

Skript zum Versuch

A45

Adsorption von Methylbutan an Holzkohle

Dez. 2018

Herausgeber: Institut für Physikalische Chemie

1 Aufgabe

Bei Raumtemperatur ist eine Adsorptionsisotherme von Methylbutan (Isopentan) an Holzkohle zu ermitteln. Bestimmen Sie die Parameter der Langmuir- und der BET-Isothermen. Bestimmen sie die spezifische Oberfläche der Holzkohle.

2 Grundlagen

An einer Grenzfläche fest-gasförmig wird häufig infolge der Wirkung von anziehenden Molekularkräften und der speziellen Beschaffenheit der Oberfläche eine gewisse Gasmenge festgehalten. Diese Erscheinung bezeichnet man als Adsorption. Adsorptionsvorgänge sind von grundlegender Bedeutung in vielen Gebieten z. B. bei Reinigungs- und Trocknungsverfahren für Gase, bei der heterogenen Katalyse, bei verschiedenen Chromatographieverfahren etc. Bei einer bestimmten Temperatur stellt sich zwischen dem an der Grenzfläche adsorbierten Gas und dem im freien Gasraum befindlichen Gas ein Gleichgewicht ein, so dass die adsorbierten Mengen für einen gegebenen Festkörper eine eindeutige Funktion des Partialdrucks p_J des Gases J im Gasraum ist. Diese Abhängigkeit bezeichnet man als Adsorptionsisotherme. (Analoge Erscheinungen beobachtet man auch bei gelösten Substanzen an der Grenzfläche zwischen Lösung und Dampfphase, siehe z. B. Versuch A42).

Je nach Art der für die Adsorption verantwortlichen anziehenden Kräfte an der Oberfläche unterscheidet man physikalische Adsorption (Physisorption) und chemische Adsorption (Chemisorption). Die dominierenden Wechselwirkungen bei der Physisorption sind in der Regel van der Waals-Kräfte. Die Wärmetönung (Adsorptionswärme, -enthalpie) ist

meist gering und in der Größenordnung der negativen Verdampfungsenthalpie. Es können sich mehrere molekulare Schichten bilden, die Adsorption ist reversibel und die adsorbierten Moleküle behalten ihre chemische Identität. Demgegenüber ist die Chemiesorption durch eine hohe Adsorptionswärme (in der Größenordnung von Reaktionsenthalpien) und durch das Ausbilden von chemischen Bindungen zwischen Adsorbat (dem Molekül aus der Gasphase) und Adsorbens (dem adsorbierenden Festkörper) gekennzeichnet. Es bilden sich lediglich monomolekulare Schichten aus, der Adsorptionsprozess kann irreversibel sein und die Moleküle können ihre chemische Identität verlieren (wenn das Molekül beispielsweise an der Oberfläche dissoziiert). In der Praxis lässt sich zwischen den beiden Typen oft nicht eindeutig unterscheiden.

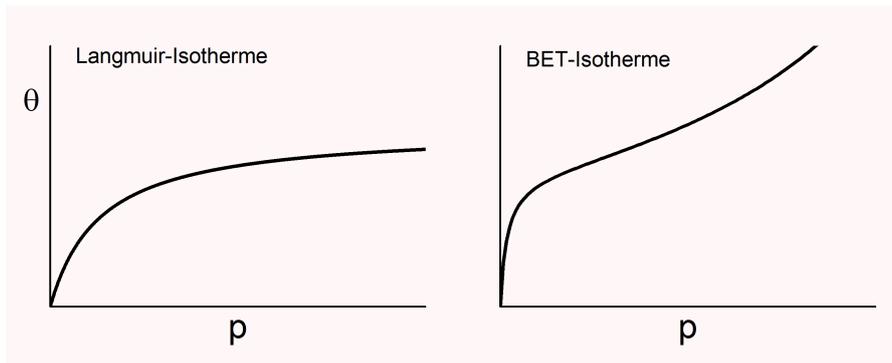


Abbildung 1: Adsorptionsisothermen: links nach Langmuir, rechts BET

2.1 Langmuir-Isotherme

Die bekannteste Adsorptionsisotherme ist die Langmuir-Isotherme (s. Abb. 1, links). Man kann für sie herleiten (informieren Sie sich wie):

$$n_a = \frac{n_{mono}p}{p + a} \quad \text{oder} \quad \theta = \frac{n_a}{n_{mono}} = \frac{K_a p}{K_a p + 1} \quad (1)$$

Mit: n_a adsorbierte Stoffmenge, θ Bedeckungsgrad, p Druck des adsorbierenden Gases, n_{mono} adsorbierte Stoffmenge bei vollständiger Bedeckung mit einer monomolekularen Schicht, $K_a = 1/a$ Adsorptionskonstante, Gleichgewichtskonstante.

