

Rovnováha medzi kvapalnou a plynnou fázou v dvojzložkových sústavách

Pri miešaní dvoch kvapalín môžu nastať tri prípady:

1. Kvapaliny sa rozpúšťajú *neobmedzene* v ľubovoľnom pomere (napr. voda – etanol)
2. Kvapaliny sa navzájom prakticky vôbec *nerozpúšťajú* (ortuť – voda)
3. Kvapaliny sa rozpúšťajú *obmedzene*, keď sa zmes dvoch kvapalín A, B rozpadá na dve homogénne vrstvy – nasýtený roztok A v B a nasýtený roztok B v A (anilín – voda)

Dve neobmedzene miešateľné kvapaliny

Fázové diagramy

Na vyjadrenie chovania sa dvojzložkových sústav - sú potrebné trojrozmerné diagramy (tlak, teplota a zloženie)

Používajú sa *plošné diagramy*, ktoré predstavujú rezy trojrozmerného diagramu:

- pre stálu teplotu - *izotermický diagram*
- pre stály tlak - *izobarický diagram*

Izotermický fázový diagram:

- závislosť celkového tlaku pary nad roztokom pri stálej teplote od mólového zlomku v kvapalnej fáze x aj v plynnej fáze y
- **čiara l (likvidus)** vyjadruje závislosť tlaku nasýtenej pary od zloženia kvapaliny (x)
- **krivka g (gazeus)** vyjadruje tlak nasýtenej pary v závislosti od zloženia plynnej fázy (y)

Oblasť nad krivkou l

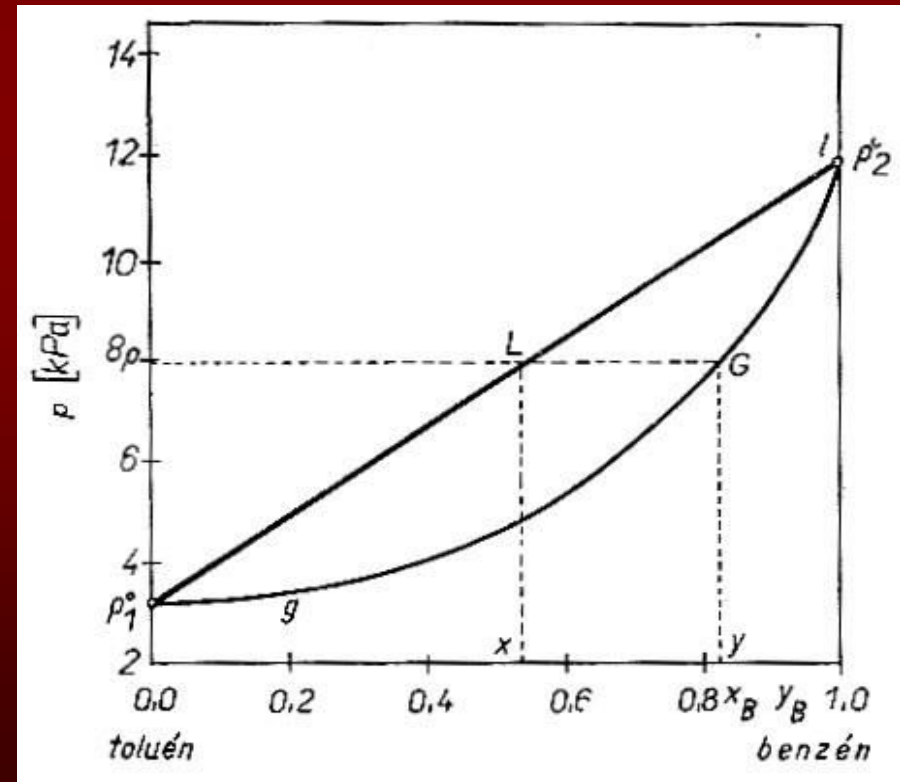
- stála kvapalná fáza

Oblasť pod krivkou g

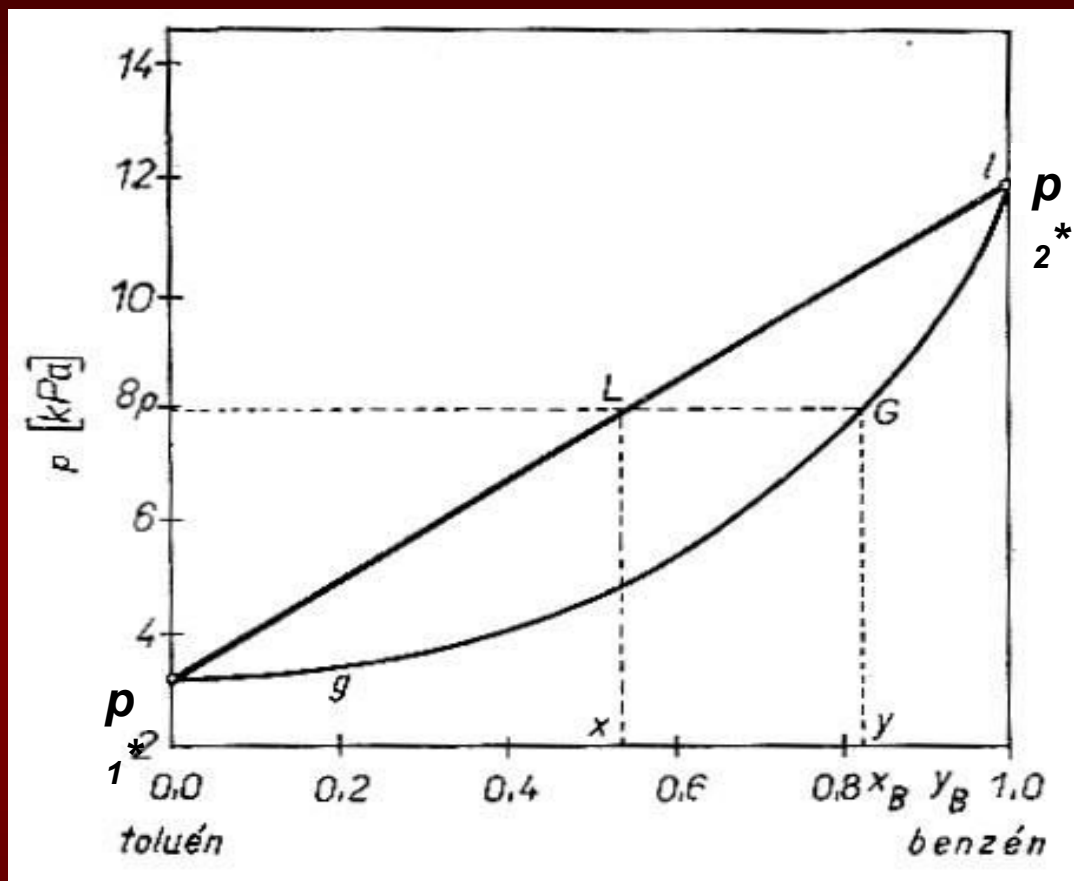
- existencia plynnej fázy

Plocha medzi krivkami l a g

- kvapalná aj plynná fáza v rovnováhe



Konovalov zákon - para sa obohacuje tou zložkou, ktorej prídanie ku kvapaline zvyšuje tlak pary nad ňou



Izotermický fázový diagram sústavy benzén – toluén pri teplote 25°C

Spojnice bodov znázorňujúcich stav koexistujúcich fáz
sa nazývajú **konody**

Izobarický fázový diagram:

- závislosť teploty sústavy od zloženia kvapalnej a plynnej fázy pri stálom vonkajšom tlaku
- **krivka l (likvidus)** udáva závislosť teploty varu od zloženia kvapalnej fázy (x)
- **krivka g (gazeus)** znázorňuje závislosť teploty varu od zloženia plynnej fázy (y)
- **je „zrkadlovým“ obrazom izotermického diagramu**

Oblasť pod krivkou l

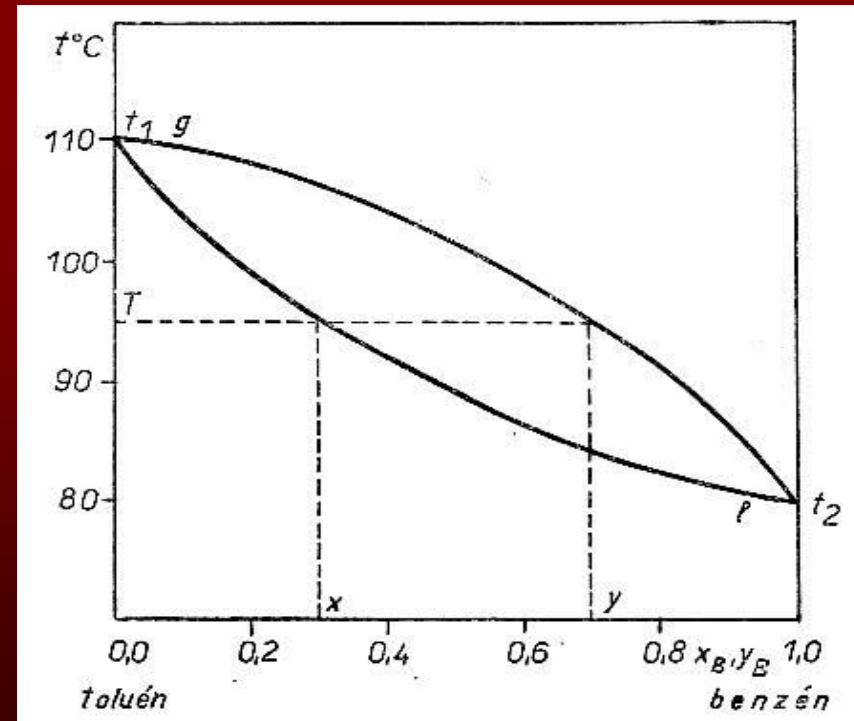
- existencia kvapalnej fázy

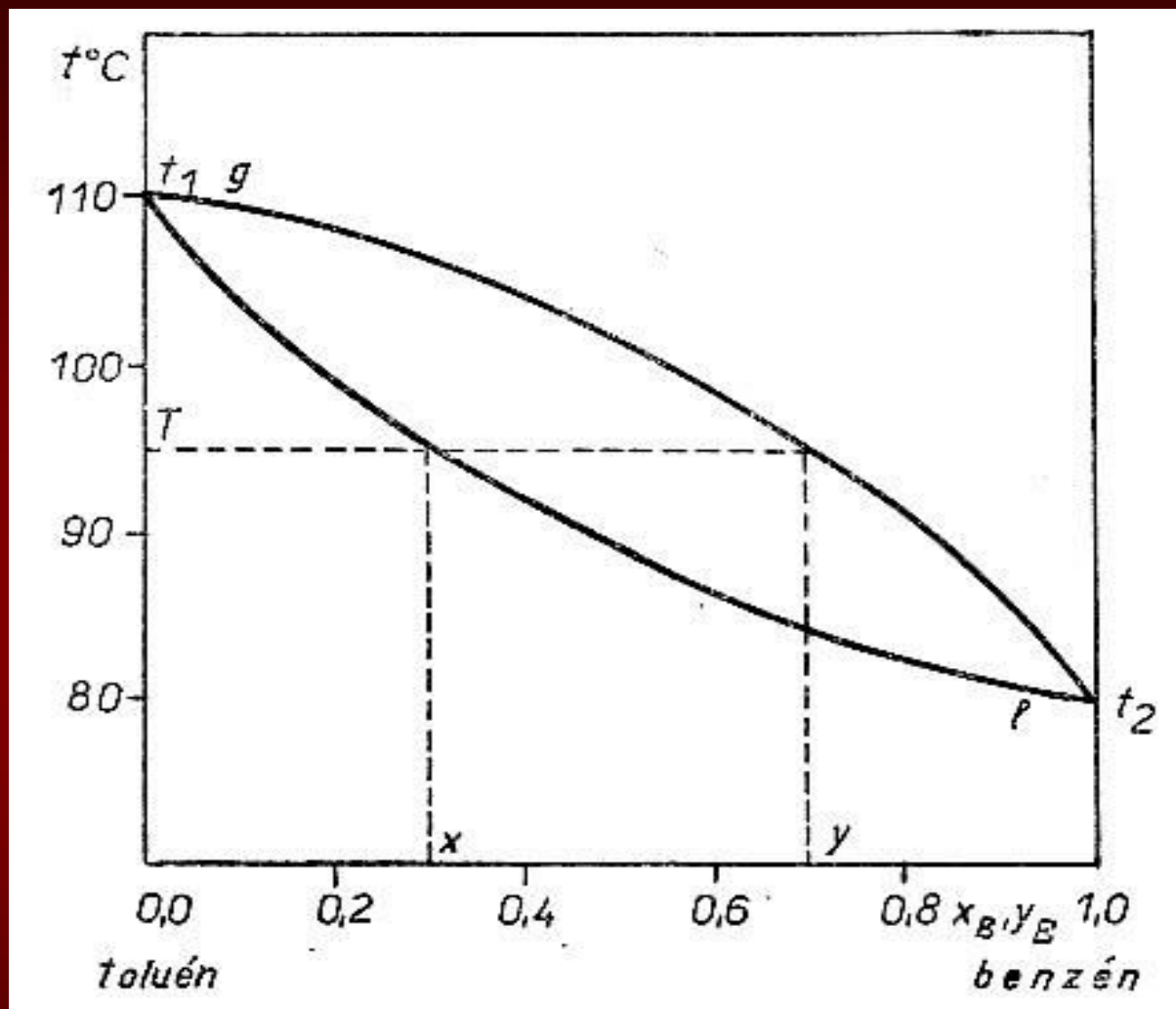
Oblasť nad krivkou g

- existencia plynnej fázy

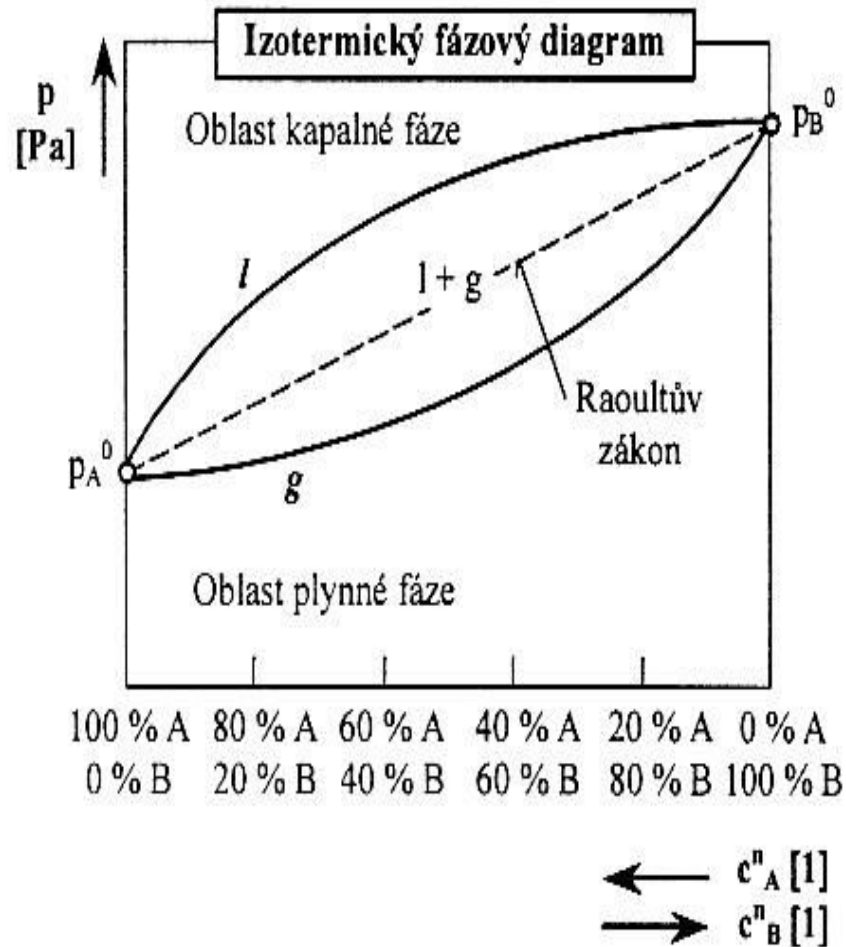
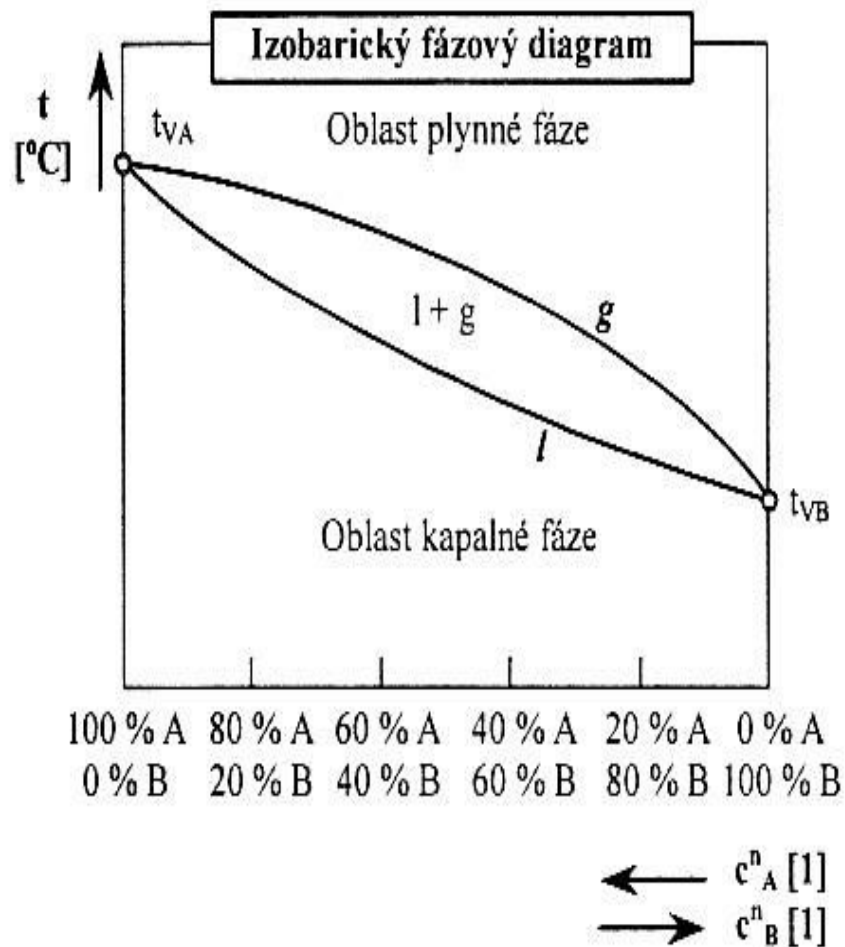
Plocha medzi krivkami l a g

