

### 4.2.3.3 Izoterma BET

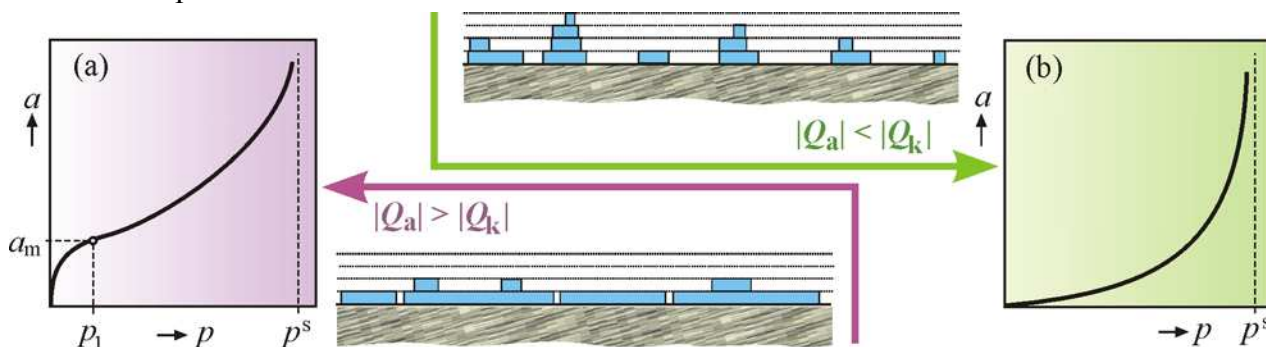
Probíhá-li adsorpce plynu za teploty nižší než je jeho kritická teplota, není omezena na vytvoření jediné adsorpční vrstvy. Vlivem adsorbentu je na povrchu vzniklé monomolekulární vrstvy silnější pole mezimolekulárních sil než mezi molekulami v plynné fázi, takže se mohou vytvořit vyšší adsorpční vrstvy kondenzací za nižších tlaků než je tlak nasycené páry. Obdobným postupem jaký použil Langmuir pro popis monovrstvé adsorpce, odvodili **Brunauer**, **Emmet** a **Teller** (1938) vztah pro popis adsorpce na rovinných površích, kde není omezen počet adsorpčních vrstev:

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{\text{rel}}}{(1 - p_{\text{rel}}) \cdot [1 + (C - 1) \cdot (p_{\text{rel}})]}, \quad (4.2-11)$$

který je známý jako **izoterma BET**. Sybolem  $a_m$  je opět označováno množství plynu naadsorbované na jednotkové hmotnosti adsorbentu v případě, že by povrch byl pokryt úplnou monomolekulární vrstvou (ztrácí zde ovšem význam maximální mezní hodnoty adsorpce)- viz **Př. 4\*5**. Symbolem  $p_{\text{rel}}$  je označen relativní tlak, tj. poměr rovnovážného tlaku ku tlaku nasycené páry adsorbátu při dané teplotě,  $p/p^s$  (z rovnice (4.2-11) je patrné, že pro  $p/p^s \rightarrow 1$  je  $a \rightarrow \infty$ ). Konstanta  $C$  je dána vztahem

$$C = \exp \left( -\frac{Q_{\text{ads}} - Q_{\text{kond}}}{RT} \right), \quad (4.2-12)$$

kde  $Q_{\text{ads}}$  je adsorpční teplo a  $Q_{\text{kond}}$  je kondenzační teplo. Obr. 4-4 ukazuje tvar izoterem pro vícevrstvou adsorpci.



Obr. 4-4 Izotermy pro vícevrstvou adsorpci

Počáteční průběh izotermy na obr. 4-4a vystihuje monovrstvou adsorpci. Od určité hodnoty tlaku ( $p_1$ ), při němž je první vrstva téměř úplně zaplněna, se začínají tvořit další vrstvy. Na rovných površích není počet vrstev omezen. Izoterma na obr. 4-4a odpovídá případu, kdy absolutní hodnota adsorpčního tepla adsorbátu je větší než absolutní hodnota jeho kondenzačního tepla ( $C > 1$ ). Izoterma znázorněná na obr. 4-4b popisuje řidce se vyskytující případy, kdy absolutní hodnota adsorpčního tepla je menší než absolutní hodnota kondenzačního tepla ( $C < 1$ ); např. adsorpce vodní páry na hydrofobních adsorbentech. Při adsorpci se pak nevytváří souvislý film, ale na ostrůvcích první vrstvy se kondenzací tvoří druhá a další vrstvy (vznikají „kapky“ adsorbátu).

Pro korelaci dat a vyhodnocení konstant  $a_m$  a  $C$  se používá linearizovaný tvar:

$$\frac{p_{\text{rel}}}{a \cdot (1 - p_{\text{rel}})} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot p_{\text{rel}}, \quad (4.2-13)$$

Pro vyšší relativní tlaky ( $p_{\text{rel}} > 0,3$ ) předpovídá teorie BET příliš velký počet adsorbovaných molekul a vypočtené hodnoty se značně odlišují od experimentálních výsledků. Také na porézních adsorbentech se může vytvořit jen omezený počet vrstev, odpovídající velikosti pórů. Pro vyšší relativní tlaky a pro mikroporézní adsorbenty byla do původní teorie zavedena oprava jednoho z předpokladů: počet vrstev není neomezený, ale může dosáhnout pouze konečného čísla  $x$ . **Rovnice BET pro omezený počet vrstev** má pak tvar

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{\text{rel}}}{(1 - p_{\text{rel}})} \cdot \left( \frac{1 - (x + 1) \cdot p_{\text{rel}}^x + x \cdot p_{\text{rel}}^{x+1}}{1 + (C - 1) \cdot p_{\text{rel}} - C \cdot p_{\text{rel}}^{x+1}} \right), \quad (4.2-14)$$