Die Langmuir-Isotherme beschreibt die Adsorption bei niedrigen Drücken. Für das Modell gelten folgende Voraussetzungen:

1. Nur monomolekulare Bedeckung
2. Alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig, d. h. die Adsorptionsenergie ist unabhängig vom Bedeckungsgrad.
3. Die adsorbierten Moleküle üben untereinander keine attraktiven Wechselwirkungen aus.

4. Die adsorbierten Moleküle bewegen (diffundieren) nicht auf der Substratoberfläche.
5. Das Gas kann als ideales Gas behandelt werden.

Für sehr kleine Drücke $p \ll 1/K_a$ vereinfacht sich Beziehung (1) zu $n_a = n_{mono}K_a p$, die Isotherme beginnt also bei sehr kleinen Drücken mit einem linearen Anstieg. Für Drücke, die groß gegen $1/K_a$ sind, wird $n_a = n_{mono}$: die Isotherme verläuft parallel zur p -Achse. Trägt man n_a^{-1} gegen p^{-1} auf, so ergibt sich nach der umgeformten Gleichung (1) eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt n_{mono}^{-1} und der Steigung $(K_a n_{mono})^{-1}$.

Aus der maximalen Bedeckung n_{mono} lässt sich die spezifische Oberfläche A_s der Holzkohle ermitteln:

$$A_s = n_{mono} N_A \sigma \quad (2)$$

N_A ist die Avogadrokonstante und σ der Platzbedarf eines Moleküls, der sich aus dem molaren Volumen $V_J(l)$ des Adsorbats (Methylbutan) im flüssigen Zustand abschätzen lässt:

$$\sigma = \left(\frac{V_J(l)}{N_A} \right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{M_{m,J}}{\rho_J(l) N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

2.2 BET-Isotherme

Insbesondere die drei ersten Annahmen zur Herleitung der Langmuir-Isotherme sind starke Einschränkungen für die Beschreibung der Adsorption realer Systeme.

- Sicher ist es für ein Gasmolekül günstiger dort zu landen, wo bereits ein anders Molekül sitzt: es profitiert dann von günstigen Wechselwirkungen nicht nur zur Oberfläche, sondern auch zu Nachbarmolekülen (Punkt 3 der Langmuir-Näherungen).
- Es ist auch vernünftig anzunehmen, dass nicht alle Adsorptionsplätze gleich günstig sind. Die günstigen werden natürlich zunächst belegt, dann die weniger günstigen Plätze. Man kann das durch eine vom Bedeckungsgrad abhängige Adsorptionsenthalpie berücksichtigen (Punkt 2 der Langmuir-Näherungen).
- Es können auch – Punkt 1 der Langmuir-Näherungen – Moleküle aus der Gasphase dort landen, wo bereits eine adsorbierte Monolage existiert. Diesem Aspekt soll im folgenden weiter nachgegangen werden

Bei vergleichsweise hohen Gasdrücken und tiefen Temperaturen lässt sich der Verlauf der Adsorptionsisotherme häufig nicht mehr durch das Langmuir-Modell beschreiben. Wie man aus Abb. 1(rechts) erkennt, erfolgt bei höherem Druck keine Sättigung der Adsorption, wie man es nach der Gleichung von Langmuir erwarten sollte, sondern man beobachtet einen weiteren Anstieg.

Wie Brunauer, Emmett und Teller (BET)¹ zeigen konnten, beruht dieser starke Anstieg auf einer Mehrschichten-Adsorption. Unter der Annahme, dass die Adsorptionsenergie in der ersten Schicht einen speziellen Wert $\Delta_{ads}H$ hat, in allen anderen Schichten aber gleich der Kondensationsenergie $\Delta_{kond}H = -\Delta_{vap}H$ ist, konnten sie folgende Gleichung herleiten: (BET-Isotherme)

$$n_a = n_{mono} \frac{C \cdot S}{(1 - S)(1 + (C - 1)S)} \quad (4)$$

$$S = \frac{p}{p_0}$$

$$C = \exp\left(\frac{-\Delta_{ads}H - \Delta_{vap}H}{RT}\right)$$

mit: p_0 Dampfdruck der adsorbierenden Substanz in reiner Form bei der entsprechenden Temperatur (Methylbutan: Siedepunkt bei 1013,25 mbar $T_b = 27,85^\circ\text{C} = 301\text{ K}$, Verdampfungsenthalpie: $\Delta_{vap}H_m(301\text{ K}) = 26,8\text{ kJ/mol}$)

Die BET-Isotherme ist in der Lage sehr verschiedene Adsorptions- bzw. Wachstumsmodi zu beschreiben: ist die Adsorptionswärme bedeutend größer als die Kondensationswärme, dann wird sich zunächst eine weitgehend vollständige Monolage ausbilden, ehe sich das Wachstum in einem Multilagenmodus fortsetzt. Es sind also relativ glatte Bedeckungen zu erwarten. Oder anders ausgedrückt: das Adsorbat benetzt das Substrat vollständig. Im umgekehrten Fall tendieren die Moleküle dazu, auf kleinen Erstlagen-Adsorbatinseln zu adsorbieren. Man erhält also eine viel rauere Oberfläche und die Multilagen-Inseln repräsentieren die Vorstufe zu Tröpfchen, die das Substrat nur unvollständig benetzen.