- existencia dvoch fáz v rovnováhe





Izobarický fázový diagram sústavy benzén – toluén



Destilácia a rektifikácia

Destilácia - sa používa na oddeľovanie jednotlivých zložiek kvapalných zmesí

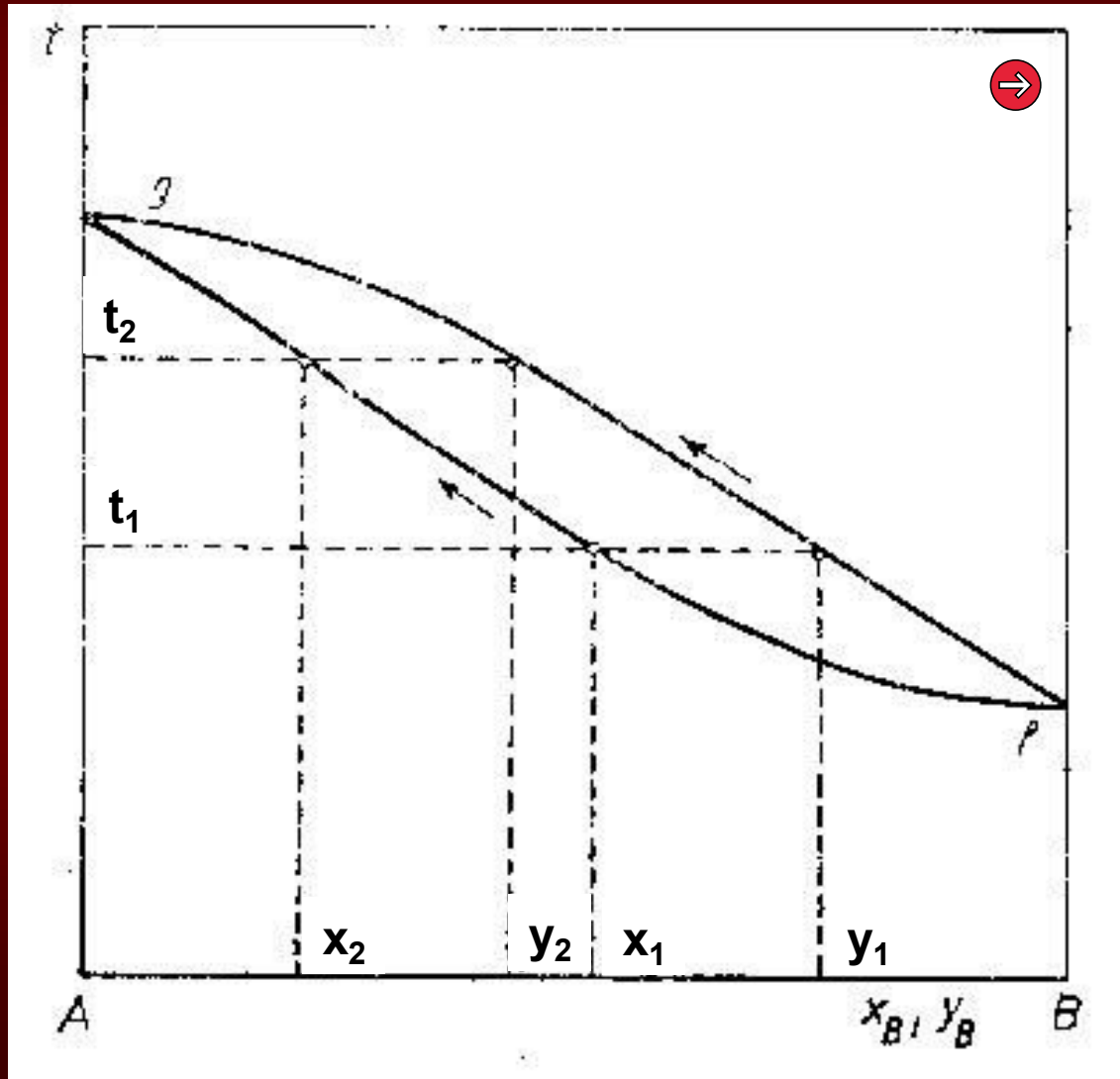
- je založená na tom, že zloženie kvapalnej a s ňou koexistujúcej plynnej fázy je rôzne
- zvyčajne sa robí pri stálom tlaku - *izobarická destilácia*
- zriedkavejšie sa používa - *izotermická destilácia*
- pri destilácii sa kvapalný roztok čiastočne odparí, para sa oddelí od kvapalného zvyšku a skondenzuje

Kondenzát - je bohatší na prchavejšiu zložku

Zvyšok - je bohatší na menej prchavú zložku

⇒ teplota vriaceho roztoku sa počas destilácie stále zvyšuje

Súvislosť medzi zložením pary a kvapaliny pri destilácii binárneho roztoku – zahrievame zmes so zložením x_1 , bude vrieť pri teplote t_1 , para má zloženie y_1



Frakčná destilácia - mnohonásobné destilácie, pri ktorých oddeľujeme krajné frakcie (destiláty destilátov a zvyšky zvyškov)
 \Rightarrow vo zvyšku je nakoniec takmer čistá menej prchavá zložka A, v destiláte takmer čistá prchavejšia zložka B

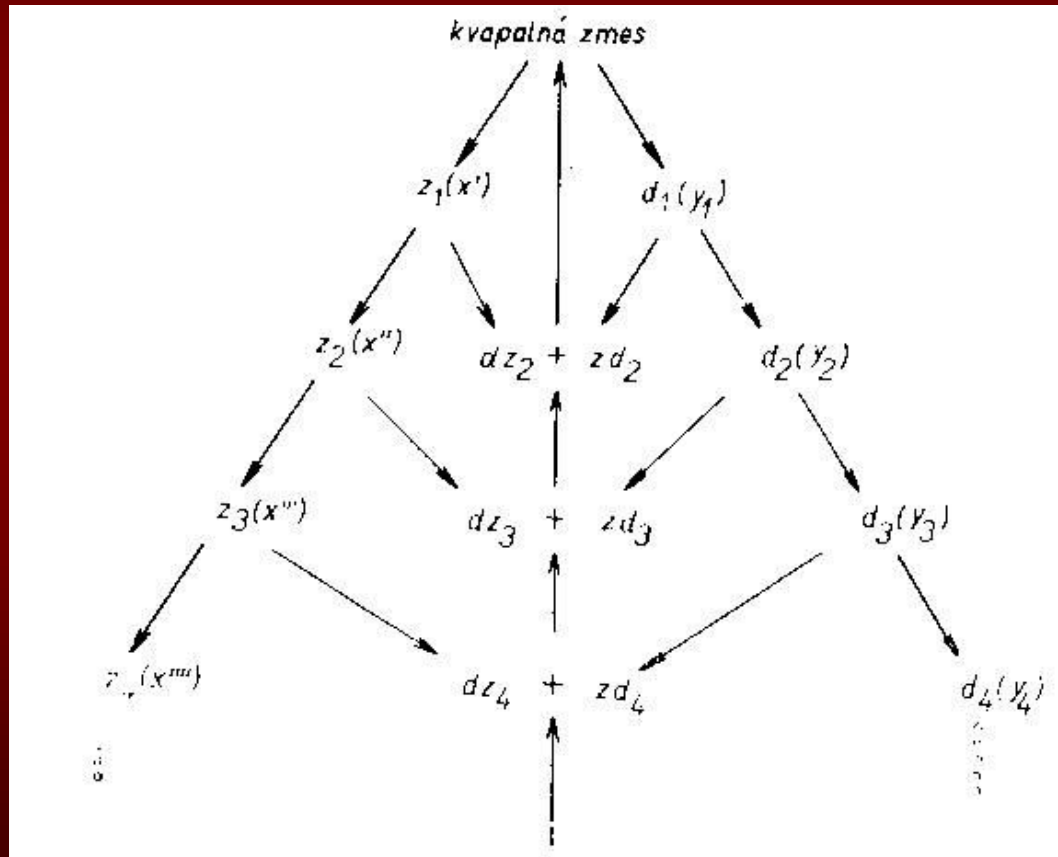


Schéma frakčnej destilácie

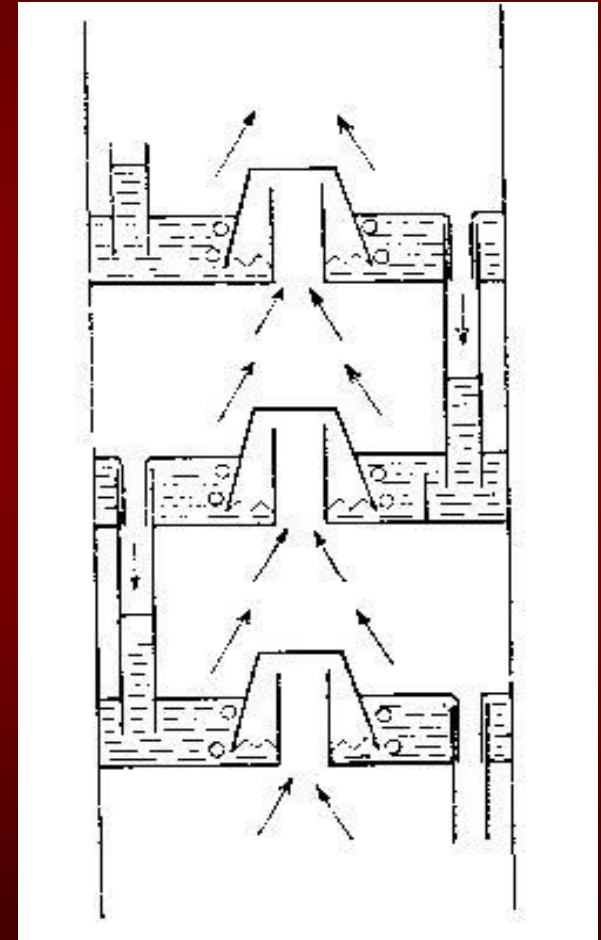


Schéma rektifikačnej kolóny

- počet teoretických etáží (poschodí) - je počet destilačních stupňů potřebných na dosažení požadovaného stupně separace dvou složek roztoku

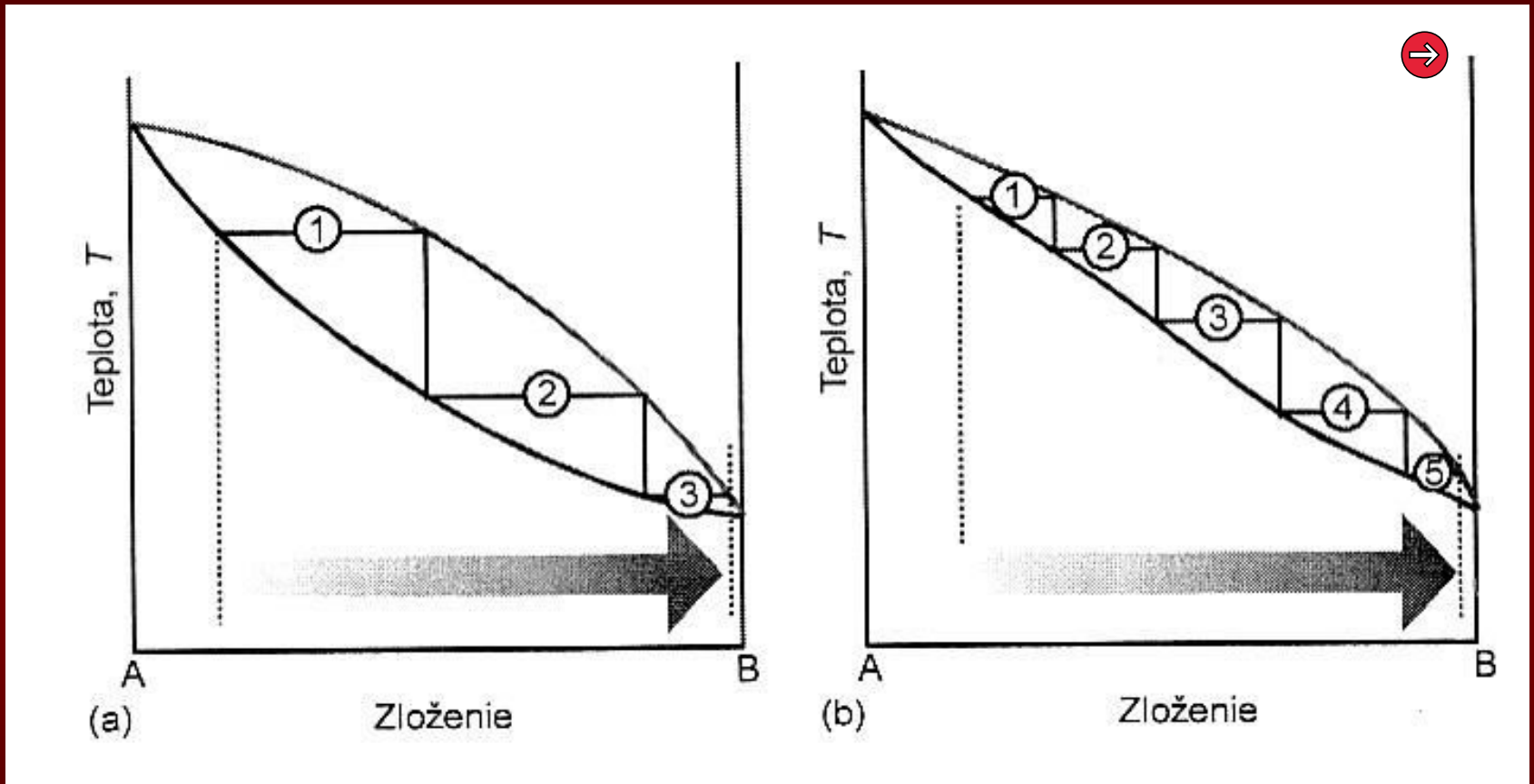
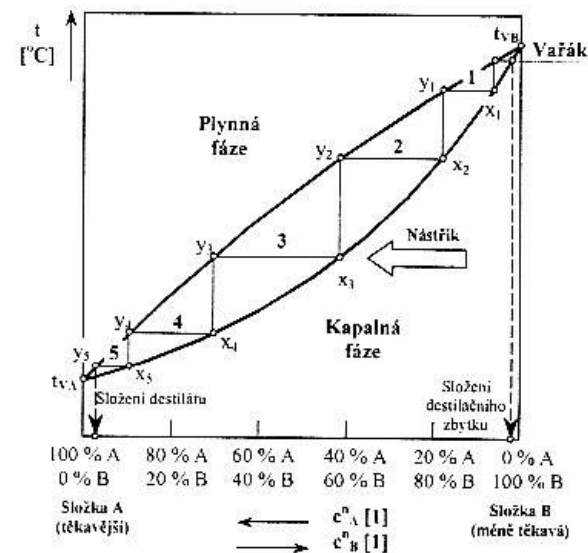
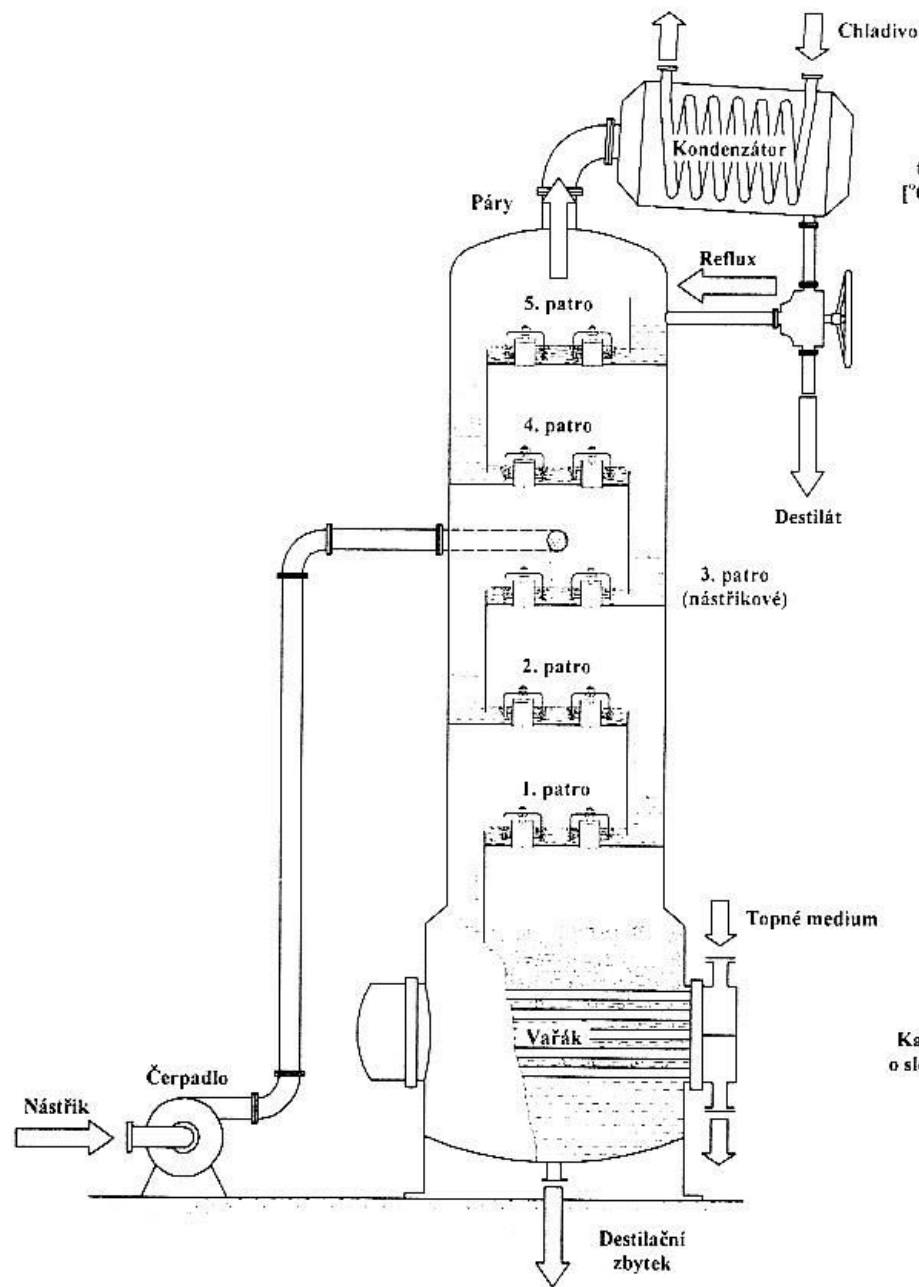
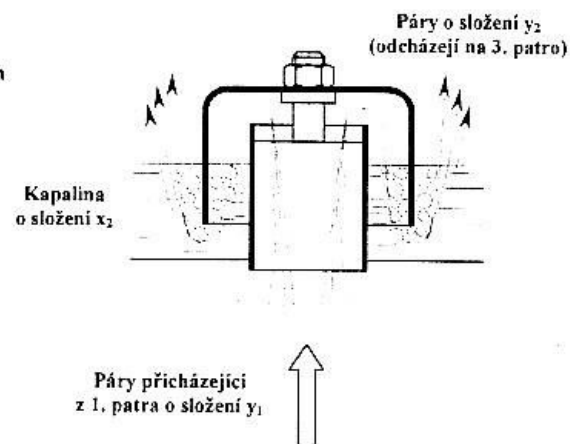


Diagram teplota – zloženie pre
sústavu odpovedajúcu
3 teoretickým etážam

Diagram teplota – zloženie pre
sústavu odpovedajúcu
5 teoretickým etážam




Detail kloboučku 2. patra

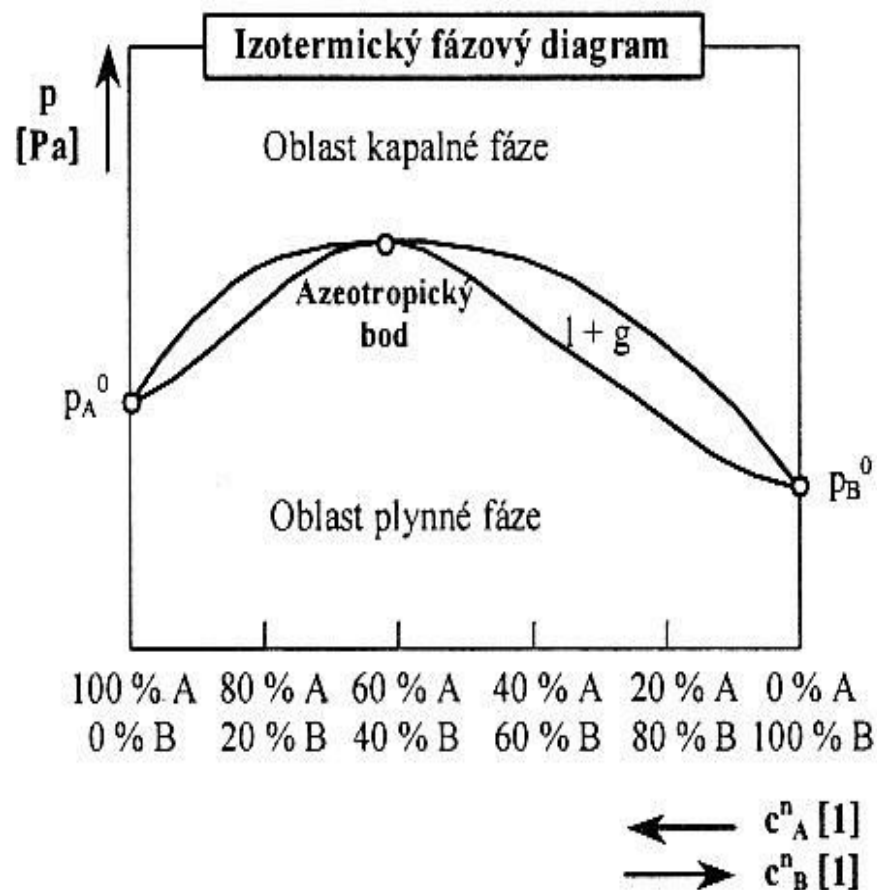
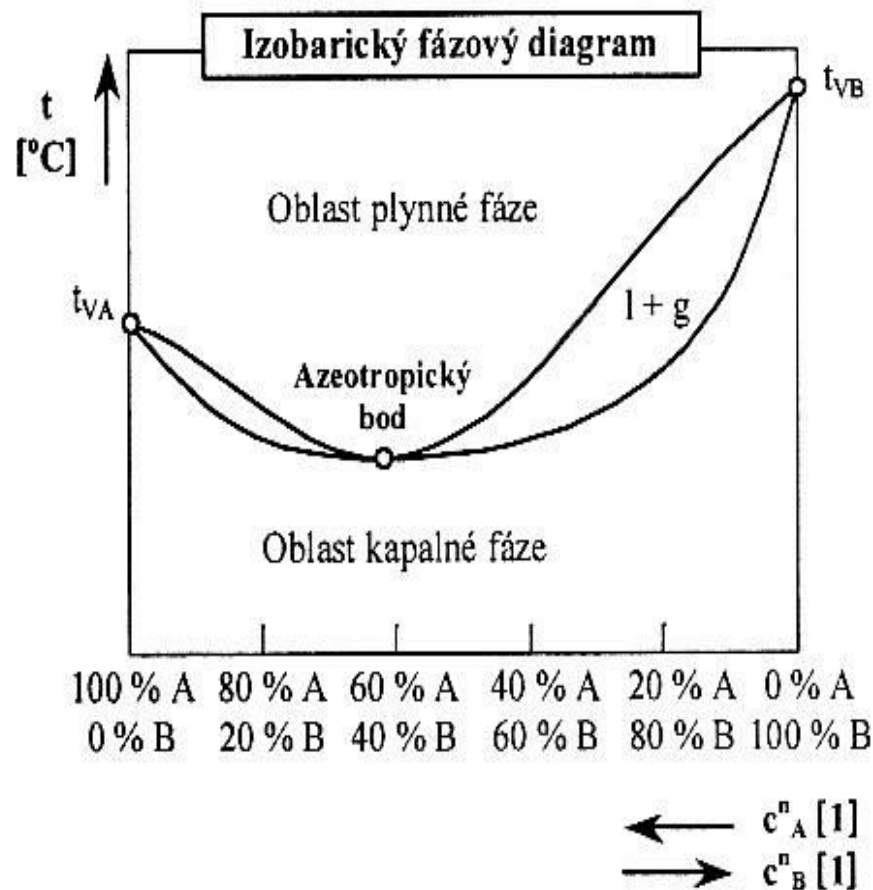


