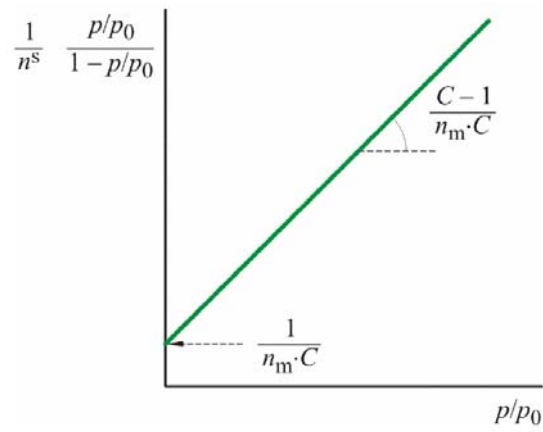
- (A)  $C = 1$
- (B)  $C = 11$
- (C)  $C = 100$
- (D)  $C = 10000$

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

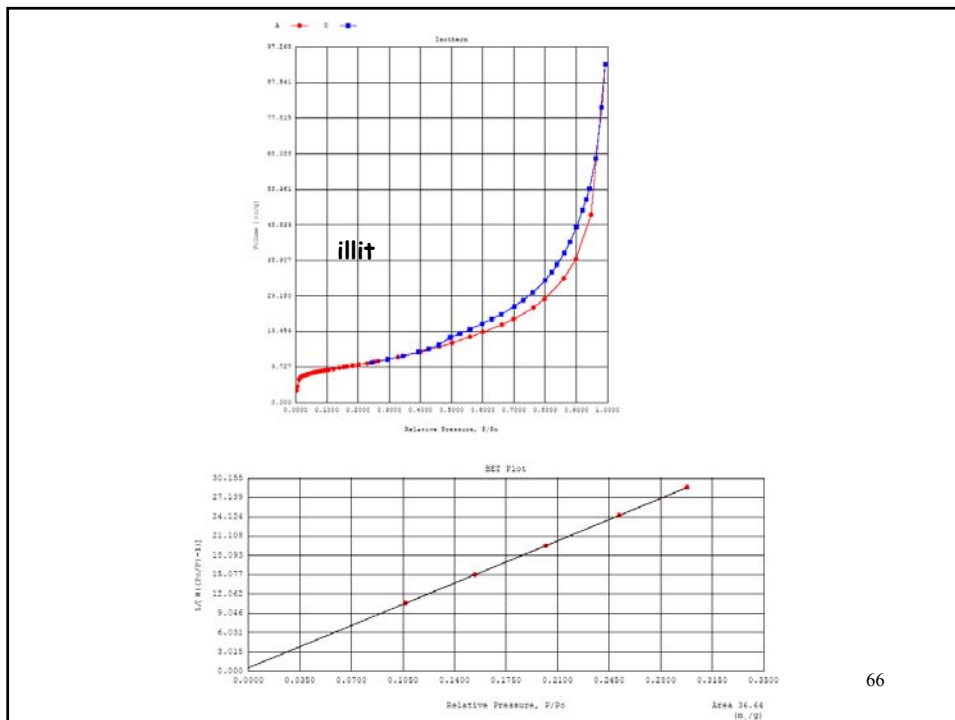
64

A linearizált forma

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

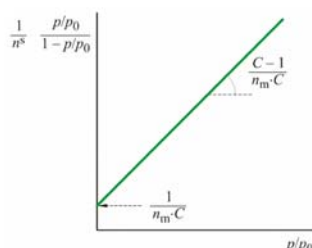


65



66

## Egy pontos 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/

## A BET modell öf.

Többréteges adszorpció

- sík felület (energetikailag homogén kötőhelyek)
- lokalizált adszorpció (a rétegek közt nincsen csere)
- tetszőleges számú rétegű fiziszorpció
- 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