3 Durchführung

Eine Skizze der verwendeten Apparatur zeigt Abb. 2. Zur Durchführung des Versuchs geht man folgendermaßen vor:

1. Füllen des Rohres B mit Methylbutan

Das Rohr B wird in einem Dewar-Gefäß mit einer Eis-Wasser-Mischung gekühlt und unter dem Abzug von der Assistentin oder dem Assistenten mit Methylbutan gefüllt. Das gefüllte Rohr wird dann an die Apparatur angesetzt und mit Haltefedern befestigt. Eventuell muss der Schliff gefettet werden.

2. Evakuieren der Apparatur

Schalten Sie das Vakuum-Messgerät ein (rückseitiger Taster). Die Hähne H1, H2 und H3 schließen, die Ölpumpe einschalten (Belüftungshahn an der Pumpe schließen): die Apparatur über Hahn H1 evakuieren. Dann den Hahn H2 für kurze Zeit

¹S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309

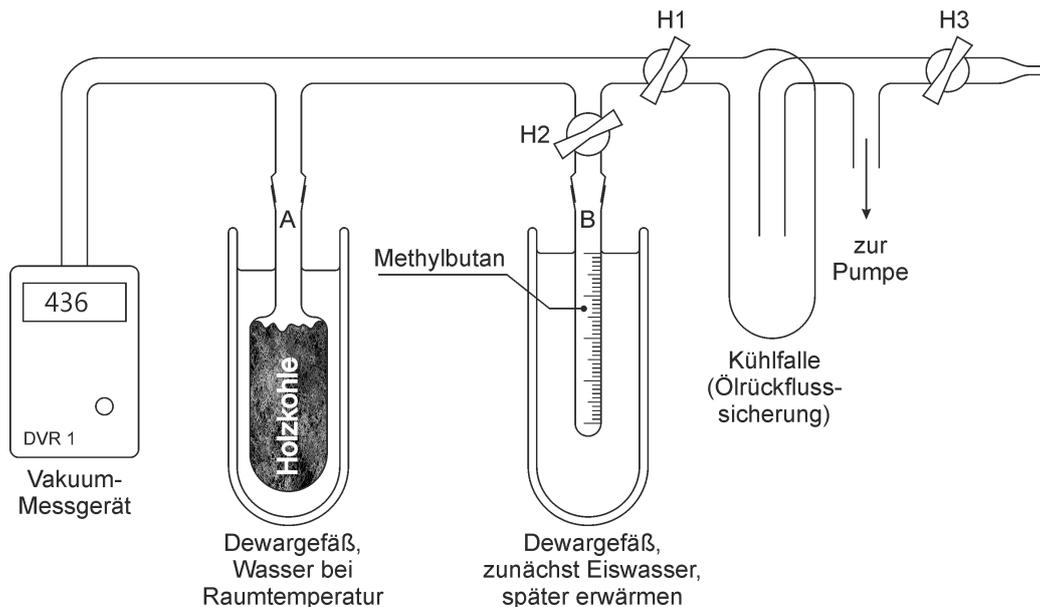


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Apparatur

ein wenig öffnen, so dass etwas Methylbutan verdampft und der Meniskus an der obersten Marke von B steht.

3. Entgasen der Holzkohle

Vorsichtig den elektrischen Ofen unter das Gefäß A schieben. Zunächst mit dem Regeltrafo 2 A Heizstrom einstellen und 2 min 30 s lang aufheizen. Dann die Heizstromstärke auf 1 A reduzieren: es stellt sich eine Temperatur von ca. 300 °C ein. Ca. 25 min bei dieser Heizleistung ausheizen und während dieser Zeit bei geschlossenem Hahn H2 über H1 evakuieren. Dann den Heizstrom abschalten, den Ofen vorsichtig entfernen und das Gefäß A auf Raumtemperatur abkühlen lassen.² Hahn H1 schließen. Belüftungshahn H3 öffnen und Pumpe abschalten.