Obr. 4-12: Destilační kolona

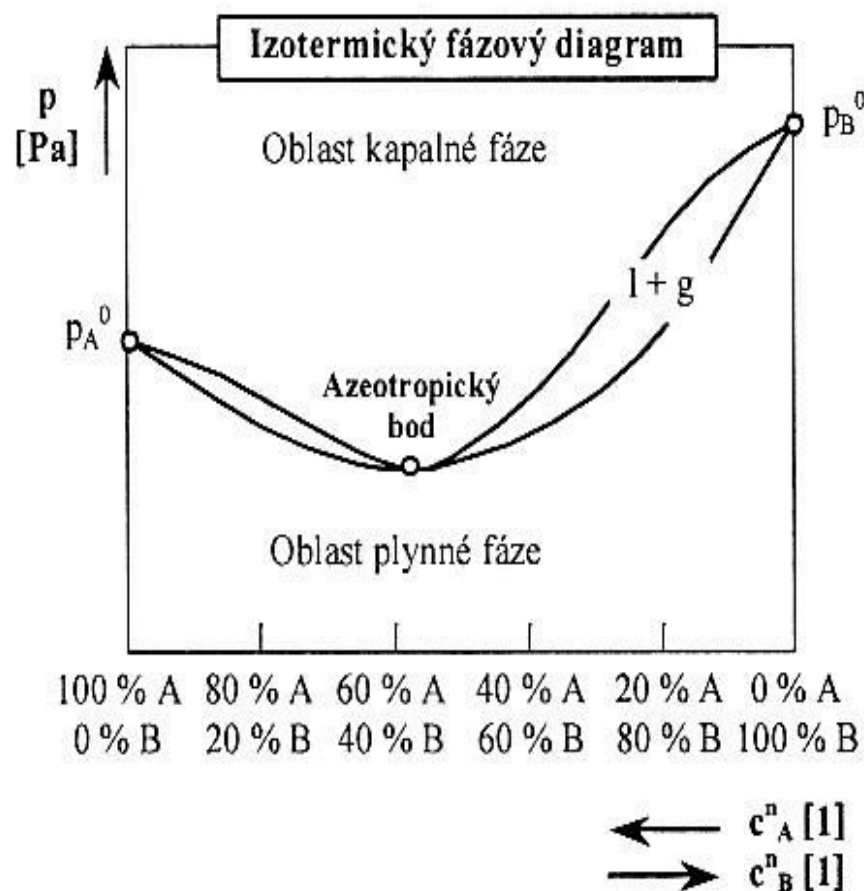
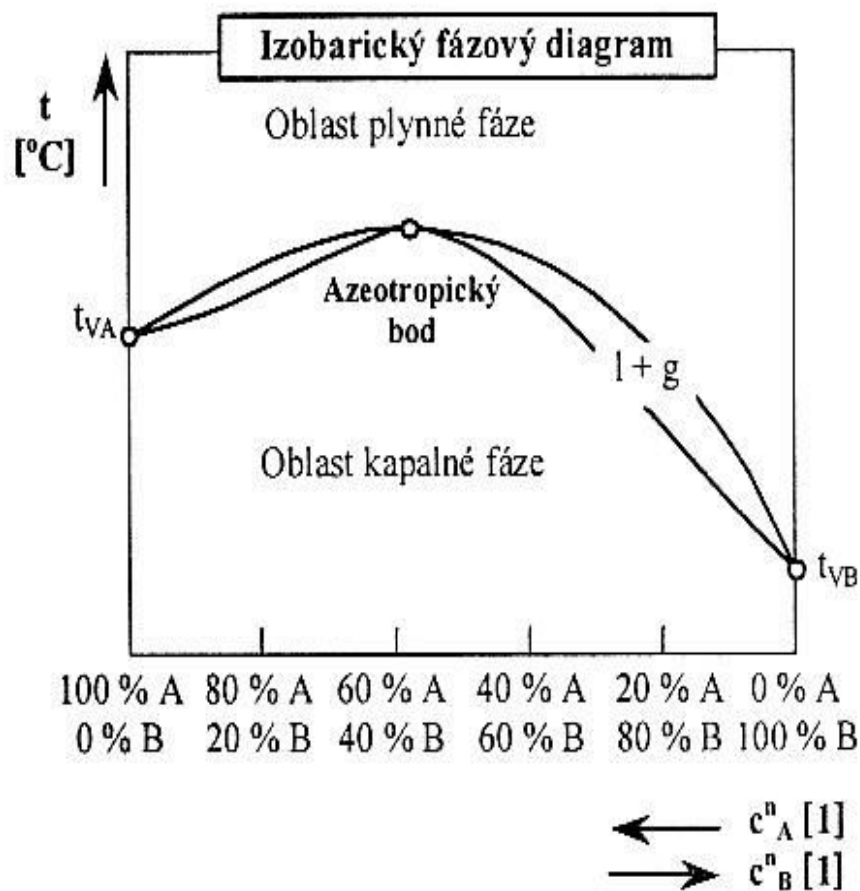
Azeotropická zmes

- zmes dvoch alebo viacerých kvapalín v určitom pomere
- **kvapalina aj jej nasýtená para majú rovnaké zloženie**
- zloženie takejto zmesi sa pri destilácii nemení \Rightarrow **vríe pri konštantnej teplote**
- frakčnou destiláciou ich nie je možné úplne oddeliť 
- azeotropická zmes má nižšiu (príp. vyššiu) teplotu varu ako teploty varu jednotlivých zložiek, preto princíp destilácie (oddelenie zmesi na základe rozdielných teplôt varu zložiek) nie je možné použiť

Druhý zákon D.P. Konvalova - maximum na krivke tlaku pary (v izotermickom diagrame) zodpovedá minimum na krivke teploty varu (izobarického diagramu) a minimum na krivke tlaku pary zodpovedá maximum na krivke teploty varu

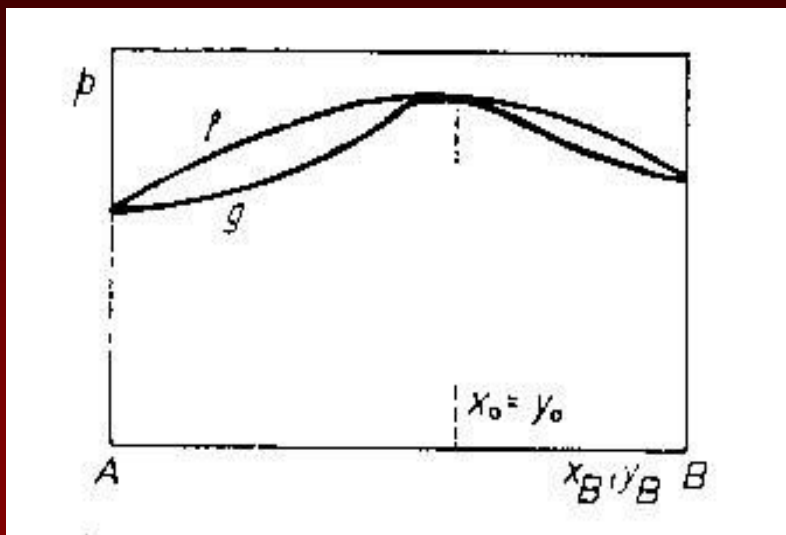


Druhý zákon D.P. Konvalova - maximum na křivce tlaku pary (v izotermickom diagrame) zodpovedá minimum na křivce teploty varu (izobarického diagramu)

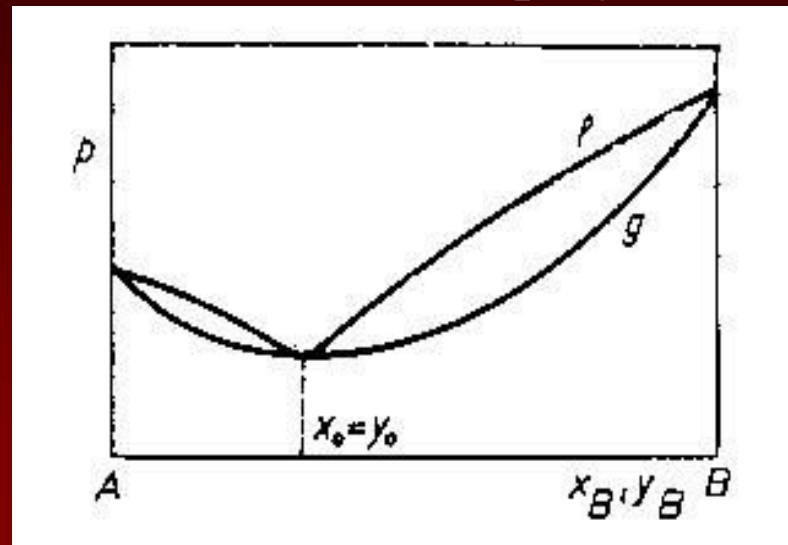


Druhý zákon D.P. Konvalova - minimum na krivke tlaku (v izotermickom diagrame) pary zodpovedá maximum na krivke teploty varu (izobarického diagramu)

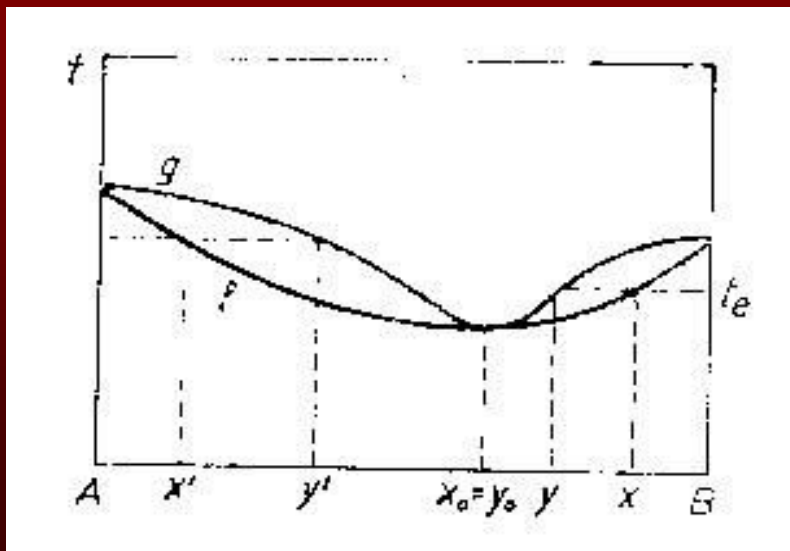
**Izotermický fázový diagram
s maximom tlaku pary**



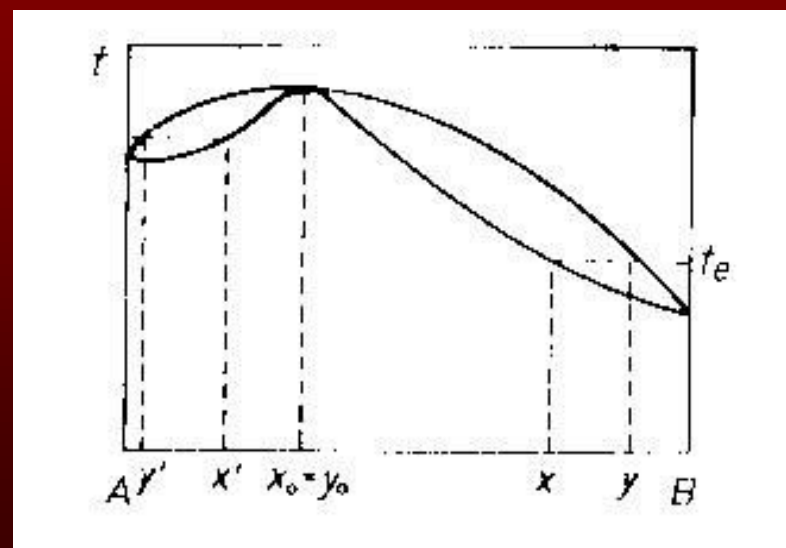
**Izotermický fázový diagram
s minimom tlaku pary**



**Izobarický fázový diagram
s minimom teploty varu**



**Izobarický fázový diagram
s maximom teploty varu**



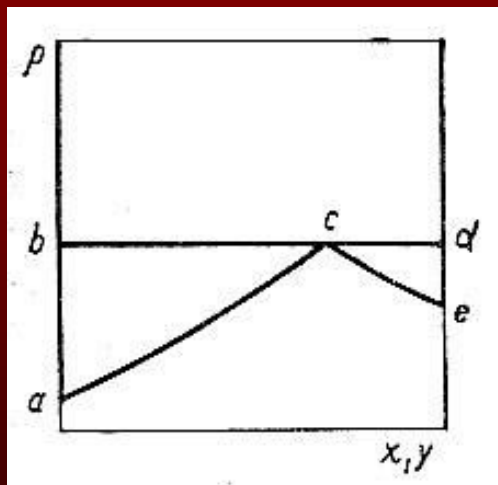
Kvapaliny navzájom nerozpustné

Ak sú dve kvapaliny *navzájom nerozpustné* a chemicky na seba nepôsobia, potom každá z nich sa vyparuje tak, ako keby druhej nebolo \Rightarrow *parciálne tlaky ich pár sa rovnajú tlakom pary čistých zložiek* \Rightarrow

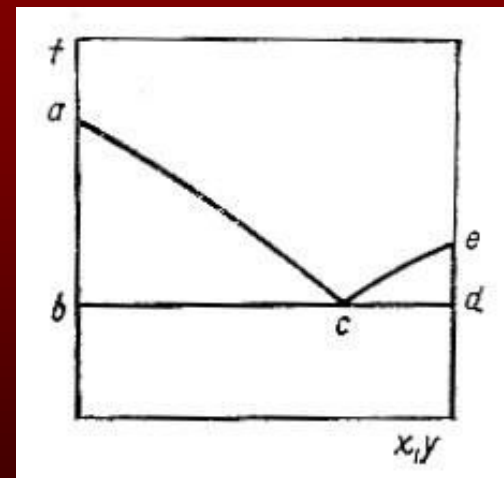
$$p = p_1^* + p_2^*$$

- *zloženie pary nezávisí od zloženia kvapaliny*

Teplota varu takýchto zmesí ostáva konštantná, kým sa celkom nevyparí jedna zložka - potom sa teplota skokom zmení na teplotu varu druhej zložky

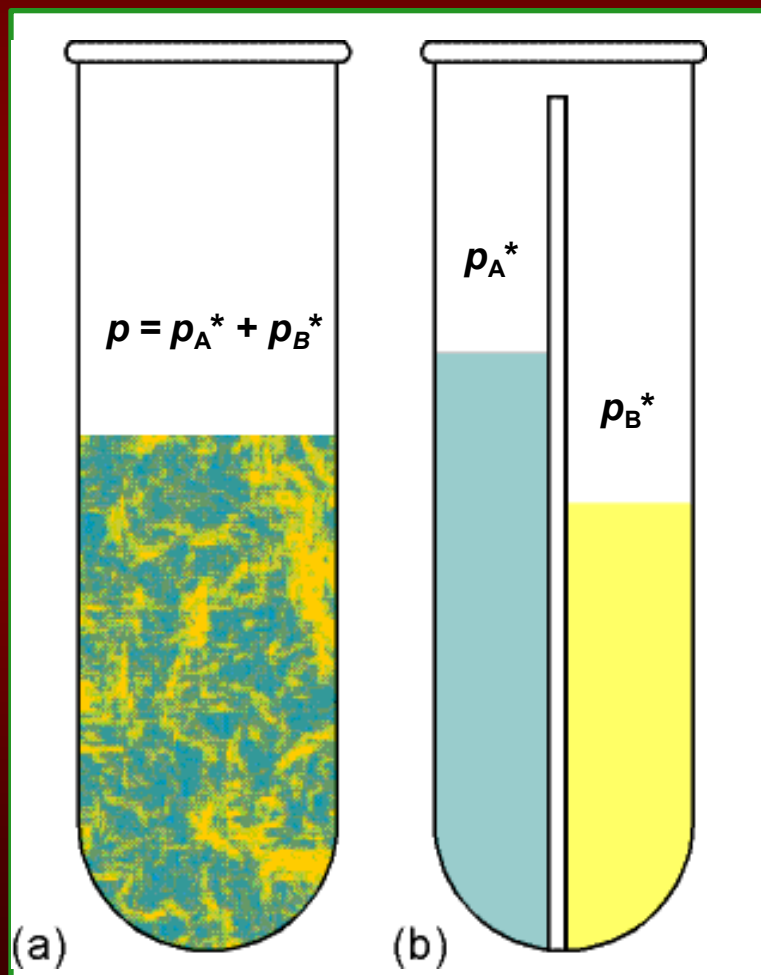


Izotermický fázový diagram



Izobarický fázový diagram

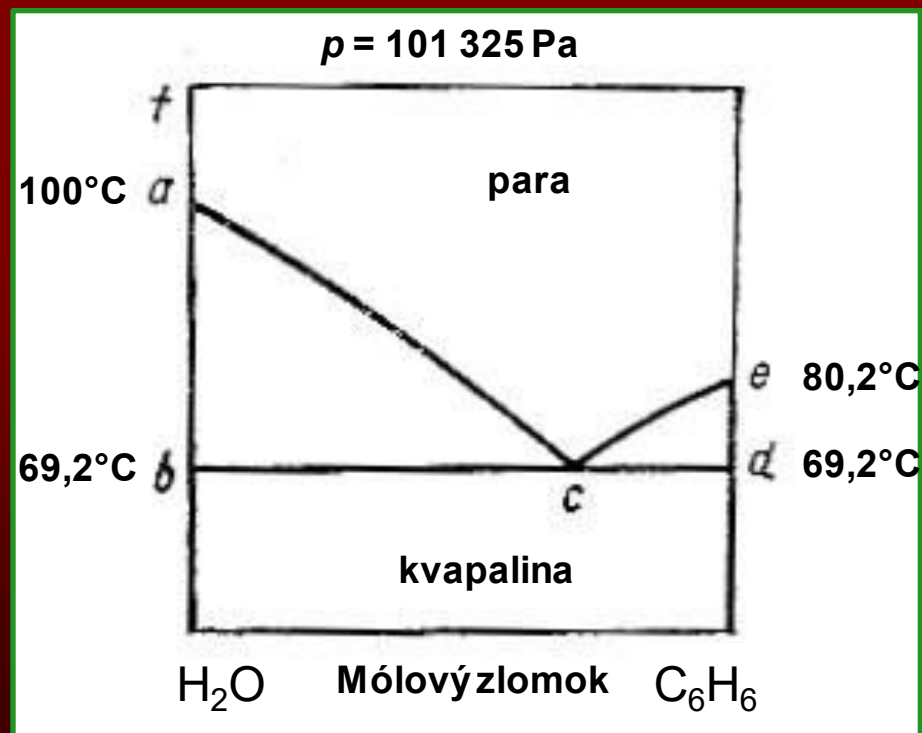
Destilácia dvoch nemiešateľných kvapalín (a) je akoby spoločná destilácia dvoch oddelených zložiek, pričom var nastáva, keď súčet parciálnych tlakov sa vyrovná vonkajšiemu tlaku