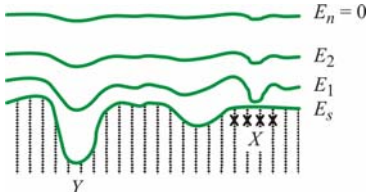
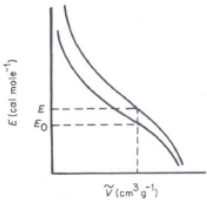
**Mikropórusos rendszerekre  
szigorúan véve nem !!!**

68

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

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

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

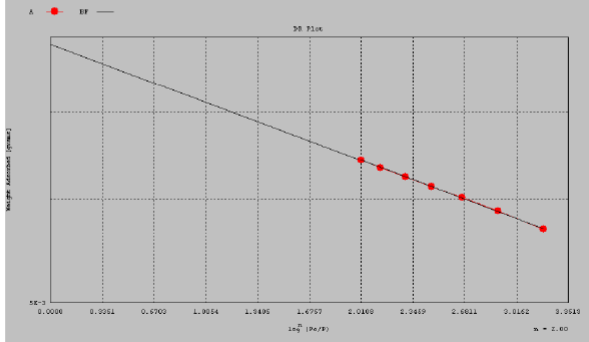
$$\frac{W}{W_0} = -\exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^2\right]$$

**karakterisztikus adszorpciós energia, Gauss eloszlás**

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

69

### DR-ábrázolás

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


70

## A modellek illesztett paramétereinek értelmezése

### 1. Az egymolekulás kapacitás

#### A fajlagos felület

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

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
Vízgőz	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>

71

#### 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>

72



**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
- $p_{0, 273K} = 26142$  torr

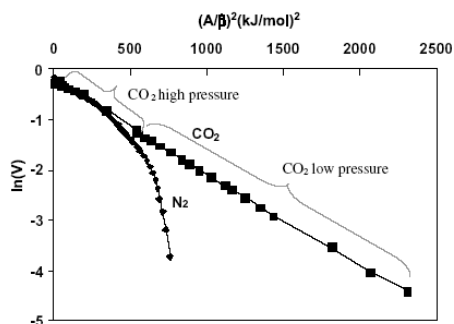


Fig. 1. Characteristic curve obtained from N<sub>2</sub> (77 K) and CO<sub>2</sub> (273 K, low and high pressure) adsorption data corresponding to a chemically activated carbon (AC1) ( $\beta$  (CO<sub>2</sub>) = 0.35;  $\beta$  (N<sub>2</sub>) = 0.33).

$$\frac{A}{E} = \frac{A}{\beta * E_0}$$

73

Lozano-Castello 2004

**Házi feladat****Beadási határidő: március 29.**

1. Rajzolja fel az izotermát
2. Osztályozza a IUPAC kategóriája szerint. Indokolja az osztályba sorolást és vonja le a következtetéseket.
3. Olvassa le  $V$  értékét  $p/p_0 \rightarrow 1$ -nál. Ennek folyadék-térfogatra konvertálásával határozza meg az adszorpcióval mérhető pórusok összes térfogatát ( $V_{tot}$ ). A N<sub>2</sub> sűrűsége a forráspontján (77 K) 0.808 g/cm<sup>-3</sup>.
4. Illessze a Langmuir ill. BET izotermamodellt az izotermára. Határozza meg azt a  $p/p_0$  intervallumot, ahol megfelelő illesztést kap. Értékelje az eredményt.
5. A megfelelő  $p/p_0$  tartományba eső pontok ábrázolásával a linearizált formulákat használva határozza meg a Langmuir és a BET modell paramétereit (az illesztéshez hozzátartozik az illesztési jóság R vagy R<sup>2</sup> is)
6. Számítsa ki a minta fajlagos felületét, ügyelve az értékes jegyek számára
7. Feltételezve, hogy hengeres geometriájú, két végükön nyitott pórusai vannak, végezzen modellszámítást az átlagos pórusátmérő meghatározására.