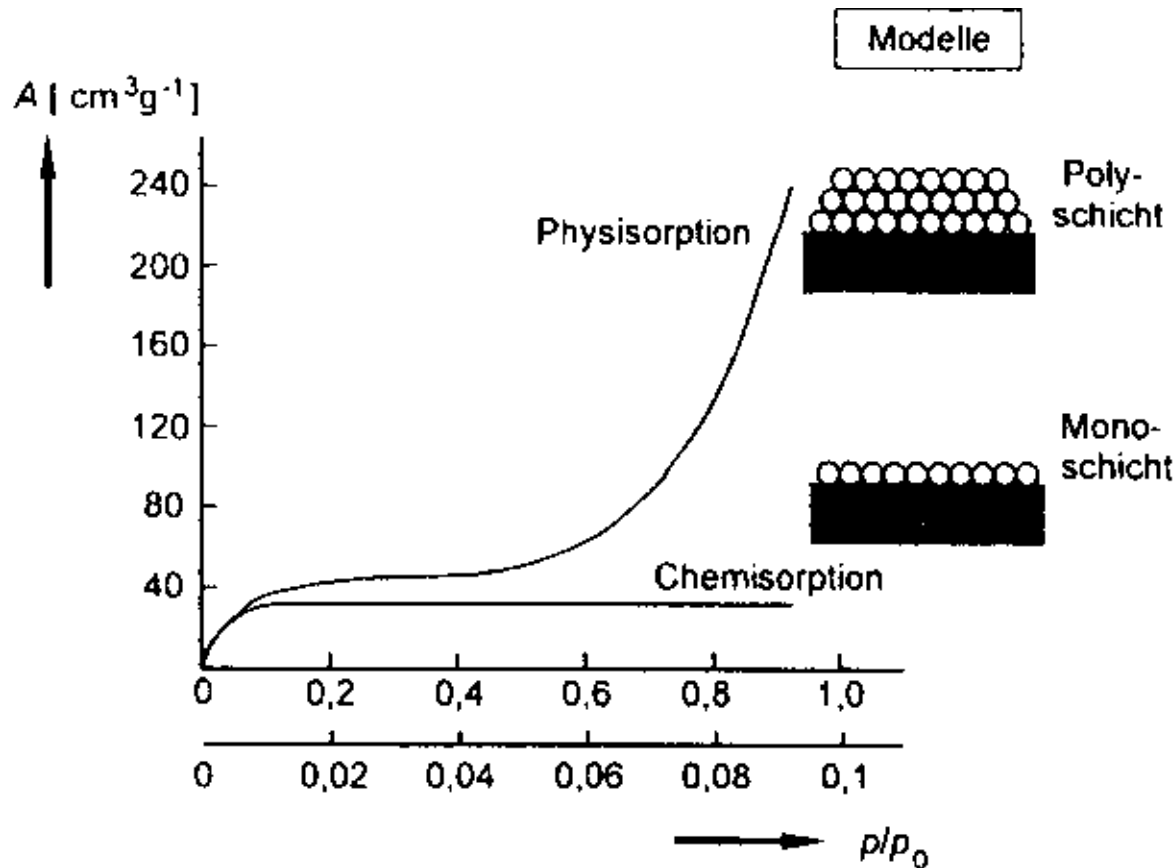