$$p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 29\,997 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{C}_6\text{H}_6}^* = 71\,327 \text{ Pa}$$

$$p = 101\,324 \text{ Pa}$$



Obmedzene miešateľné kvapaliny

Sústava dvoch kvapalín, v ktorej *neuvažujeme* o plynnej fáze \Rightarrow pri stálom tlaku

$$v = k - f + 1 = 3 - f$$

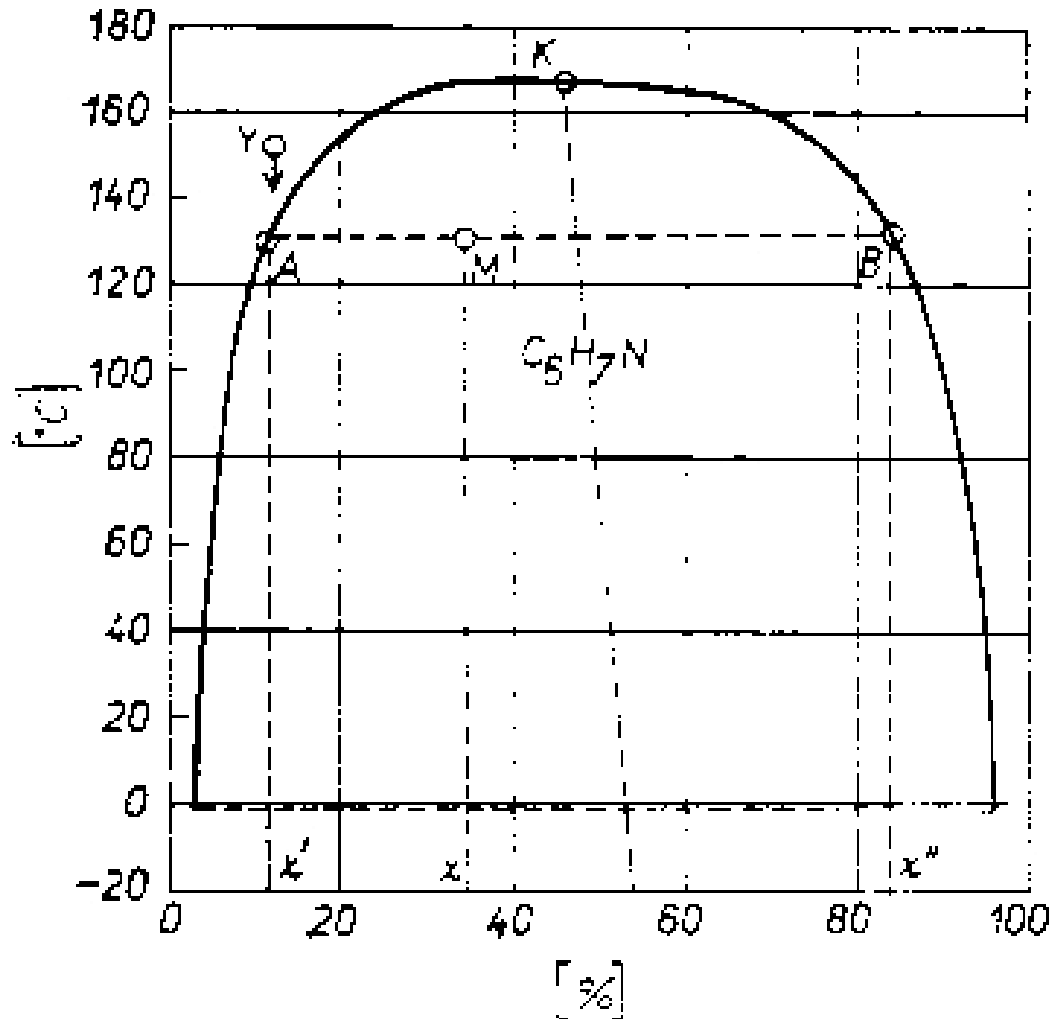
Dve navzájom obmedzene miešateľné kvapaliny $\Rightarrow f = 2, v = 1$

Vzájomná rozpustnosť s teplotou rastie, až pri určitej teplote je zloženie oboch vrstiev rovnaké a vznikne homogénny roztok = *(horná) kritická teplota rozpúšťania* (T_{HK}) \Rightarrow kvapaliny sa navzájom rozpúšťajú už neobmedzene

Mimo krivky - jednofázová, homogénna zmes

Vnútri krivky (*oblasť odmiešania*) - zmes sa rozpadá na dve vrstvy v rovnováhe

Závislosť zloženia oboch vrstiev od teploty pre sústavu anilín - voda

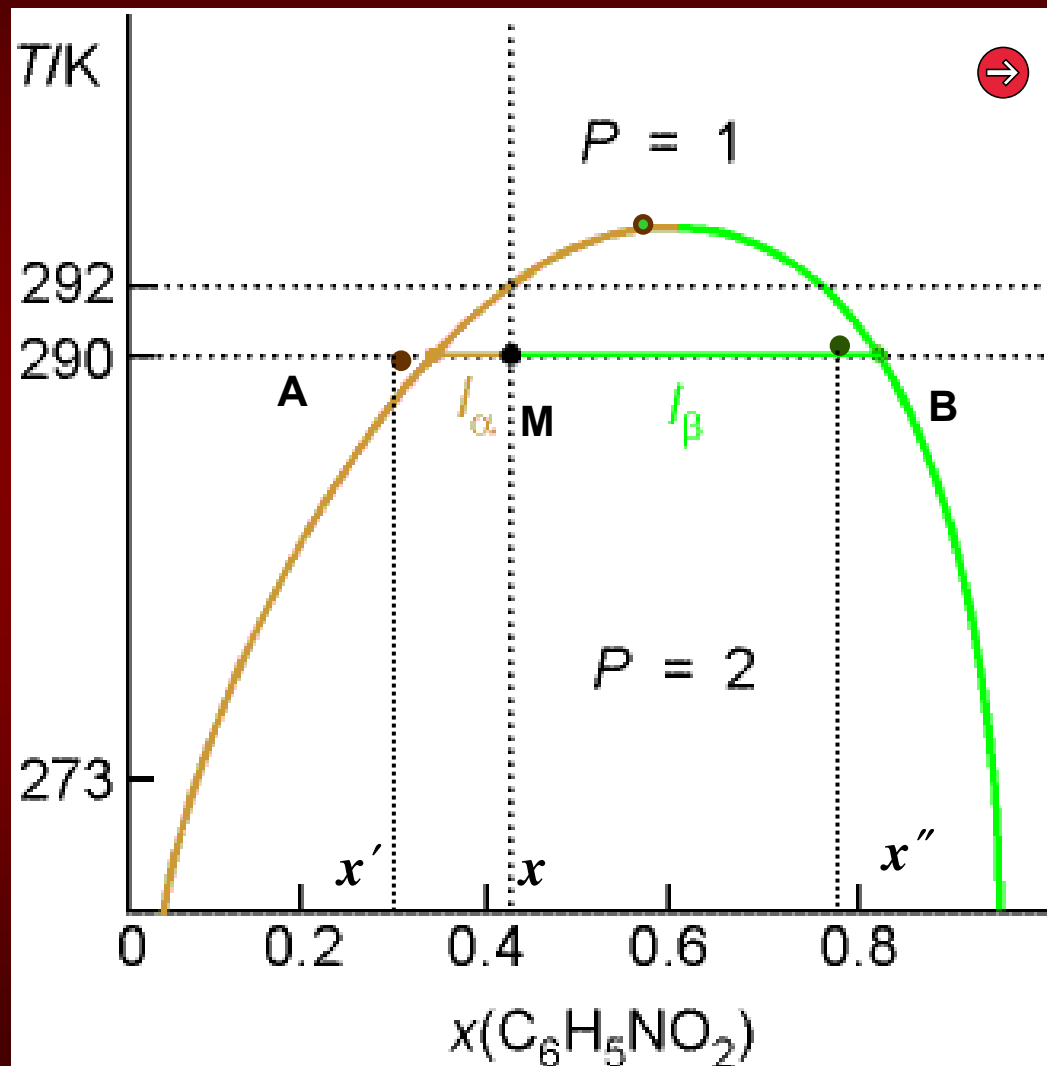


Pákové pravidlo -
ak je stav sústavy
daný bodom M , majú
spriahnuté fázy
zloženie x'_A a x''_B ,
pričom pomer
množstiev fáz zloženia
 x'_A a x''_B je daný
pomerom dĺžky
úsečiek:

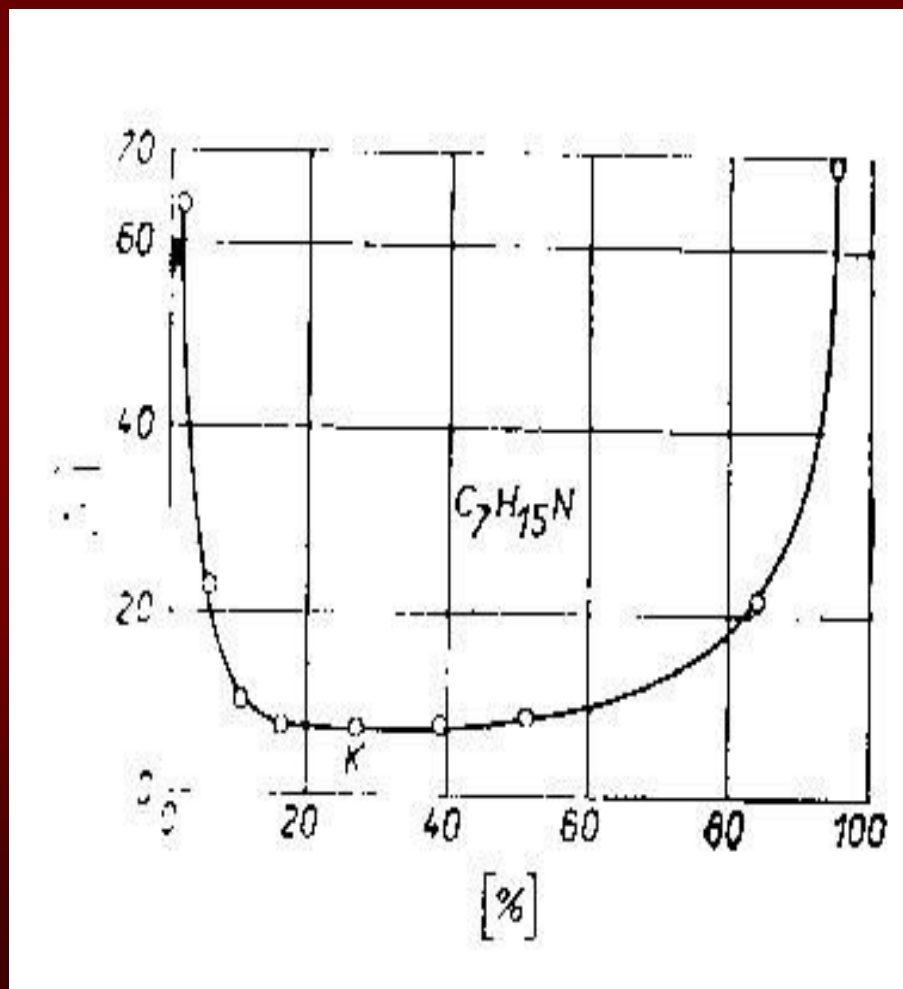
$$\frac{MB}{MA} = \frac{x_B - x_M}{x_M - x_A}$$

Konody - spojnice bodov vyjadrujúcich zloženie spriahnutých fáz

Závislosť zloženia oboch vrstiev od teploty pre sústavu hexán - nitrobenzén pri 1 atm

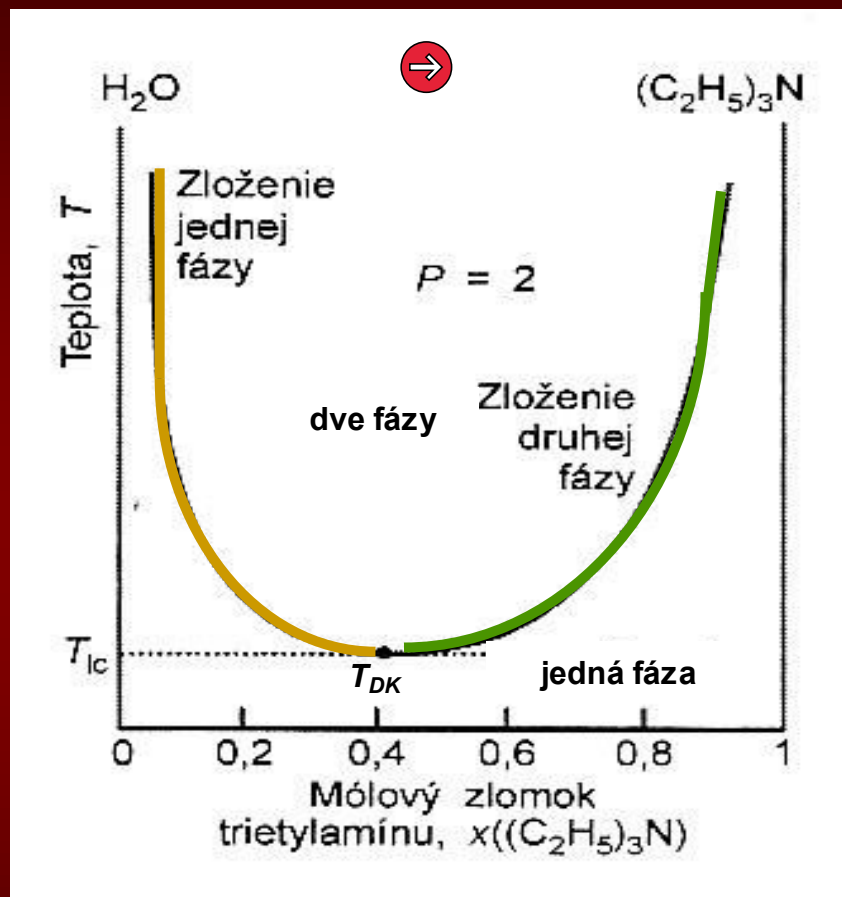


V niektorých sústavách pozorujeme znižovanie rozpustnosti s teplotou \Rightarrow **dolná** kritická teplota rozpúšťania, pod ktorou sa vytvára homogénny roztok v každom vzájomnom pomere a nad ňou sa sústava môže rozpadat' na dve vrstvy



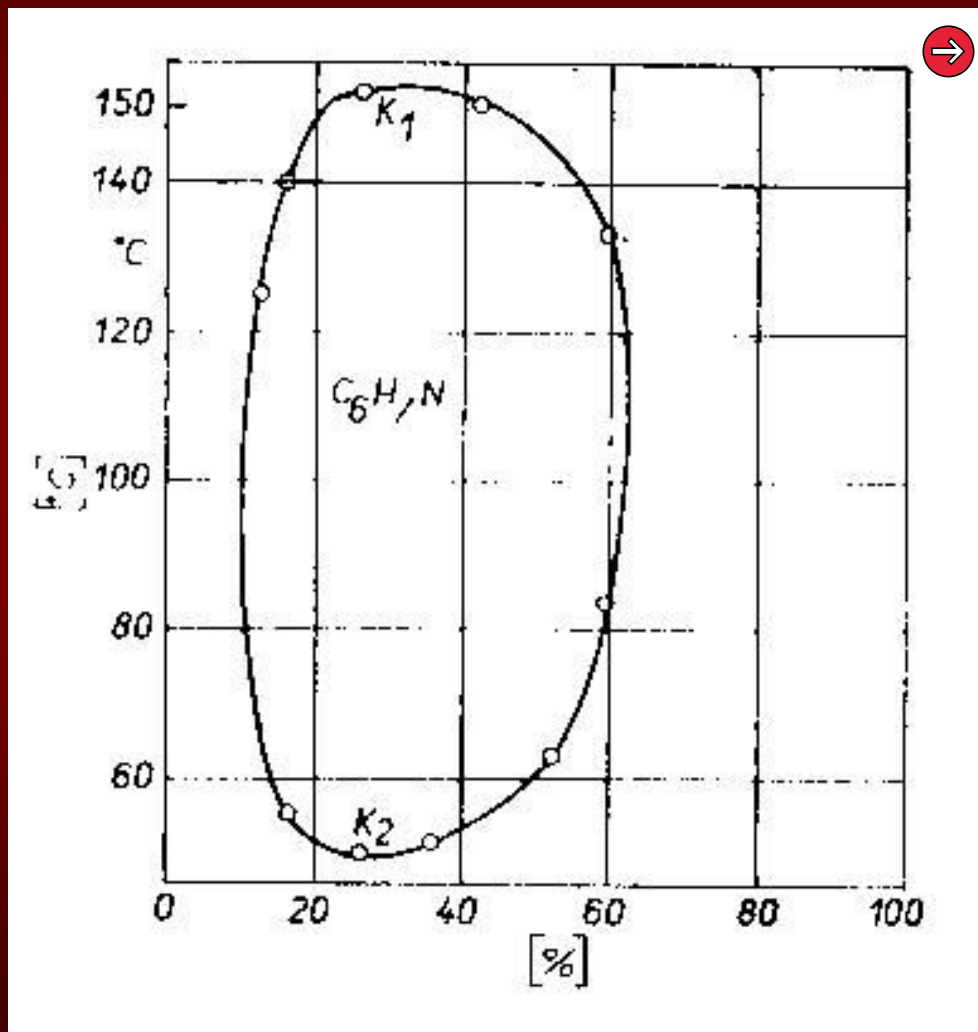
**Závislosť rozpustnosti
od teploty pre sústavu
etylperidín - voda**

Závislosť rozpustnosti od teploty pre sústavu trietylamín - voda



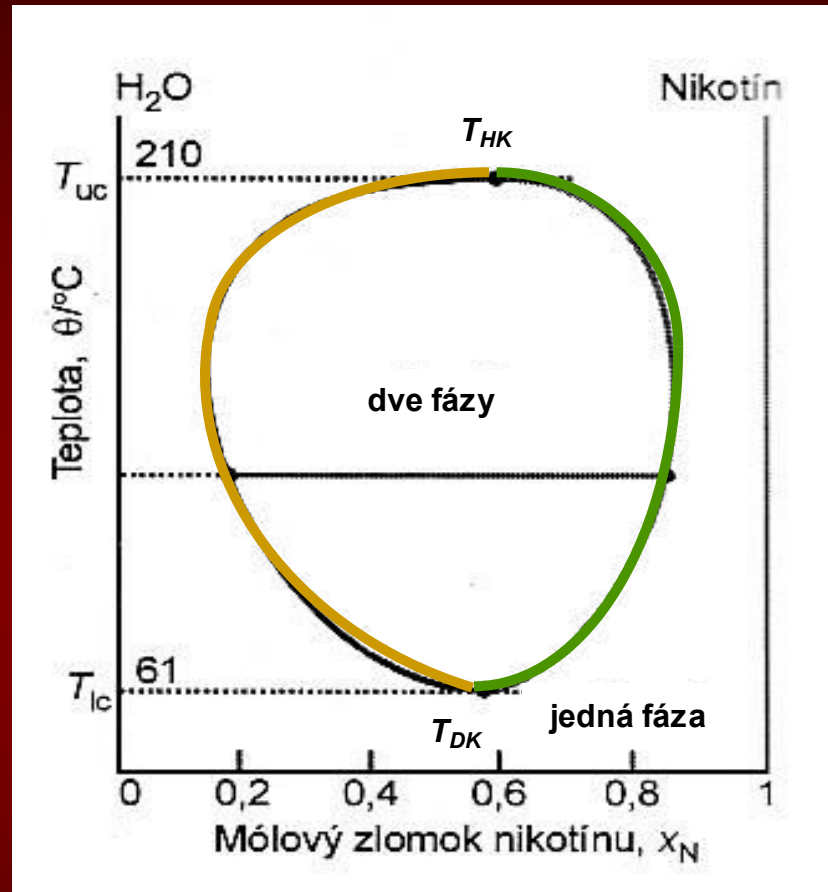
Rozpustnosť sa s teplotou *znižuje* \Rightarrow **dolná** kritická teplota rozpúšťania (T_{DK})

V zriedkavých prípadoch pozorujeme **hornú aj dolnú** kritickú teplotu rozpúšťania



**Závislosť rozpustnosti
od teploty pre sústavu
 β -pikolín - voda**

Závislosť rozpustnosti od teploty pre sústavu nikotín - voda



V zriedkavých prípadoch sa pozoruje *horná* (T_{HK}) *aj dolná* (T_{DK}) *krit. teplota rozpúšťania*

Izotermický fázový diagram sústavy dvoch obmedzene miešateľných kvapalín (napr. voda – anilín)

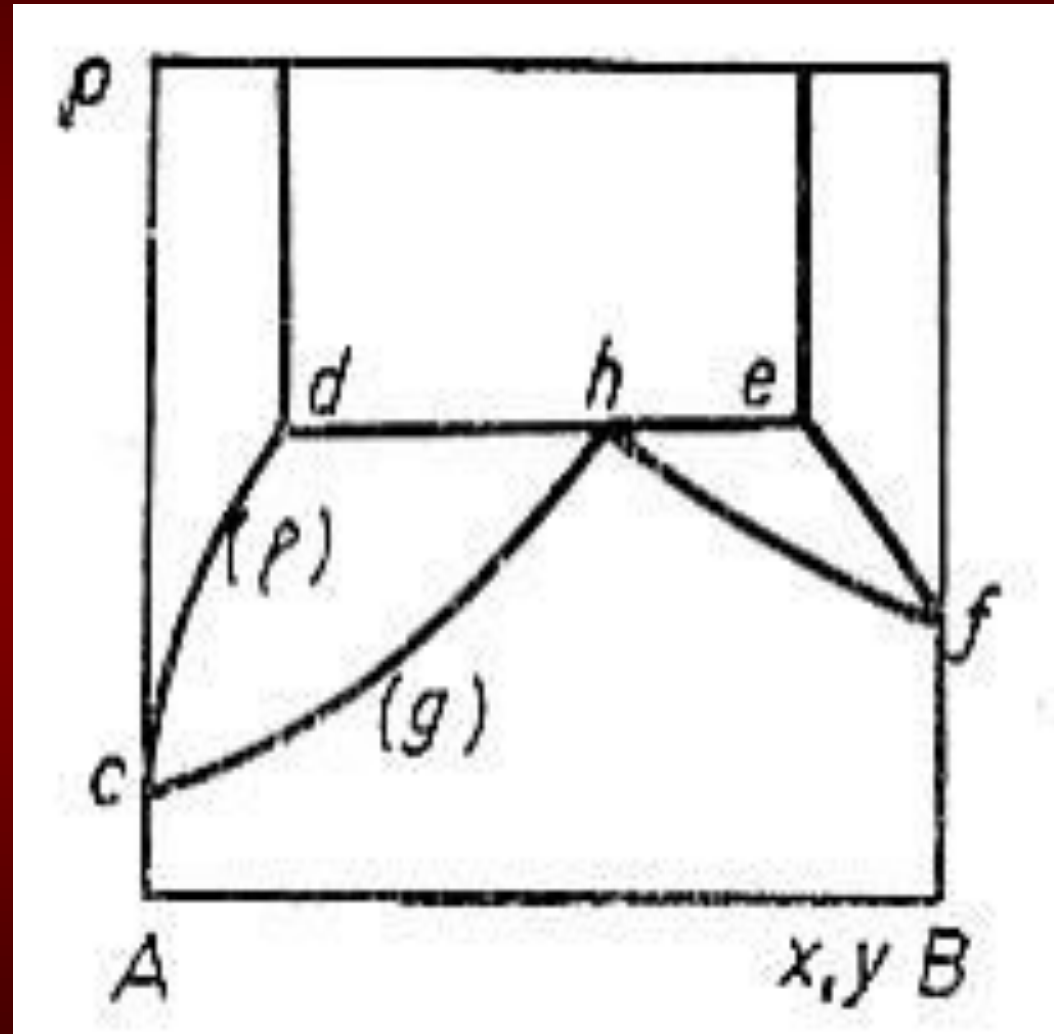
Úsek cd - jednofázový
kvapalný roztok zložky A v B

Úsek ef - jednofázový
kvapalný roztoku B v A

Krivky ch , fh - zloženie pár
roztokov A v B a B v A

Úsek de - dvojfázová
kvapalina (nasýtený kvapalný
roztok)

Bod h - zloženie pary nad
dvojfázovou kvapalnou
zmesou



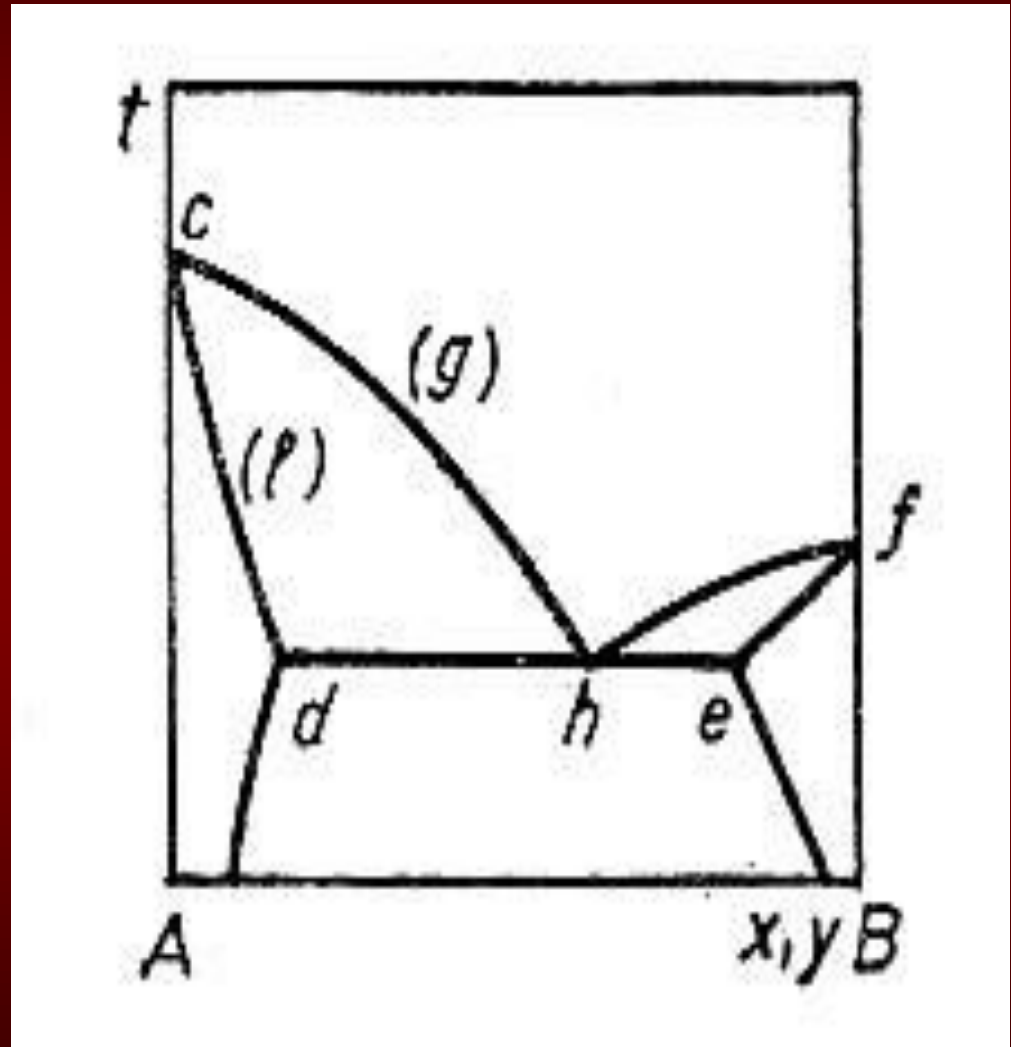
Izobarický fázový diagram sústavy dvoch obmedzene miešateľných kvapalín (napr. voda – anilín)

Krivka cd - závislosť teploty varu od zloženia roztoku A v B

Krivka ch - zloženie nasýtených pár roztokov A v B

Krivka ef - závislosť bodu varu od zloženia roztoku B v A

Krivka hf - zloženie nasýtených pár roztokov B v A



Kondenzované sústavy

Kondenzovaná sústava:

- systém, v ktorom nie je prítomná plynná fáza
- systém obsahujúci aspoň jednu zložku v tuhej fáze

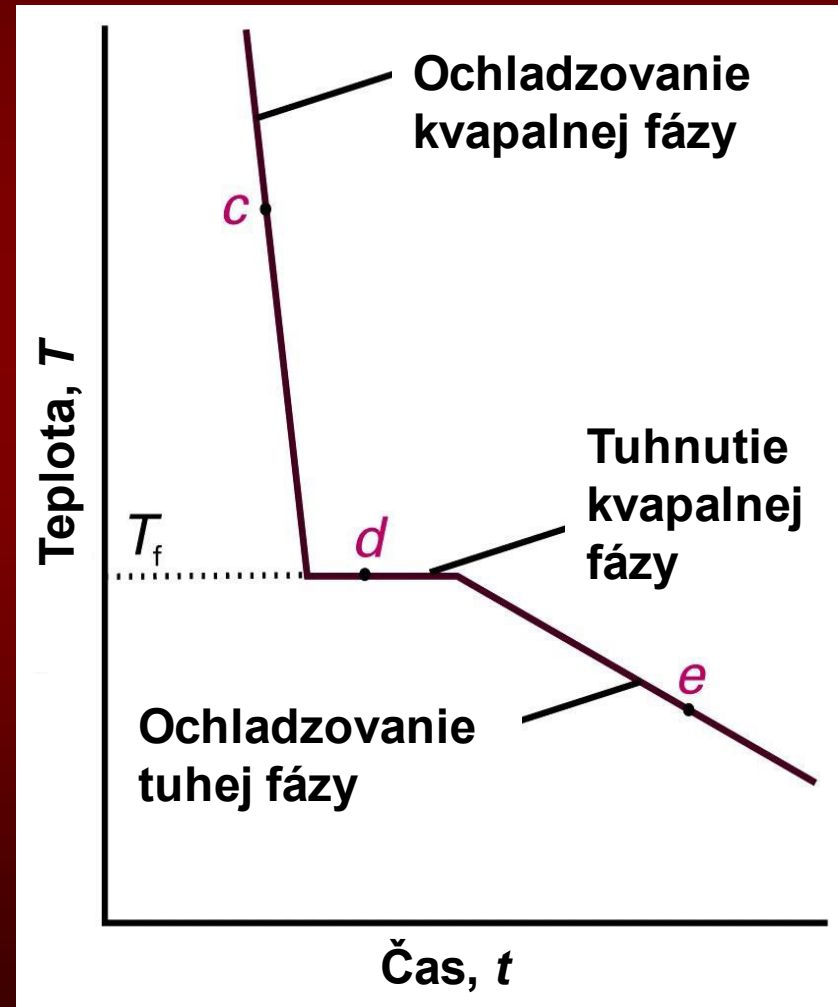
Binárne kondenzované sústavy:

- I. typ** - zložky sa v kvapalnom stave neobmedzene rozpúšťajú, v tuhom stave sa nerozpúšťajú ani nevytvárajú zlúčeniny
- II. typ** - zložky sú neobmedzene rozpustné v tuhom aj kvapalnom stave, nevytvárajú vzájomné zlúčeniny
- III. typ** - zložky sa v tuhom stave obmedzene rozpúšťajú
- IV. typ** - zložky tvoria tuhú zlúčeninu, ktorá je stála pri svojom bode topenia
- V. typ** - zložky tvoria tuhú zlúčeninu, ktorá nie je stála pri svojom bode topenia
- VI. typ** - zložky sú v kvapalnom stave obmedzene rozpustné

Fyzikálno-chemická analýza - pri fázovej premene dochádza k náhlej zmene väčšiny fyzikálnych vlastností látky (tepelná kapacita, tepelná vodivosť, hustota, rozt'ažnosť, magnetická permeabilita, elektrická vodivosť atď.)

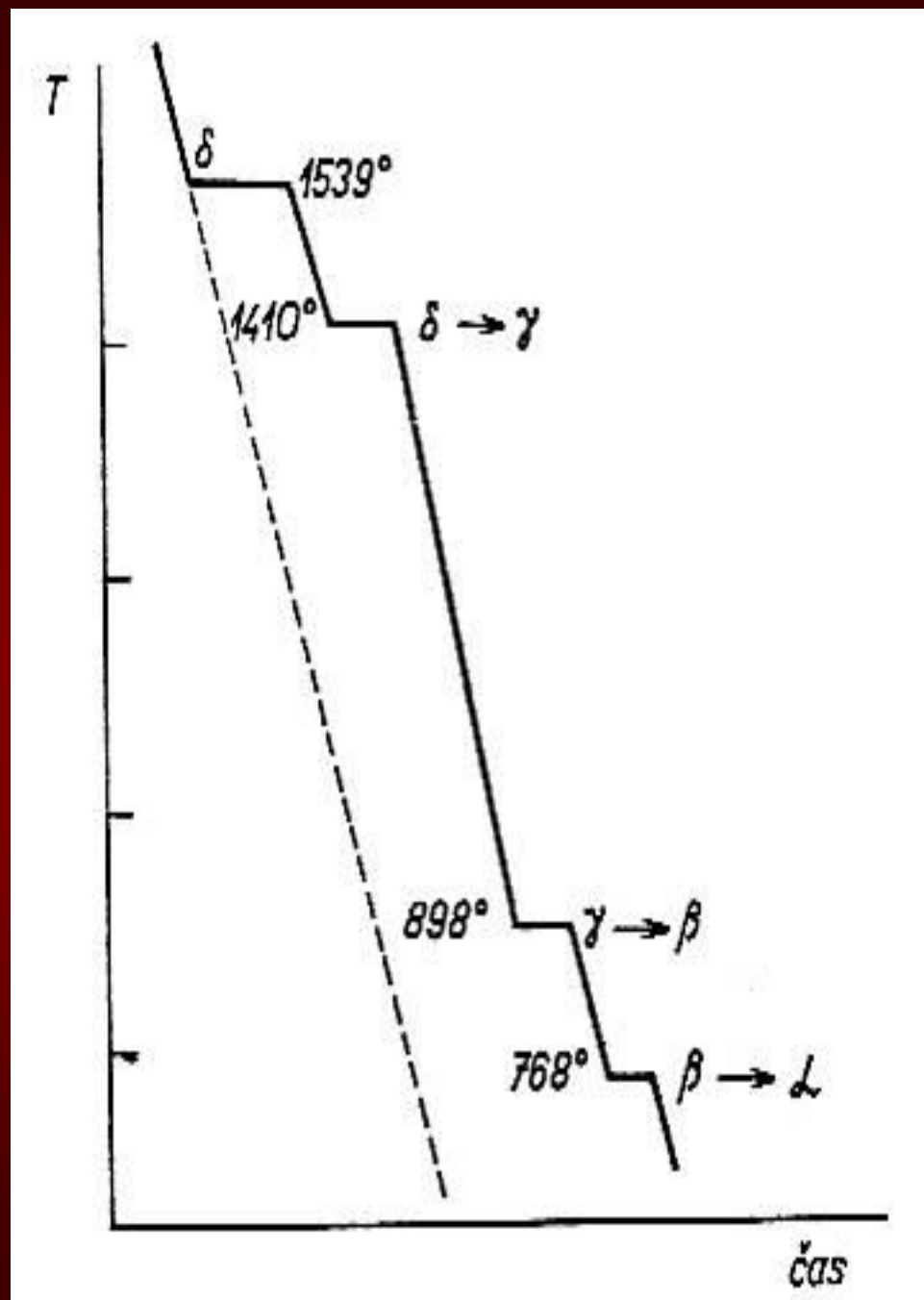
Termická analýza - skúmaná vzorka sa pomaly ochladzuje a registruje sa závislosť jej teploty od času \Rightarrow **krivka chladnutia**, ktorej spojitý priebeh sa narúša pri fázových premenách

Schéma kriviek chladnutia



Pri ochladzovaní *tuhej* fázy
sú možné zlomy v dôsledku
polymorfných premien
kryštálovej štruktúry \Rightarrow
nemusí prebiehať vždy po
spojitej krivke

Krivka chladnutia železa



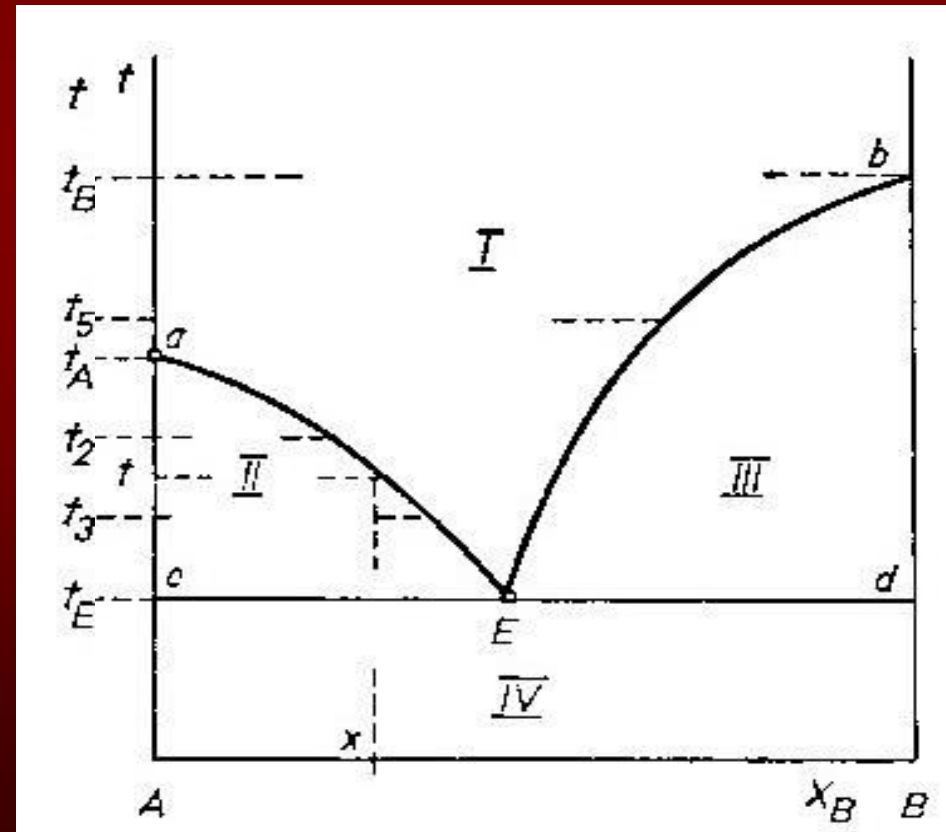
Fázové diagramy kondenzovaných sústav

- vyjadrujú závislosť teploty topenia od zloženia

Binárna sústava I. typu - zložky A a B sú v kvapalnom stave neobmedzene rozpustné, kým v tuhom stave nevytvárajú ani vzájomný roztok ani chemickú zlúčeninu