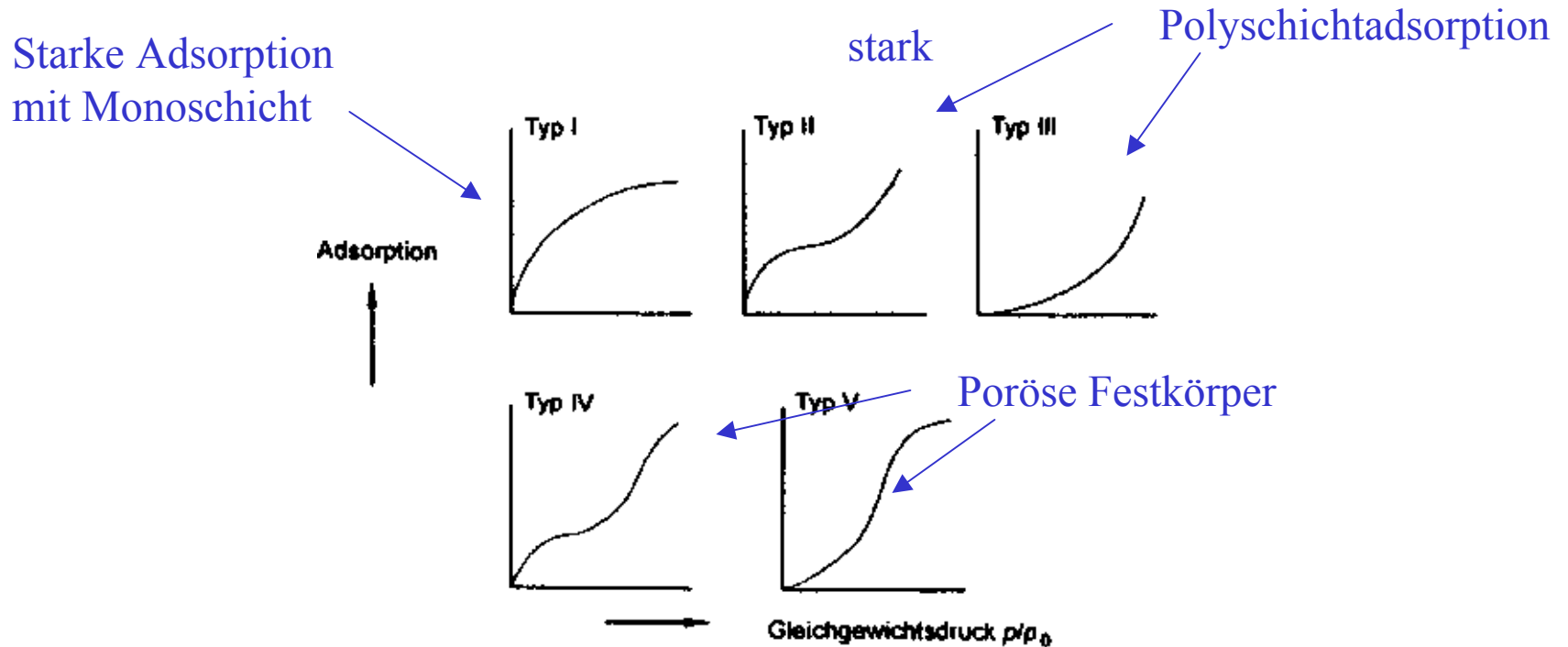