**Oblast' I - jednofázový
kvapalný roztok (tavenina)
($f = 1, \nu = 2$)**

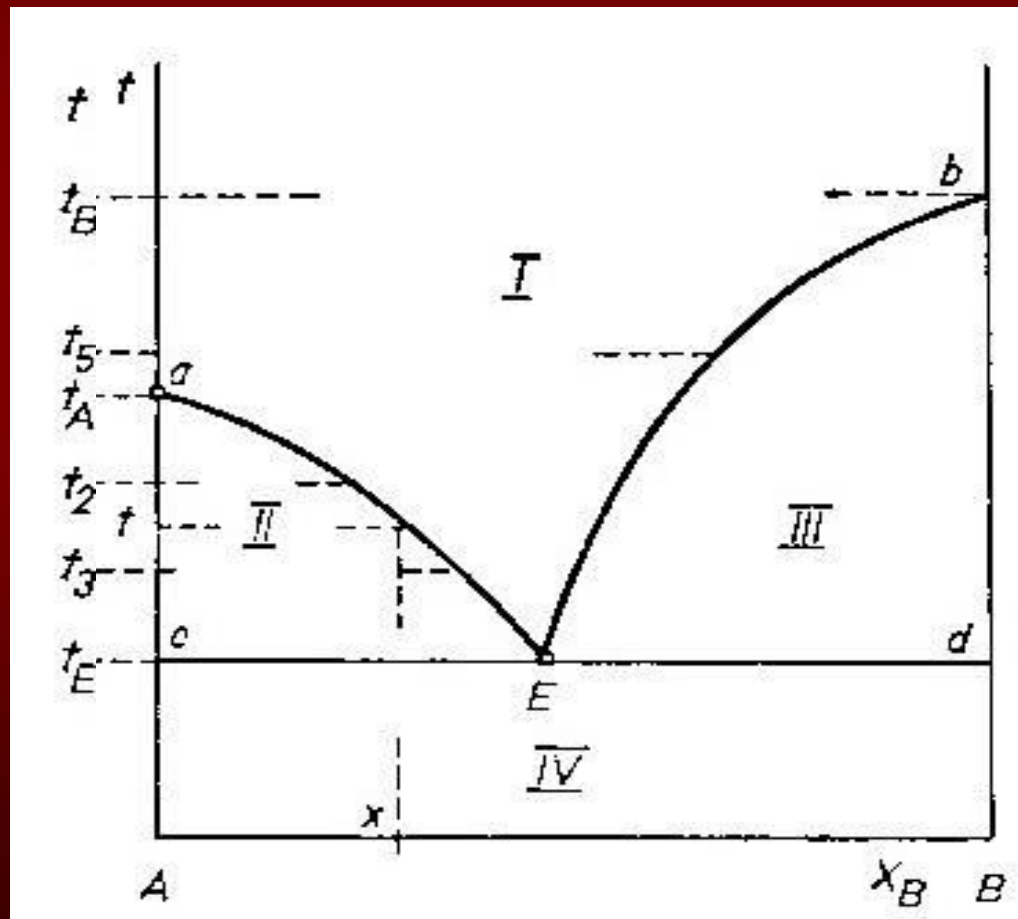
- krivky E_b a E_a sa nazývajú *likvidus*



Oblast' II - vyjadruje koexistenciu dvoch fáz – kvapalného roztoku (taveniny) a čistej tuhej zložky A ($f = 2, \nu = 1$)

Oblast' III - vyjadruje koexistenciu kvapalnej fázy a čistej tuhej zložky B ($f = 2, \nu = 1$)

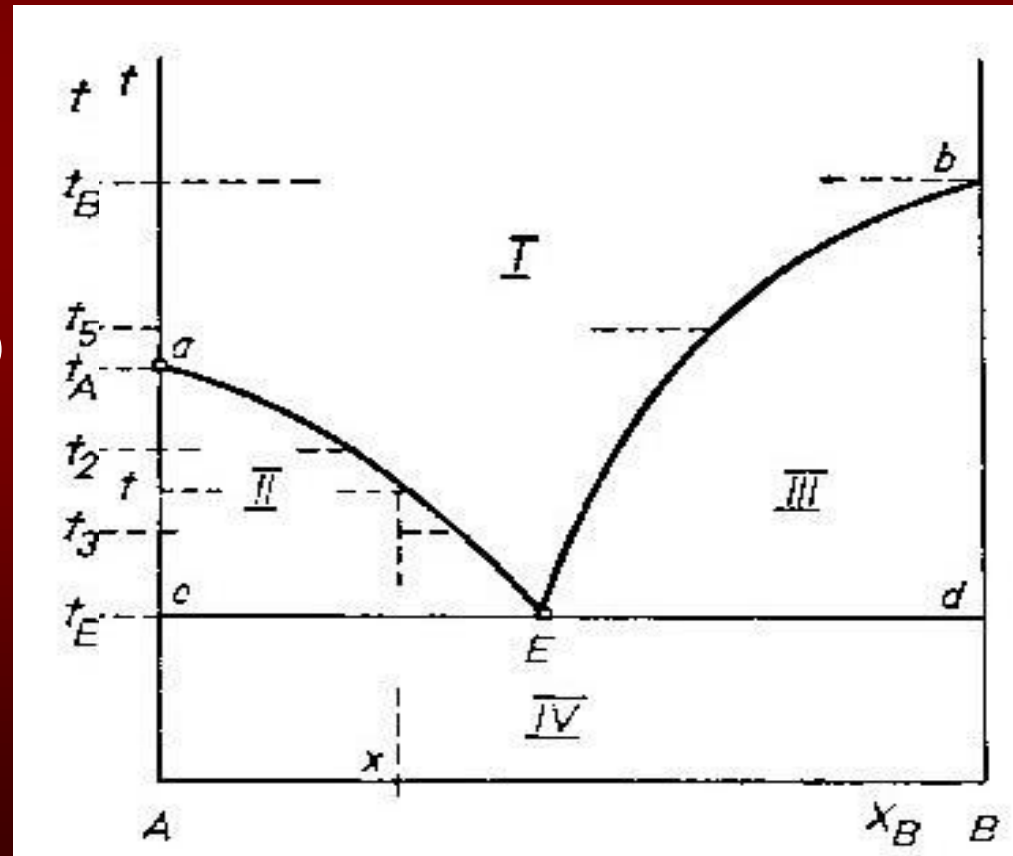
Oblast' IV zodpovedá mechanickej zmesi tuhých zložiek A a B ($f = 2, \nu = 1$)



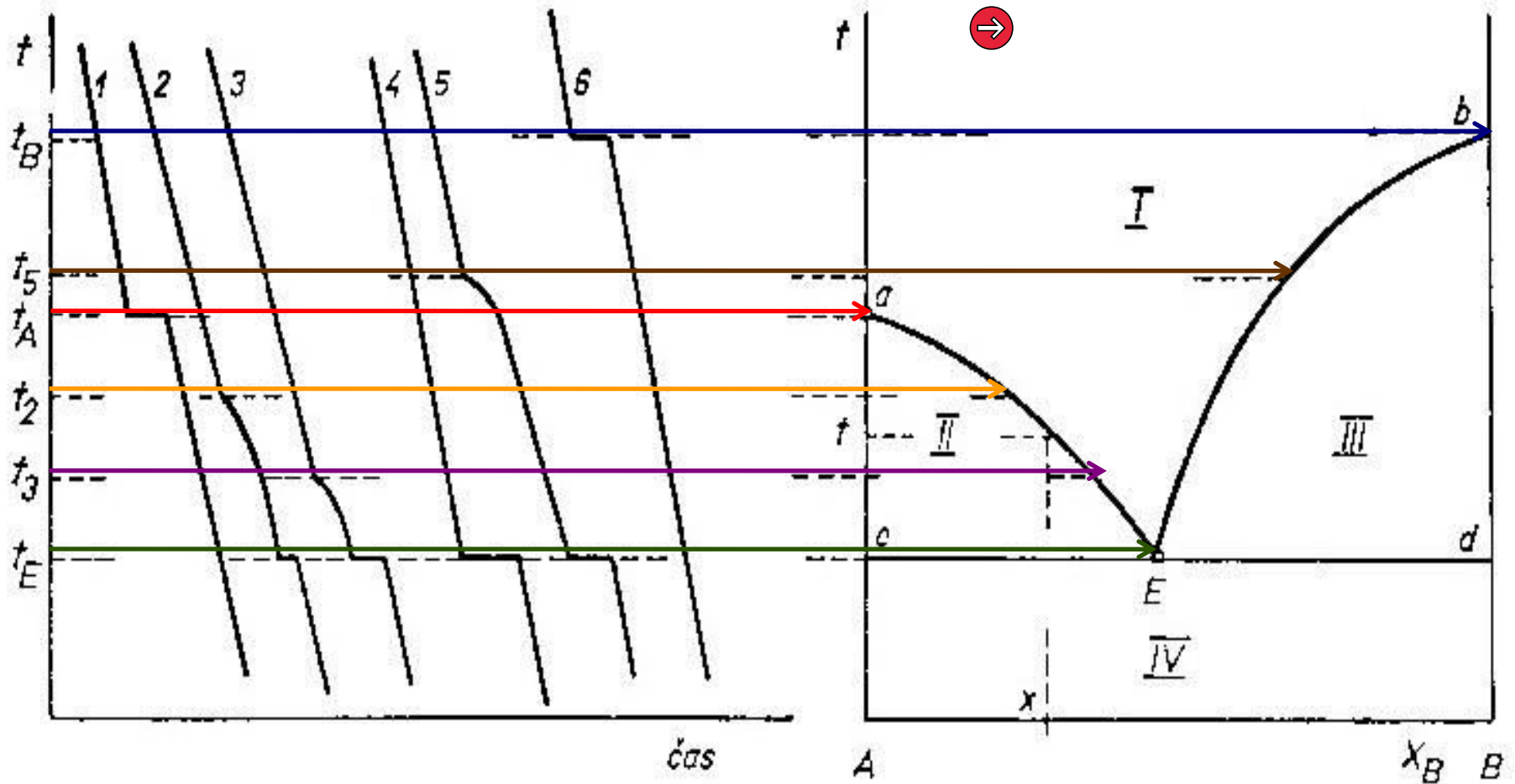
Pri teplote t_E sú vedľa seba v rovnováhe 3 fázy (tuhá A, tuhá B, kvapalný roztok A + B) \Rightarrow sústava je nonvariantná ($f = 3, k = 2, \nu = 2 + 1 - 3 = 0$), nazýva sa **eutektikum** \Rightarrow za daného tlaku môže sústava existovať len pri určitom konštantnom zložení a určitej presne danej konštantnej teplote vyjadrenej bodom **E, eutektický bod**

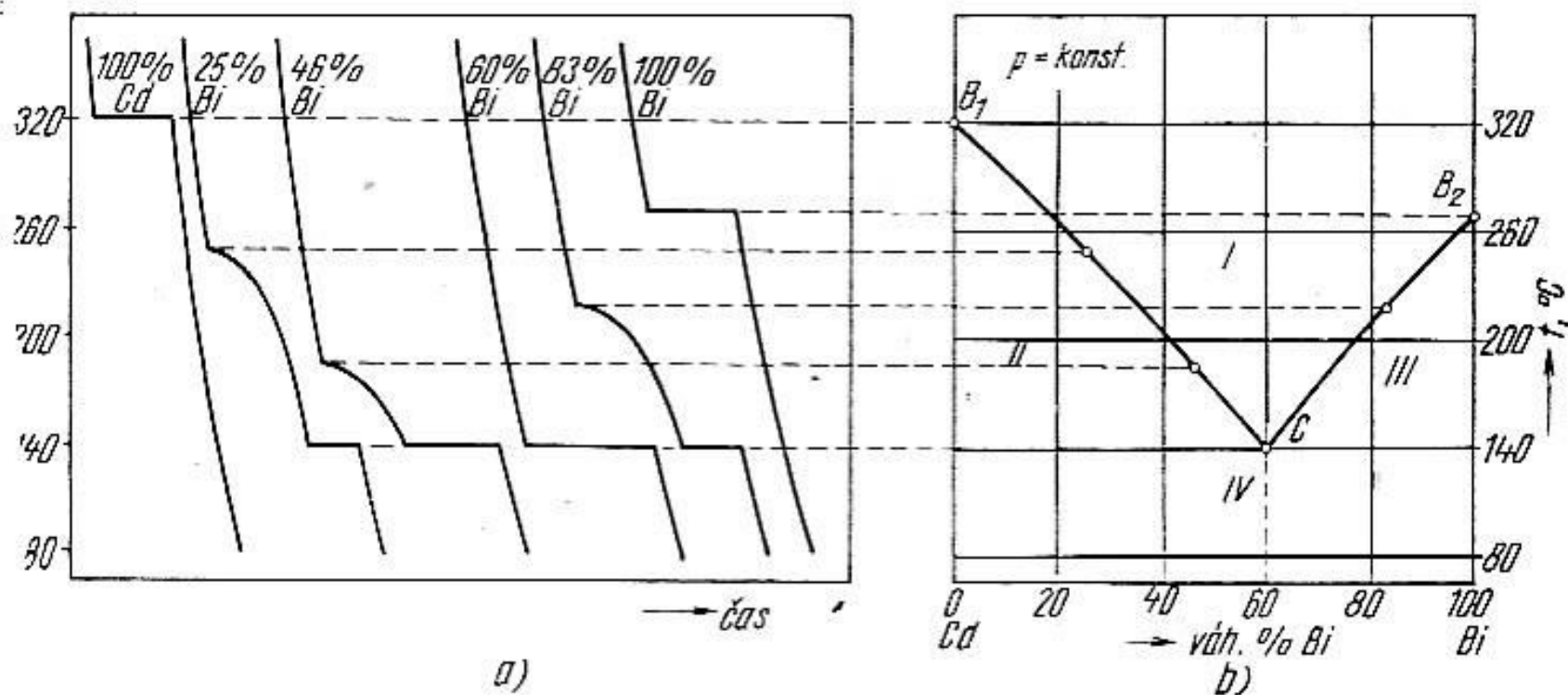
Pod priamkou cEd (solidus)
už nemôže existovať
kvapalný roztok \Rightarrow
len tuhé fázy (čisté tuhé látky)

Pri teplotách nad krivkami
aE a bE (likvidus) existuje
v sústave **len kvapalná fáza**



Fázový diagram možno zostrojiť na základe *termickej analýzy*,
t.j. sledovaním časového priebehu teploty pri ochladzovaní
kvapalného roztoku \Rightarrow *krivky chladnutia*

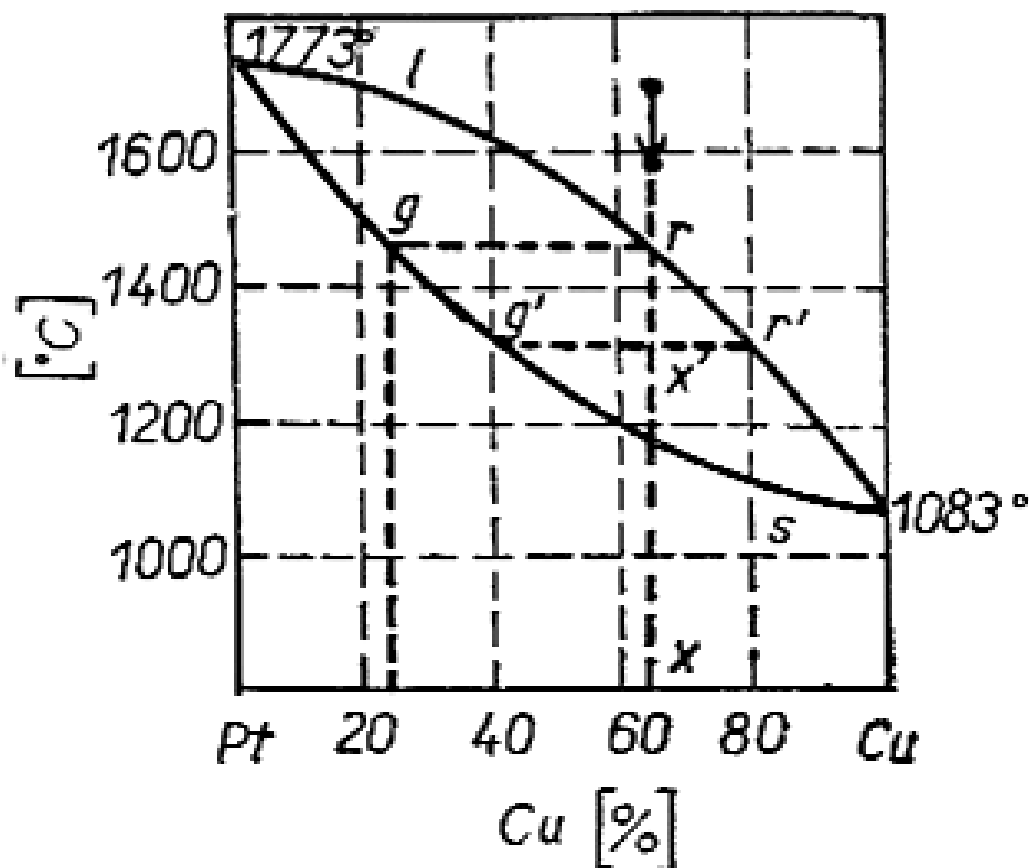




Obr. 140. Izobarický fázový diagram soustavy kadmium—vizmut (b), sestrojený z křivek chladnutí (a)

I - směsná tavenina, *II* - tuhé kadmium a tavenina nasycená kadmíem,
III - tuhý vizmut a tavenina nasycená vizmutem, *IV* - tuhé kadmium a tuhý vizmut

Binárna sústava II. typu - zložky A a B sú navzájom aj v tuhej fáze neobmedzene rozpustné, t.j. vytvárajú *tuhý roztok* (zmesové kryštály) \Rightarrow proces tuhnutia je veľmi podobný kondenzácii dvoch navzájom neobmedzene rozpustných kvapalín zo zmesi ich pary (napr. Cu + Pt, Fe + Ni, Ag + Au, Cu + Ni, ...)



Fázový diagram
sústavy Pt + Cu

Binárna sústava III. typu - zložky sú v tuhej fáze navzájom obmedzene rozpustné \Rightarrow prechod medzi dvoma krajnými prípadmi dokonalej rozpustnosti a dokonalej nerozpustnosti v tuhej fáze

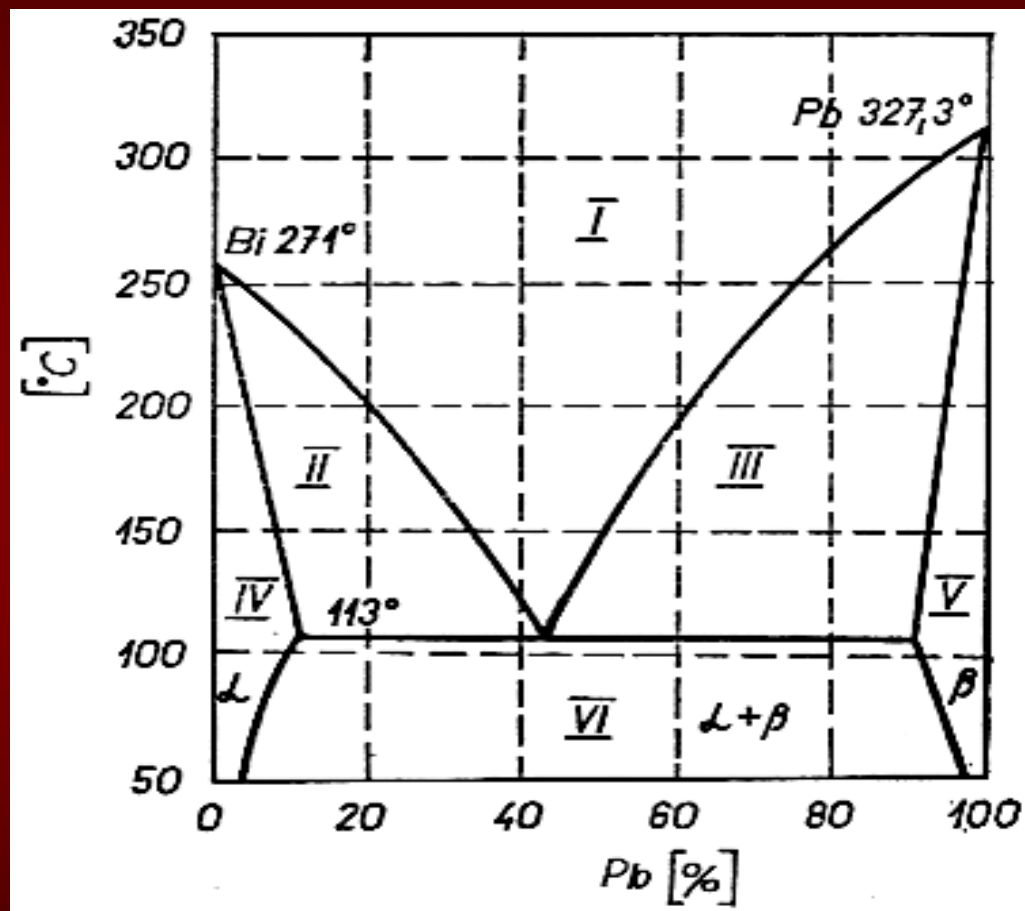
Oblasť I - kvapalná fáza

Oblasť II - koexistencia kvapalnej taveniny a tuhej fázy α (roztok Pb v Bi)