# Grundlagen und Auswertung von Adsorptionsisothermen



# Grundlagen und Auswertung von Adsorptionsisothermen



Prinzipieller Verlauf der Adsorptionsisothermen von Gasen an Festkörperoberflächen  
Im Fall der Physisorption entsprechend der Klassifikation von BRUNAUER, DEMING  
und TELLER.

# Adsorption und Chemisorption an Festkörpergrenzflächen

Was drückt eine Adsorptionsisotherme aus?

$$c_a = f(c_v)_{T, f_i}$$

Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts der Festkörperoberfläche mit dem Gas!

$$c_a = b c_v \quad (f_a \text{ bzw. } f_v = 1)$$

Adsorptionskoeffizient



# Adsorption und Chemisorption an Festkörpergrenzflächen

Oberflächenüberschusskonzentration

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A}$$

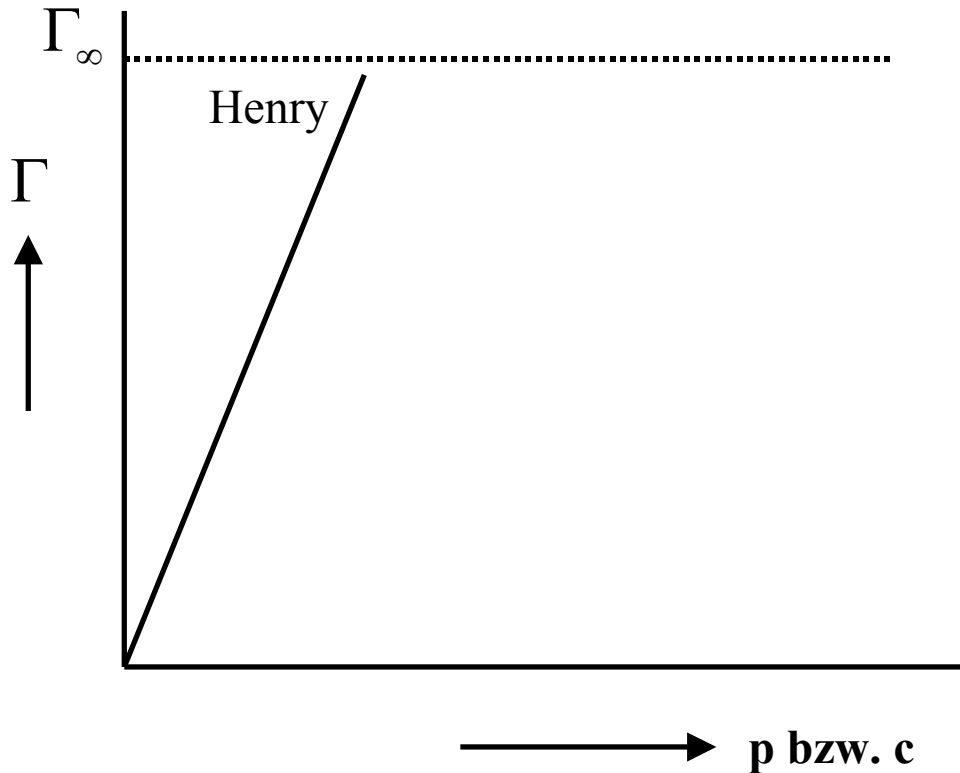
Bedeckungsgrad

$$\Theta = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_\infty}$$

Sättigungskonzentration  
für monomolekulare  
Bedeckung

- Empirisch aufgestellte Gleichungen
- Thermodynamisch oder kinetisch begründete Adsorptionsgleichungen
- Verwendung spez. Modelle für die Adsorption
- Gestalt und Verlauf der Isothermen
- Ideales und reales Verhalten der Systeme
- Grenzflächentyp
- Homogenität oder Heterogenität der Festkörper
- Mono- oder polymolekulare Adsorptionsschichten
- Adsorption an äußeren oder inneren Grenzflächen, also an Poren

# Henry-Isotherme



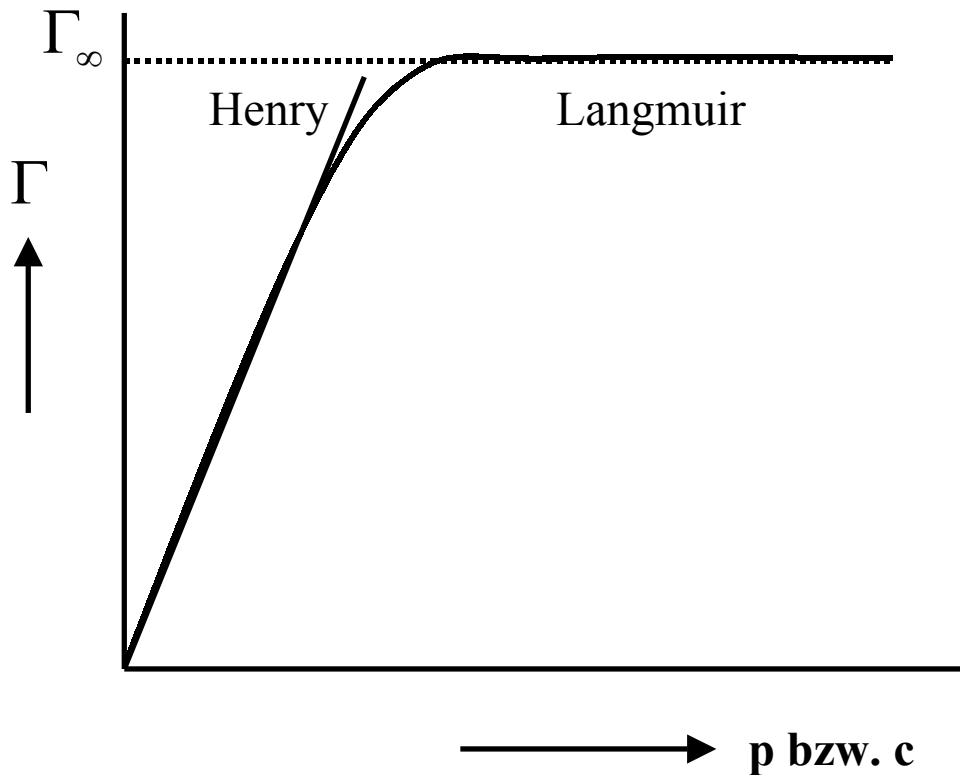
Keine WW zwischen  
den adsorbierten Molekülen

$$\Theta = b c$$

$$\Theta b = p$$

Vergleich der Verläufe der HENRYschen und der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme

# Langmuir-Isotherme



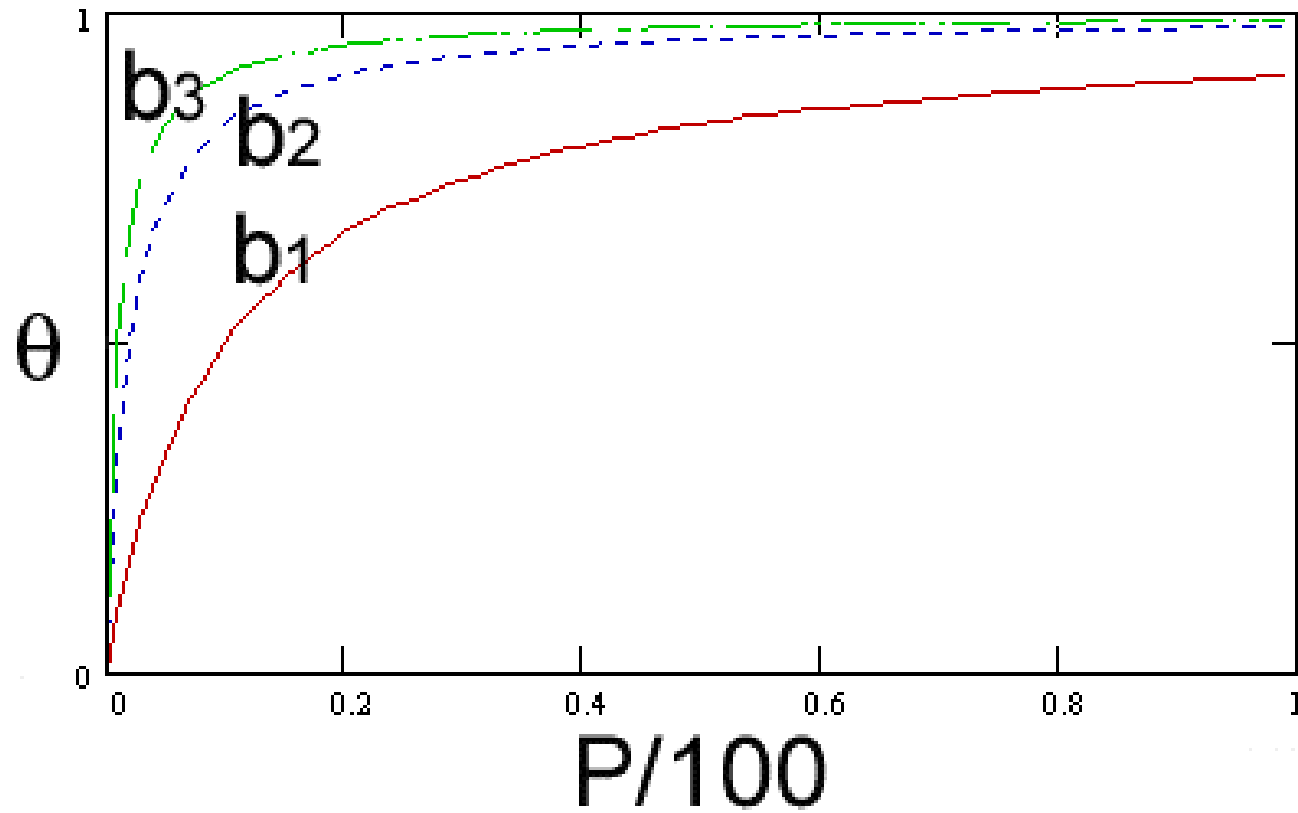
Berücksichtigt Eigenplatzbedarf  
der adsorbierten Moleküle;  
keine lateralen WW-Kräfte