Oblasť III - rovnováha taveniny a tuhej fázy β (tuhý roztok Bi v Pb)

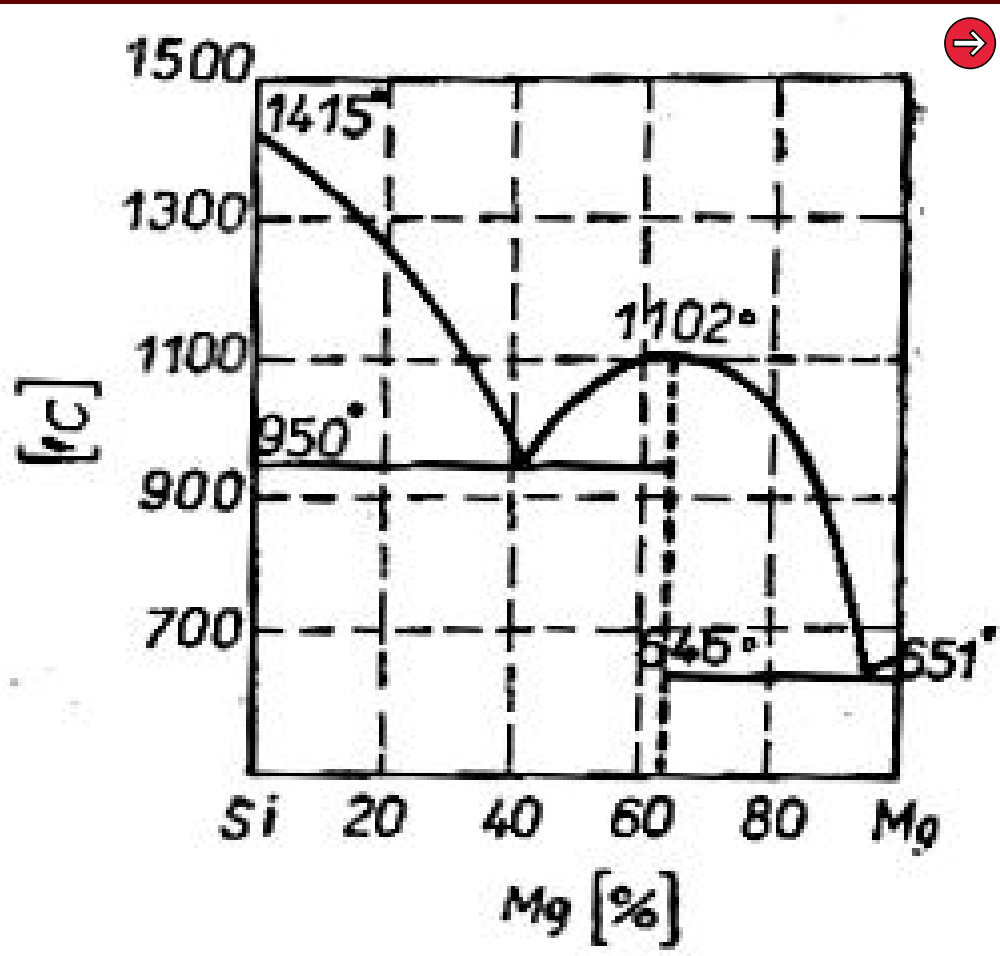
Oblasti IV a V - homogénny tuhý jednofázový roztok α a β

Oblasť VI - mechanická zmes oboch tuhých fáz $\alpha + \beta$



Izobarický fázový diagram
sústavy Bi + Pb

Binárna sústava IV. typu - zložky A a B pri vzájomnom rozpúšťaní spolu chemicky reagujú za vzniku tretej zložky AB \Rightarrow treba zostrojiť dva diagramy - jeden pre roztok zložiek A v AB, druhý pre roztok AB v B



Kongruentný bod - bod, v ktorom má roztok rovnaké zloženie ako tuhú fázu (maximum krivky)

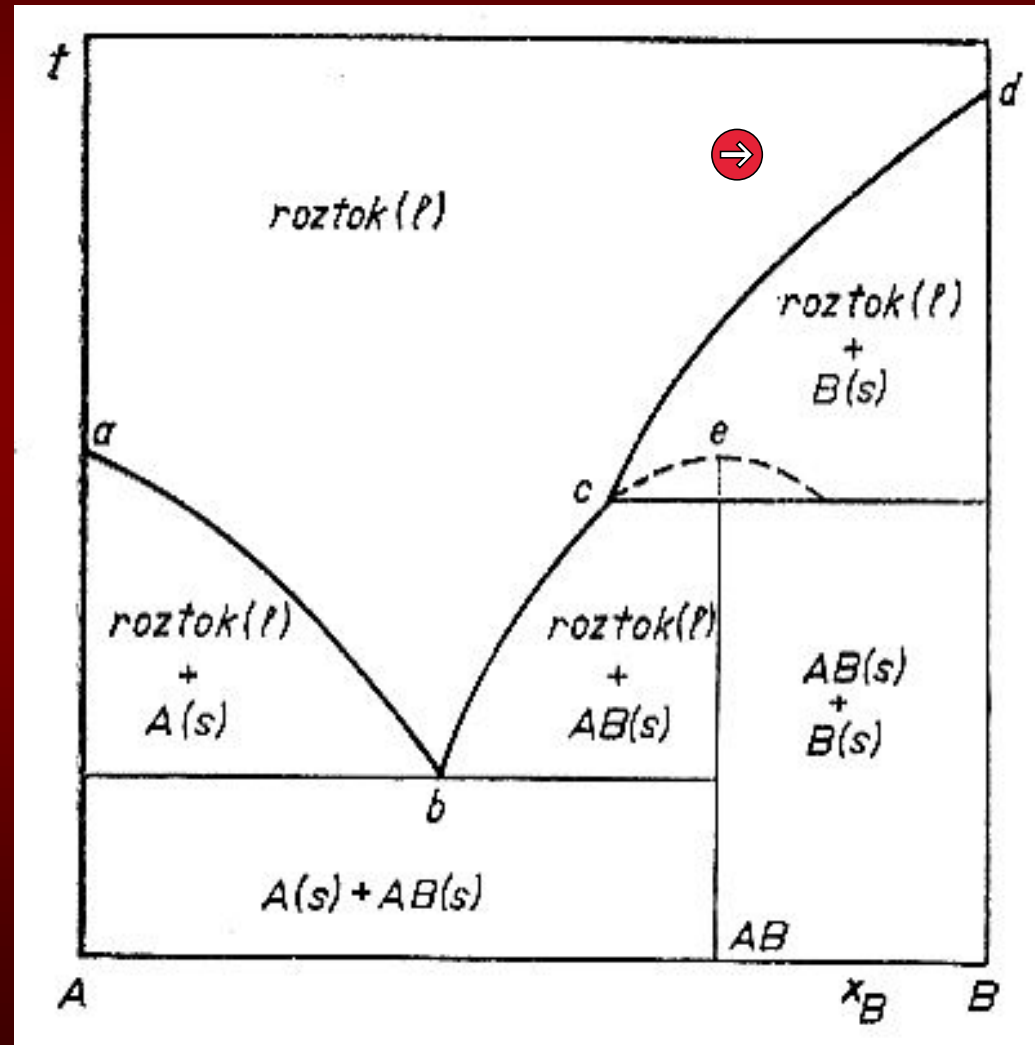
Kongruentná zlúčenina - zlúčenina, ktorá je v rovnováhe s kvapalným roztokom rovnakého zloženia

Izobarický fázový diagram sústavy Si + Mg

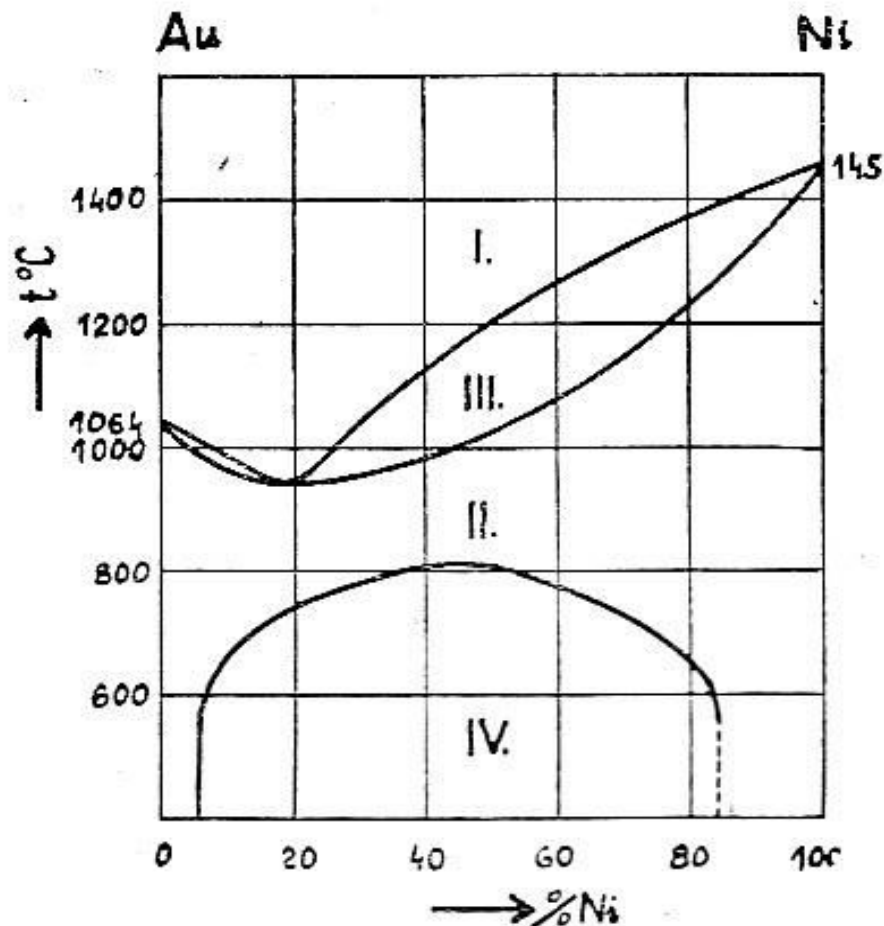
Binárna sústava V. typu - zložky tvoria tuhú zlúčeninu, ktorá nie je stála pri svojom bode topenia \Rightarrow niekedy sa tuhá zlúčenina rozkladá skôr než sa dosiahne jej bod topenia \Rightarrow zlom na krivke (Au + Sb)

Inkongruentný bod - bod, v ktorom má roztok iné zloženie ako tuhnúca fáza (c)

Inkongruentná zlúčenina - zlúčenina, ktorá nemôže byť v rovnováhe s kvapalinou rovnakého zloženia



Binárna sústava VI. typu - zložky A a B sa v kvapalnej fáze rozpúšťajú iba čiastočne (Pb + Zn, Fe + Cu, Cu + Cu₂O)

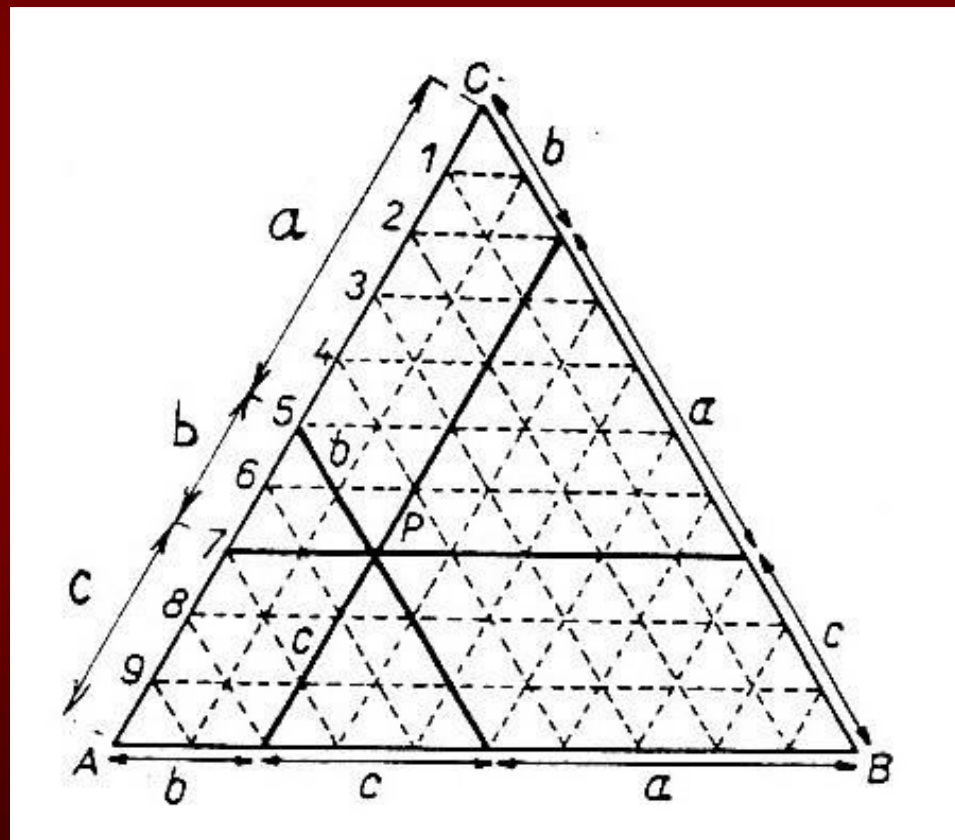


Obr. 185. Fázový diagram soustavy Au — Ni. Oblast homogenní taveniny (I); oblast homogenní tuhé fáze (II); oblast koexistence kapaliny a tuhé fáze (III); oblast koexistence obou tuhých fází (IV).

Trojzložkové sústavy

V trojzložkovej sústave - $k = 3 \Rightarrow v = 5 - f \Rightarrow$ v rovnováhe je možných 5 fáz vedľa seba

Pri stálom tlaku a stálej teplote sa zloženie trojzložkových sústav graficky znázorňuje pomocou –
Gibbsovo trojuholníka



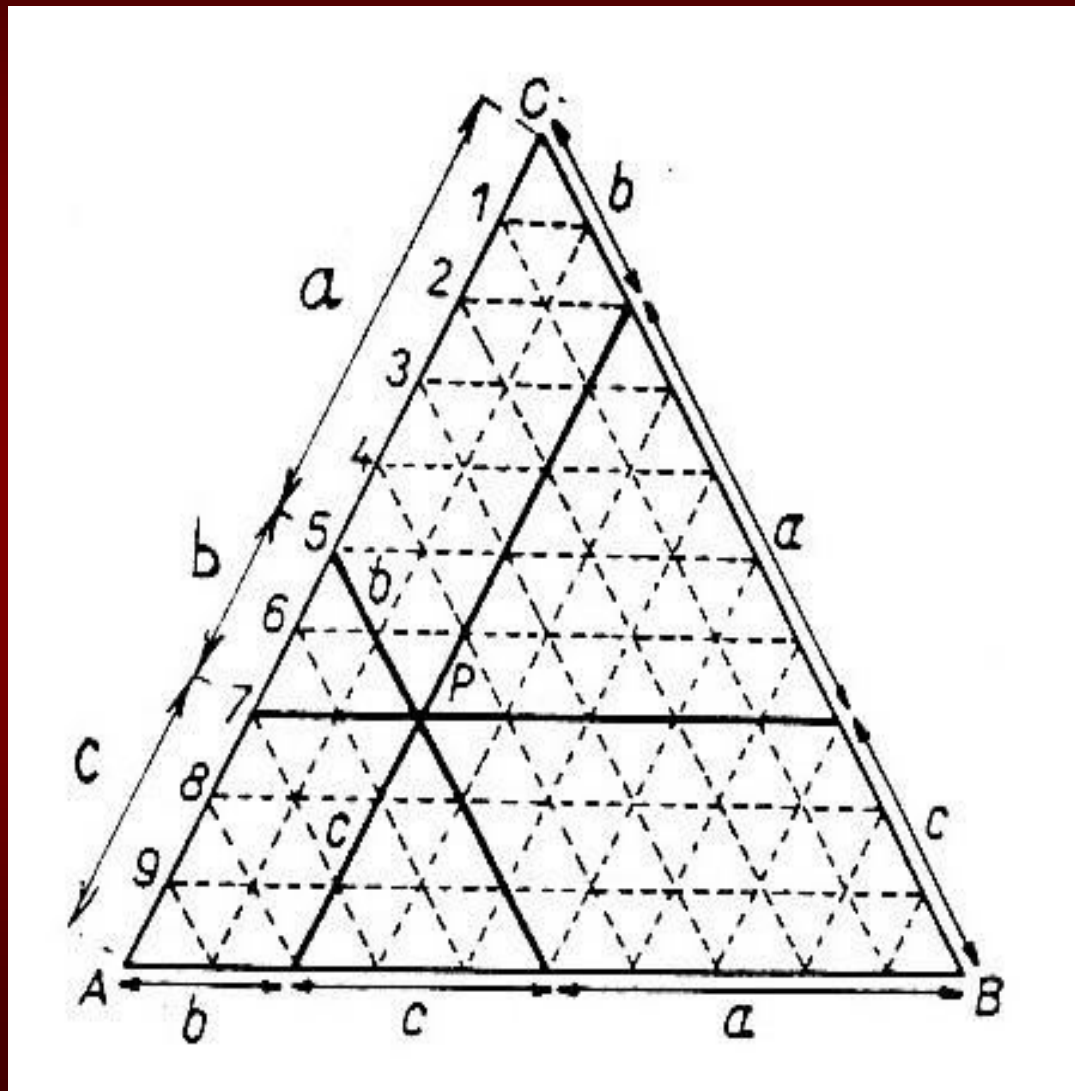
Gibbsov koncentračný trojuholník

Vrcholy A, B, C

predstavujú čisté zložky

Body ležiace na stranách trojuholníka odpovedajú binárnej zmesi a udávajú mólový (hmotnostný) zlomok príslušných zložiek tejto zmesi

Každý bod vnútri trojuholníka zodpovedá ternárnej sústave a určuje mólové zlomky všetkých troch zložiek



Izotermický fázový diagram ternárnej sústavy s obmedzene miešateľnými zložkami A – B a neobmedzene rozpustnými zložkami A – C a B – C

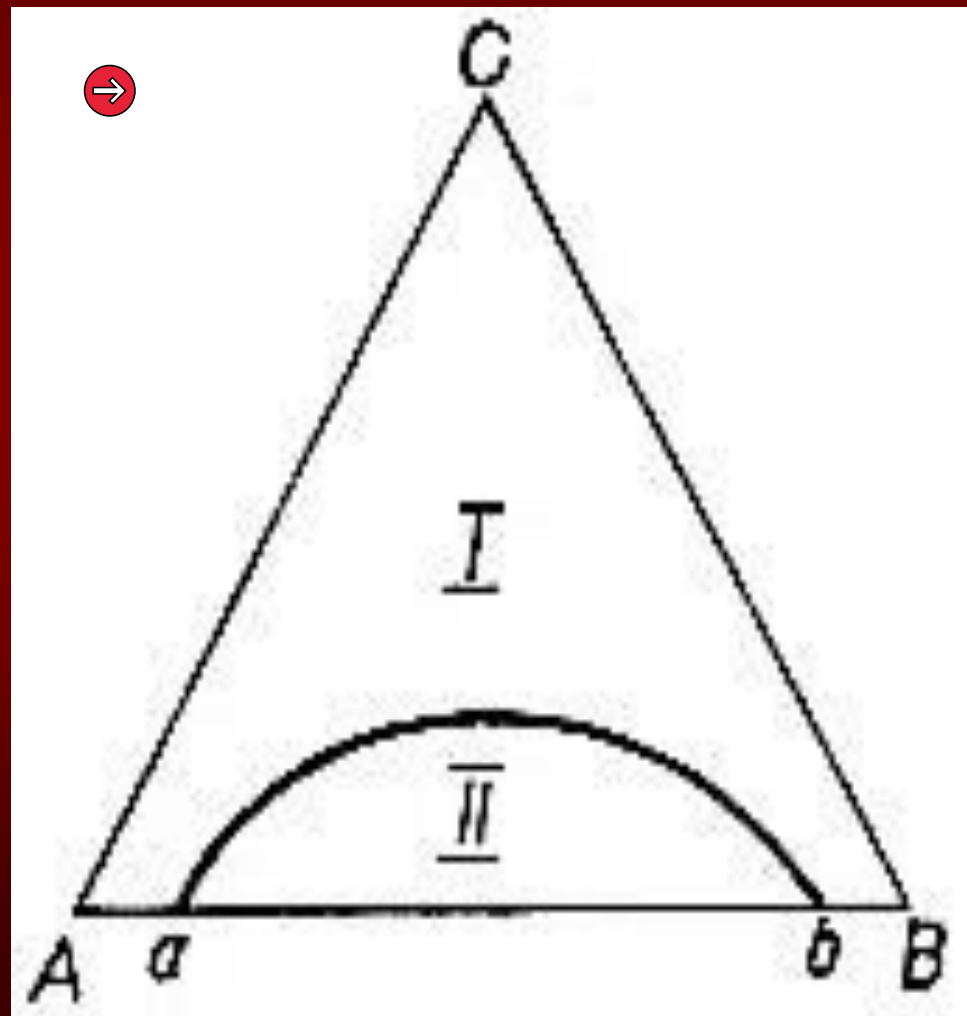
(A: chloroform, B: voda, C: kyselina octová)

Binodálna krivka:

- krivka rozpustnosti A v B a B v A v závislosti od koncentrácie zložky C
- rozdeľuje trojuholníkový diagram na dve oblasti

Oblasť I - jednofázová homogénna sústavu

Oblasť II - *oblasť odmiešania* - dve kvapalné fázy vedľa seba



Rozdeľovací zákon

- máme sústavu **dvoch navzájom sa nemiešajúcich kvapalín s látkou rozpustenou** v týchto dvoch kvapalinách

Za rovnováhy

$$\mu_1 = \mu_2$$

alebo

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

Z toho dostaneme

$$\frac{a_1}{a_2} = \exp \left(\frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{RT} \right) = k \quad \text{\textit{k - rozdeľovací koeficient}}$$

Rozdeľovací zákon - pomer aktivít látky rozpustenej v dvoch stýkajúcich sa kvapalinách je pri stálej teplote konštantný

Pre zriedené roztoky $\frac{x_1}{x_2} = k$ alebo $\frac{c_1}{c_2} = k$

Keď je koncentrácia jednej nasýtenej vrstvy (rozpustnosť) S_1 a druhej S_2 , platí

$$\frac{S_1}{S_2} = k$$

Všeobecnejšia forma rozdeľovacieho zákona (W. Nernst, 1890) – každá látka sa medzi dvoma fázami rozdeľuje svojím vlastným rozdeľovacím koeficientom nezávisle od prítomnosti iných látok

- rozdeľovací zákon umožňuje nájsť najvhodnejšie podmienky pre **extrakciu** látky z roztoku

Extrakcia

- **extrakcia** látky z roztoku pretrepaním s iným rozpúšťadlom, v ktorom sa daná látka rozpúšťá lepšie
- najvýhodnejšie možno extrahovať s čo najmenšími podielmi extrahujúceho rozpúšťadla

Nech je napríklad v 1 litri vody rozpustených g gramov látky a na extrakciu je k dispozícii 1 liter benzénu:

- po extrakcii
$$\frac{g_1}{g_2} = k$$

Ked'že platí
$$g_1 + g_2 = g$$

⇒ množstvo, ktoré po extrakcii zostane vo vodnej vrstve g_1

$$g_1 = g \frac{k}{1 + k}$$

Ak namiesto jednej extrakcie celým litrom extrahujeme postupne **n ráz množstvom $1/n$ litra benzénu**, platí po prvej extrakcii:

Všeobecne po n extrakciách

$$g_1'^n = g \left(\frac{kn}{1 + kn} \right)^n$$

Porovnaním tohto vzťahu s

$$g_1 = g \frac{k}{1 + k}$$



zistíme, že $g_1'^n$ (množstvo, ktoré po n -násobnej extrakcii zostane vo vodnej vrstve) **je menšie** ako g_1 (množstvo, ktoré po extrakcii celým litrom naraz zostane vo vodnej vrstve)

ROVNOVÁHA V MEDZIFÁZOVÝCH OBLASTIACH

Adsorpcia na tuhom fázovom rozhraní

Adsorpcia plynov a pár

Adsorpcia:

- jav na rozhraní fáz, je založený na zvýšení koncentrácie zložky v tenkej vrstve medzifázovej oblasti v porovnaní s rovnako hrubou vrstvou v objeme fázy
- pohlcovanie na povrchu v podobe tenkej pril'ahlej vrstvy

Absorpcia - rozpúšťanie vnútri adsorbenta

Obidva deje prebiehajú často súčasne \Rightarrow *sorpcia*

Podľa charakteru síl, ktoré pôsobia medzi adsorbentom a adsorbovanou látkou, rozlišujeme tri druhy adsorpcie:

- I. fyzikálnu (molekulovú, nepolárnu)*** \Rightarrow pomerne slabé medzimolekulové Van der Waalsove sily
- II. chemickú (aktivovanú tzv. chemisorpciu)*** \Rightarrow veľmi pevné sily podobné chemickej väzbe
- III. polárnu (iónovú, najčastejšie z roztokov)*** \Rightarrow elektrostatické coulombovské príťažlivé sily

Fyzikálna adsorpcia

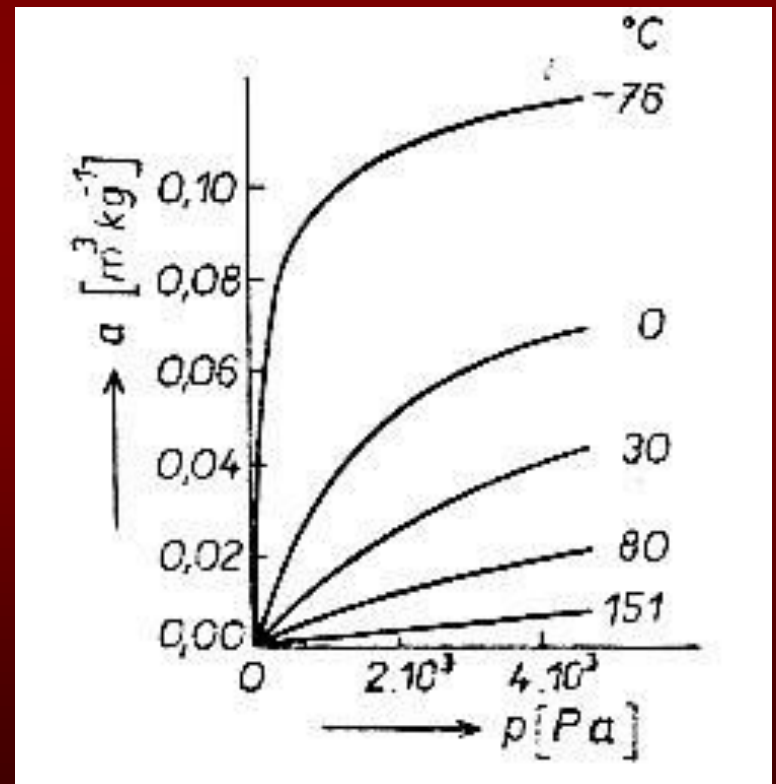
- prebieha na povrchu tuhých látok pri relatívne nízkych teplotách
- pri konštantnom tlaku sa s teplotou znižuje
- sprevádza ju uvoľňovanie malých adsorpčných tepiel



Adsorpčná izoterma:

- vyjadruje závislosť adsorbovaného množstva plynu od tlaku pri stálej teplote

Adsorpčné izotermy CO_2 na uhlí pri rôznych teplotách



Pri adsorpčnej rovnováhe je jednotkový povrch čiastočne pokrytý adsorbovanými molekulami \Rightarrow časť povrchu q bude pokrytá monomolekulovou vrstvou a zvyšok $(1 - q)$ bude voľný, pri úplnom zakrytí povrchu platí $q = 1$ pričom $a = a_{max}$

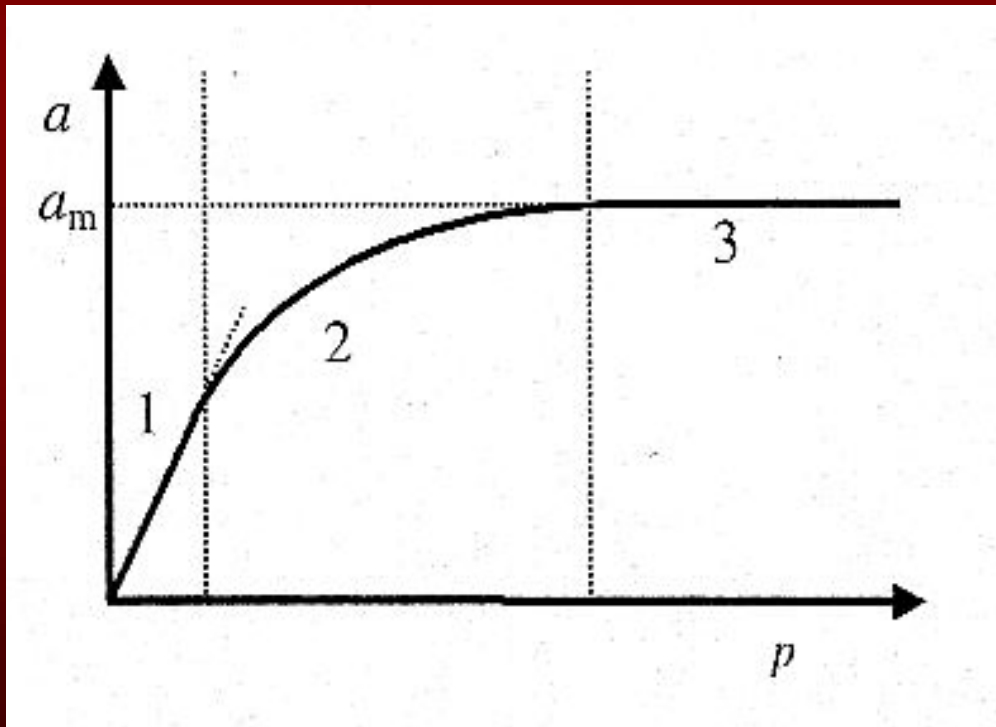
*Langmuirova
adsorpčná izoterma*

$$a = a_{\max} \frac{bp}{1 + bp}$$

- ***a*** je množstvo adsorbovaných mólov adsorbenta na 1 g
- konštanta ***b*** - *adsorpčný koeficient*

Langmuirova adsorpčná izoterma bola odvodená za týchto zjednodušených predpokladov:

- celý povrch tuhej fázy má rovnakú povrchovú aktivitu
- každé aktívne centrum môže viazať iba jednu molekulu
- medzi adsorbovanými molekulami nedochádza k žiadnej interakcii
- pri adsorpcii sa na povrchu vytvorí monomolekulová vrstva



**Langmuirova
adsorpčná izoterma**

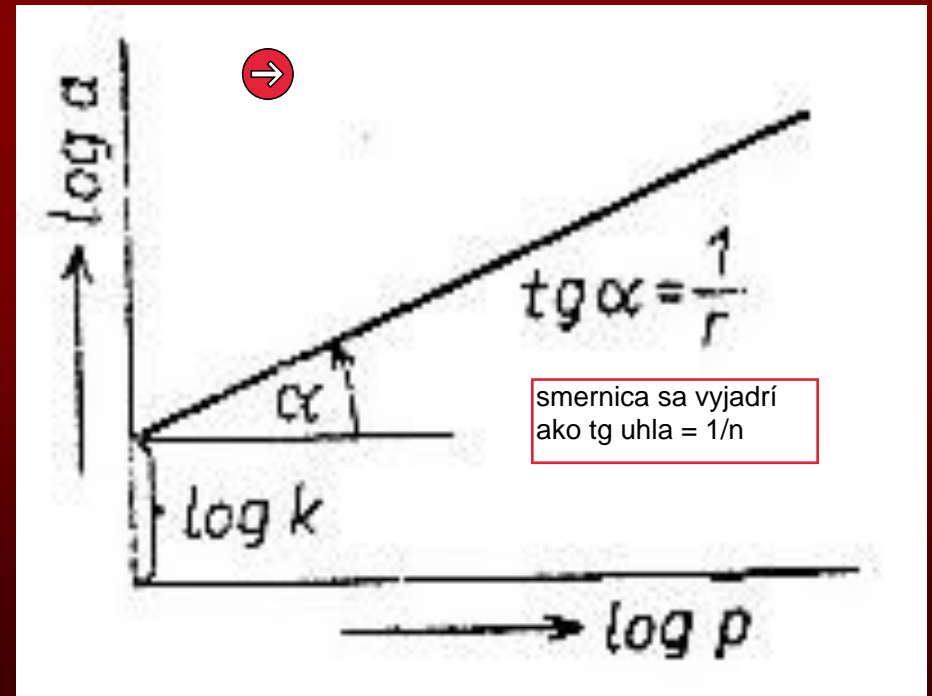
V oblasti nízkych tlakov sa často používa **Freundlichova adsorpčná izoterma**:

$$a = k p^{\frac{1}{n}}$$

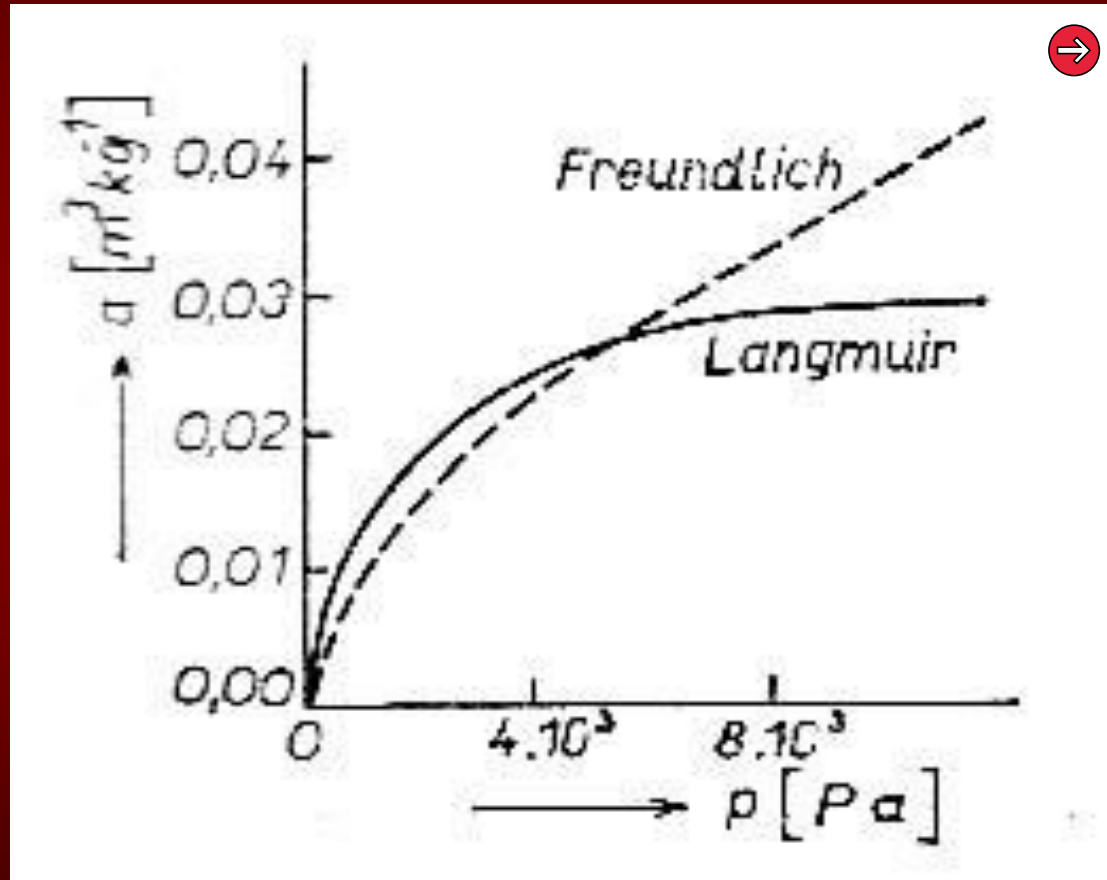
- konštanta $1/n$ závisí od teploty, má hodnotu medzi 0,2 až 0,9 a pri vyšších teplotách sa blíži k jednej
- konštanta k závisí od charakteru adsorbenta a adsorbovanej látky

Po zlogaritmovaní výrazu pre **Freundlichovu adsorpčnú izotermu** sa jednotlivé konštanty stanovia graficky

$$\log a = \log k + \frac{1}{n} \log p$$



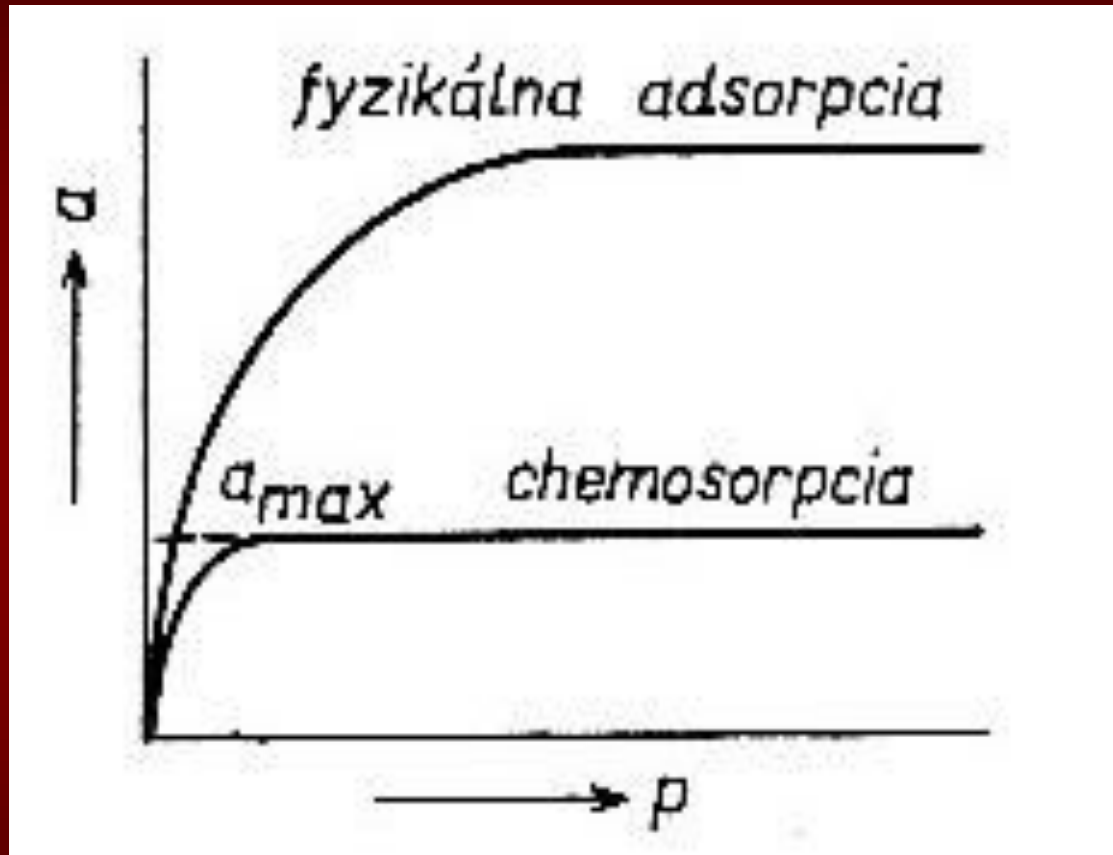
Langmuirova a Freundlichova adsorpčná izoterma pre adsorpciu dusíka na slúde



Chemisorpcia

- rýchlosť viazania molekúl povrchom pri nízkych teplotách je veľmi malá, pri zväčšovaní teploty rýchle rastie \Rightarrow *aktivovaná* adsorpcia
- je sprevádzaná veľkými tepelnými efektmi
- možno ju považovať za druh chemickej reakcie medzi adsorbentom a adsorbovanou látkou

Maximálne množstvo adsorbovaných molekúl pri zvolenej teplote charakterizuje hodnota a_{max}



Adsorpčná izoterma vodíka na povrchu volfrámu
pri fyzikálnej adsorpcii a pri chemisorpcii

Polárna adsorpcia

- kladné a záporné ióny sa adsorbujú v rôznej miere
- prechodná medzi fyzikálnou adsorpciou a chemisorpciou
- *jednoduchá* – selektívne sa adsorbuje jeden druh iónov
- *výmenná* – adsorbovaný ión sa v povrchu mení na iný kvalitatívne odlišný ión – iónomeniče (ionexy)

Ionexy - katexy – vymieňajú katióny
- anexy – vymieňajú anióny



KONIEC