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = b c$$

$$p = b \frac{\Theta}{1 - \Theta}$$

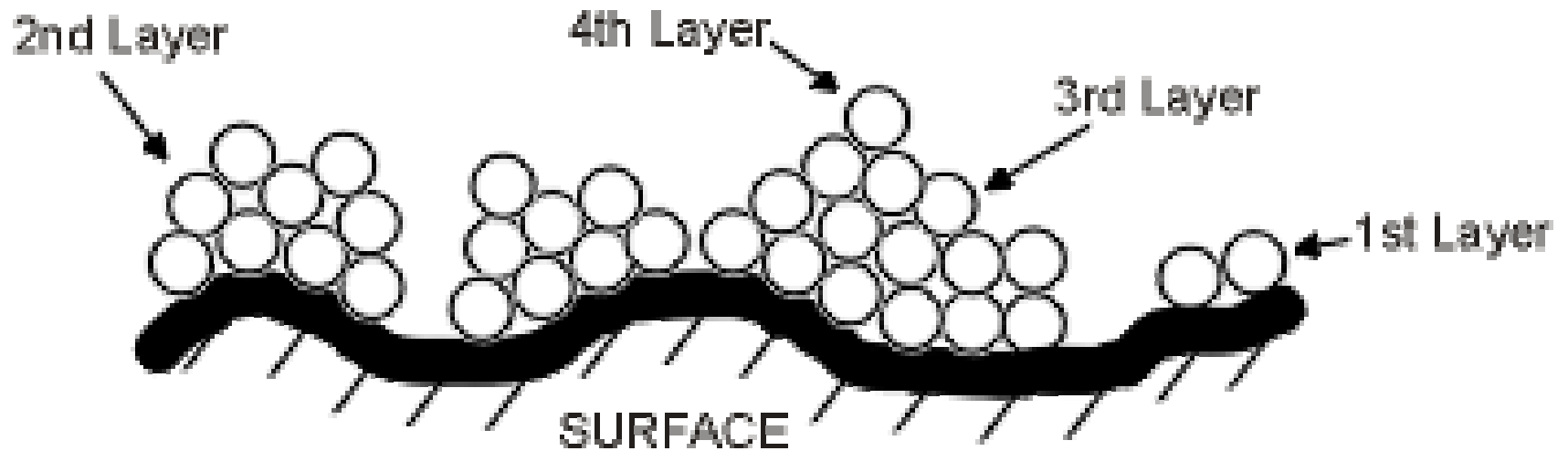
Vergleich der Verläufe der HENRYschen und der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme

# Langmuir-Isotherme

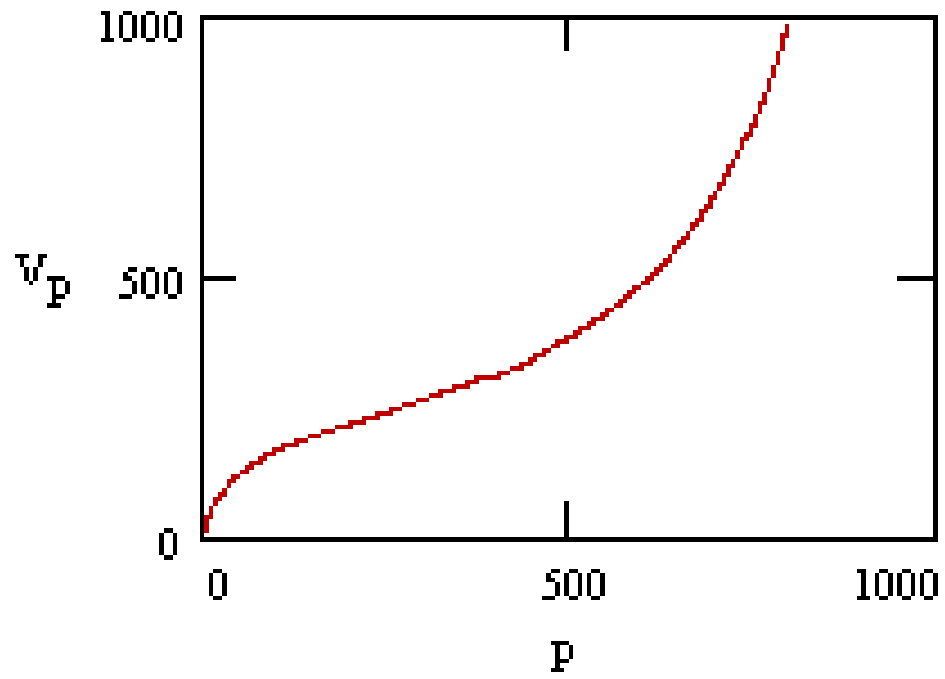


# BET-Isotherme

1938 BRUNAUER, EMMETT, TELLER



# BET-Isotherme

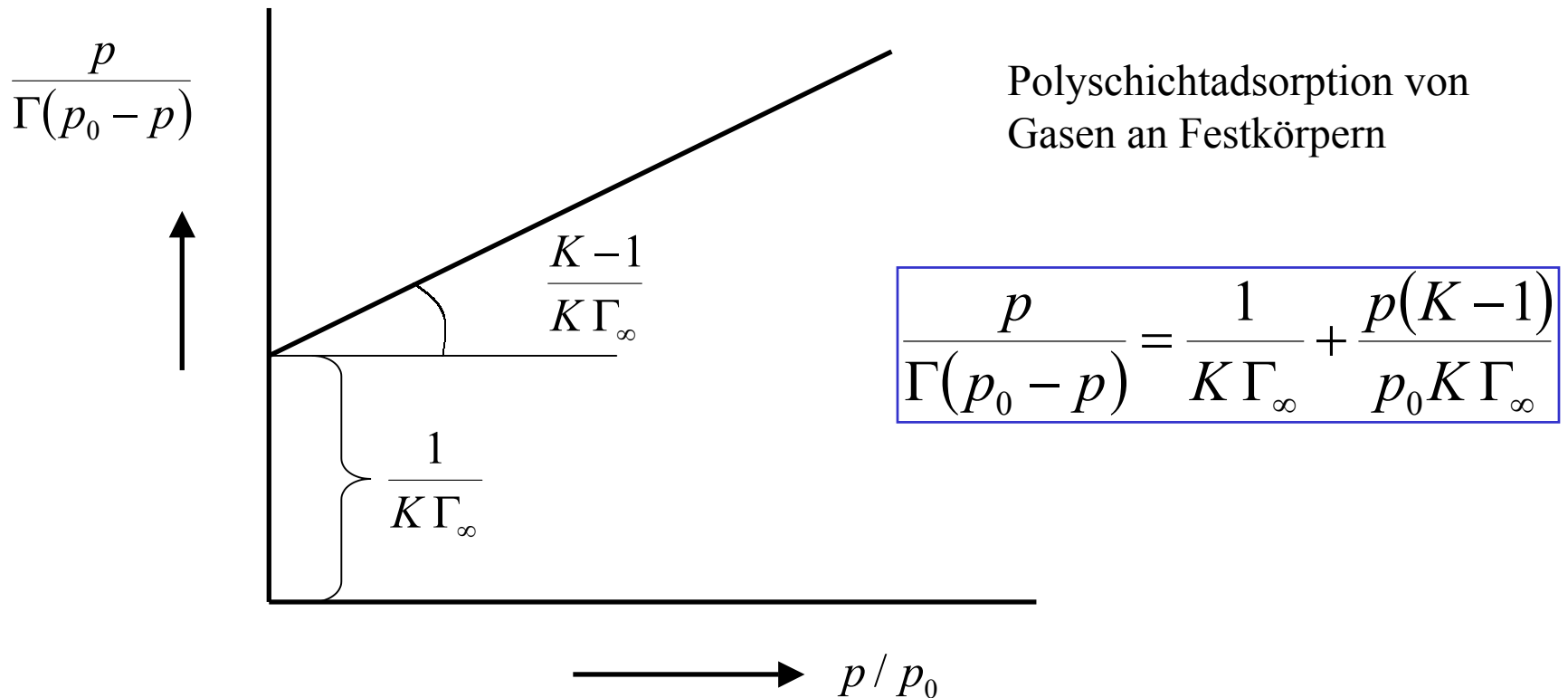


# BET-Isotherme

Vereinfachte Randbedingungen:

- Bildung polymolekularer Adsorptionsschichten aus kugelförmigen Partikeln mit der Koordinationszahl 12
- es existieren Adsorptionszentren
- die differentielle Adsorptionsenthalpie der ersten Adsorptionsschicht fällt bei den nachfolgenden Schichten auf den Wert der Kondensationsenthalpie der entsprechenden flüssigen Volumenphase ab
- die der ersten Adsorptionsschicht folgenden Polyschichten entsprechen in ihren Eigenschaften einer Flüssigkeit
- für die Anzahl der Adsorptionsschichten  $i$  gilt  $i \rightarrow \infty$

# BET-Isotherme



Graphische Auswertung einer BET-Isotherme  
(spezifische Oberflächepulverförmige Adsorbentien)

# BET-Isotherme

$$\frac{p}{\Gamma(p_0 - p)} = \frac{1}{K\Gamma_\infty} + \frac{p(K-1)}{p_0 K \Gamma_\infty}$$

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \text{ und } p \equiv c$$

$$\Theta = b \frac{c}{\left[1 - \frac{c}{c_0}\right] \left[1 + \frac{c(K-1)}{c_0}\right]}$$

# BET-Isotherme

Einschränkungen und Begrenzungen der Anwendbarkeit der BET-Gleichung:

- Versagen der BET-Gleichung bei  $p/p_0 < 0,05$  infolge der Heterogenität der Oberfläche. Die differentiellen Adsorptionseenthalpien sind in diesem Konzentrationsbereich eine Ortsfunktion
- Abweichungen bei  $p/p_0 > 0,35$  infolge der Begrenzung der Stärke der Adsorptionsschicht durch die Porenradien
- Vernachlässigung von Phasenübergängen an Festkörperoberflächen

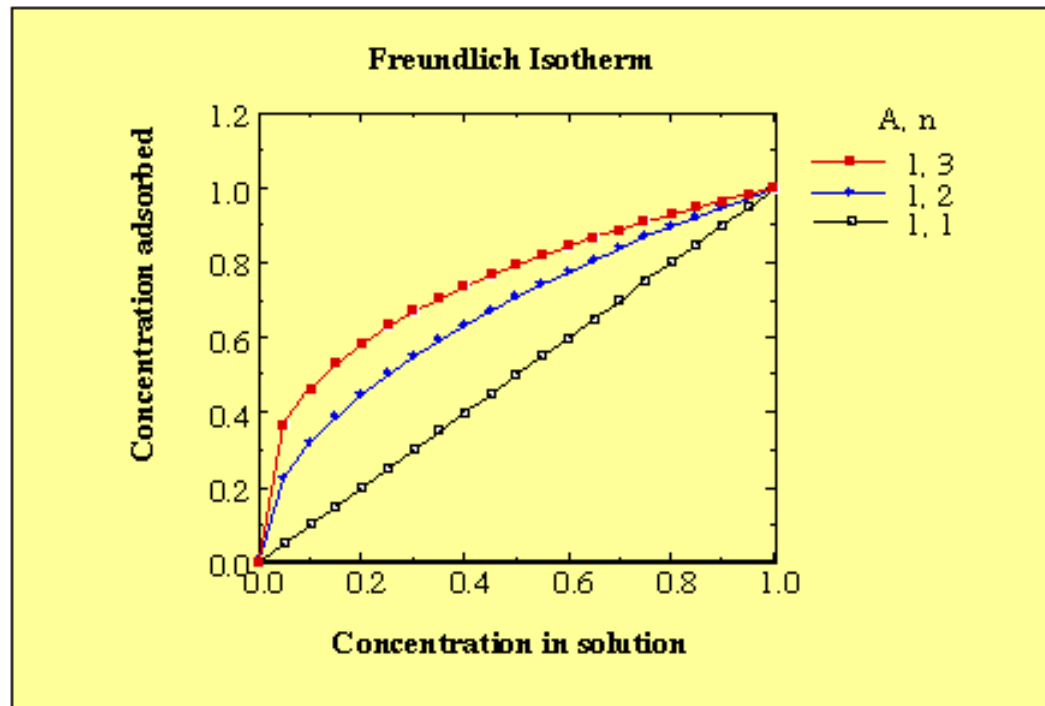
Im Prinzip stellt die BET-Konzeption eine Erweiterung der ursprünglichen Vorstellungen von LANGMUIR für die Monoschicht auf die Polyschicht von Gasen an Festkörperoberflächen dar.

# Freundlich-Isotherme

1906

BOEDEKER und FREUNDLICH

$$\Theta = b c^{1/\beta}$$



# Volmer-Isotherme

1925

VOLMER

Keine WW zwischen den adsorbierten Molekülen

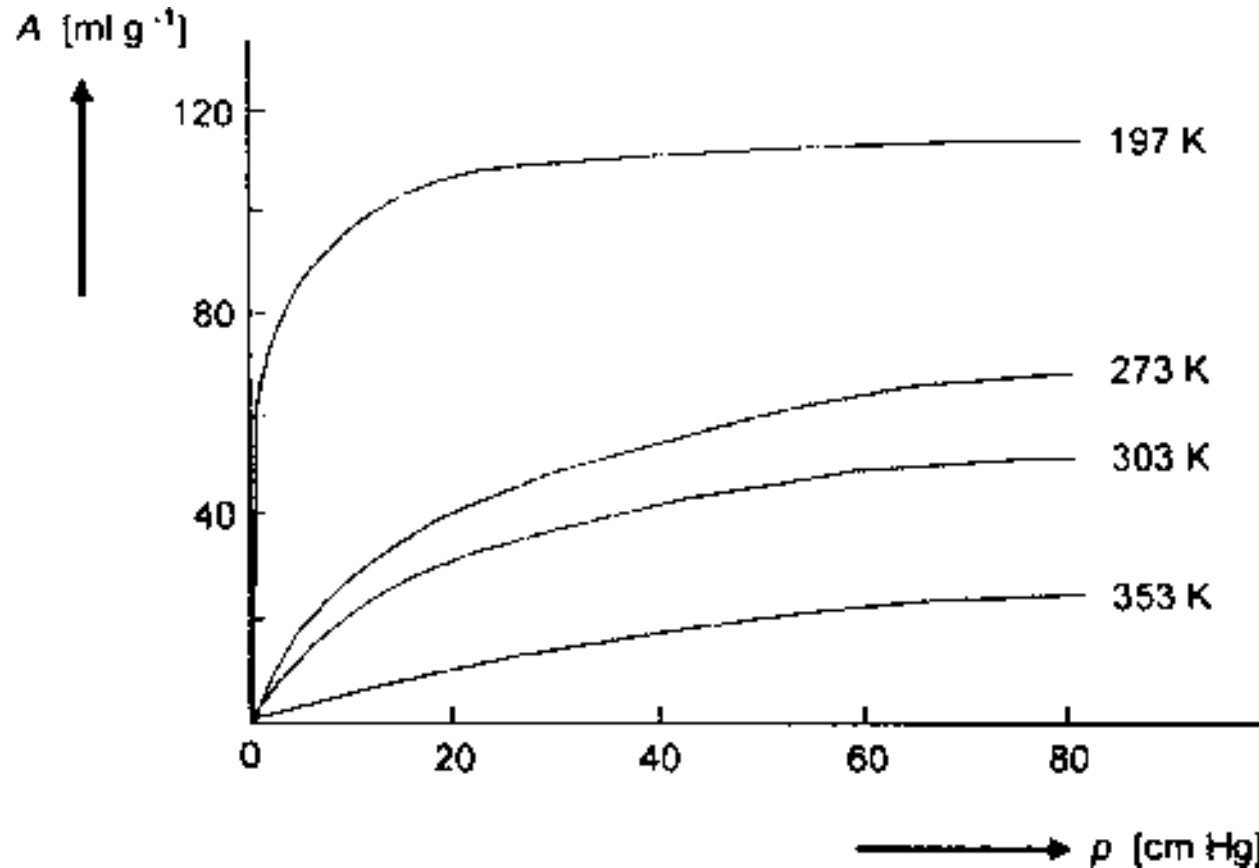
Berücksichtigt Eigenplatzbedarf der adsorbierten Moleküle

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) = b c$$

← Wärmebewegung

$$p = b \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right)$$

# Temperaturabhängigkeit



Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Adsorption von CO<sub>2</sub> an Holzkohle umgerechnet auf Normalbedingungen.