4. Ermittlung der Adsorptionsisothermen

Ein Dewar-Gefäß mit VE-Wasser³ aus den bereitstehenden Vorratsbehältern füllen. Es befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung. Damit wird das Gefäß A auf Raumtemperatur thermostatiert. Messen Sie die Temperatur im Dewar-Gefäß. Aus dem mit Methylbutan gefüllten Rohr B lässt man durch kurzes und vorsichtiges Öffnen von H2 bei geschlossenem H1 jeweils kleine Mengen Methylbutan (zunächst etwa je 0,2 ml, nach Erreichen eines Druckes von mehr als 100 bis 150 mbar etwa je 0,1 ml) in den evakuierten linken Teil der Apparatur übertreten. Jedes Mal nach Einstellung des Gleichgewichts (10 min. warten!) wird die

²Nach ca. 5 min kann die Abkühlung durch Eintauchen von A in Wasser beschleunigt werden.

³VE = voll entsalzt

Niveausenkung h in Rohr B bestimmt sowie der Druck p am Manometer genau abgelesen. Man berechnet nun n_a aus dem Gesamtvolumen der bei jedem Messpunkt aus Rohr B verschwundenen Flüssigkeitsmenge:

$$n_a = \frac{\rho(t)}{M_m} \sum_i V_i(l) \quad (5)$$

$$\rho(t) = \frac{0,6406}{1 + 1,527 \cdot 10^{-3} t + 3,21 \cdot 10^{-6} t^2} \cdot \frac{g}{cm^3}$$

mit: $M_m = 72,15 \text{ g mol}^{-1}$ Molmasse des Methylbutans, t Temperatur in $^{\circ}\text{C}$. $\rho(t)$ ist die temperaturabhängige Dichte des flüssigen Methylbutans und $V_i(l)$ sind die Volumeninkremente des Methylbutans.

Falls die Verdampfung des Methylbutans zu langwierig ist, kann man es auch auf Raumtemperatur erwärmen lassen oder mit einem warmen Wasserbad nachhelfen. Die geringere Dichte ist dann zu berücksichtigen. Fertigen Sie für eine erste Übersicht während des Versuchs eine Skizze von V gegen p an.

5. Abstellen der Apparatur

Man lässt über den Hahn H1 vorsichtig Luft ein, öffnet H2, nimmt das Rohr B ab, leert und säubert es. H1 wird zur Atmosphäre offen gelassen. Schalten Sie das Vakuum-Messgerät aus.

4 Hinweise zur Gefährdungsbeurteilung

Beziehen Sie in Ihre Gefährdungsbeurteilung die verwendeten Methoden (Vakuum, Ofen) und Substanzen ein. Erläutern Sie dann:

- Welche organisatorischen Maßnahme sind zu ergreifen, welche Verhaltensmaßnahmen sind zu beachten?
- Welche technischen Maßnahmen werden für eine sichere Experimentführung benötigt?
- Welche persönliche Schutzausrüstung empfehlen Sie?

5 Was man wissen sollte

Chemische und physikalische Adsorption, Ionosorption, Lennard-Jones Potential, Adsorptionswärme, dynamisches Gleichgewicht, Langmuir-Isotherme und ihre kinetische Herleitung, BET-Isotherme, Anwendung von Adsorptionsvorgängen.

6 Zusatzfragen, die im Protokoll behandelt werden sollen

1. Welche Kräfte sind die Ursache für die physikalische Adsorption?
2. Tragen Sie qualitativ die potentielle Energie eines Adsorbateilchens im Kraftfeld der Adsorbensoberfläche als Funktion des Abstandes r auf. Worin besteht der Unterschied zwischen Physi- und Chemisorption?
3. Geben Sie Möglichkeiten an, die Adsorptionswärme zu bestimmen.

7 Anhang

Kurzanleitung für OriginPro 9.1 und höher



Dies ist die Kurzanleitung für den Versuch A42. Verwenden Sie sie für die Anpassung der Langmuir- und der BET-Isotherme sinngemäß.

Daten in das Arbeitsblatt eintragen und zeichnen:

- Starten Sie das Programm OriginPro 9.1
- Tragen Sie p und V in die Spalten A(X) und B(Y)
- Erstellen Sie zwei neue Spalten (Rechtsklick neben die Tabelle ► **Neue Spalte**) und tragen Sie den Fehler in x- und y-Richtung ein. Achten Sie darauf, dass die Spalten auch entsprechend als x- bzw. y-Fehlerbalken gesetzt sind (Spalte markieren ► **Setzen als** ► z. B. x-Fehlerbalken).

Formulierung der Fit-Funktion für einen nichtlinearen Fit:

- Markieren Sie alle Spalten ► **Analyse** ► **Anpassen** ► **Nichtlinearer Fit**.
- Im sich öffnenden Fitdialogfenster (Builder) unter ► **Einstellungen** ► **Funktionsauswahl** ► **Kategorie** ► **User Defined** sowie ► **Funktion** ► **<Neu...>** wählen (Abb. 3).
- Benennen Sie im folgenden Fit-Dialogfenster unter ► **Funktionsname** Ihre Funktion und belassen Sie die übrigen Voreinstellungen (Abb. 4).

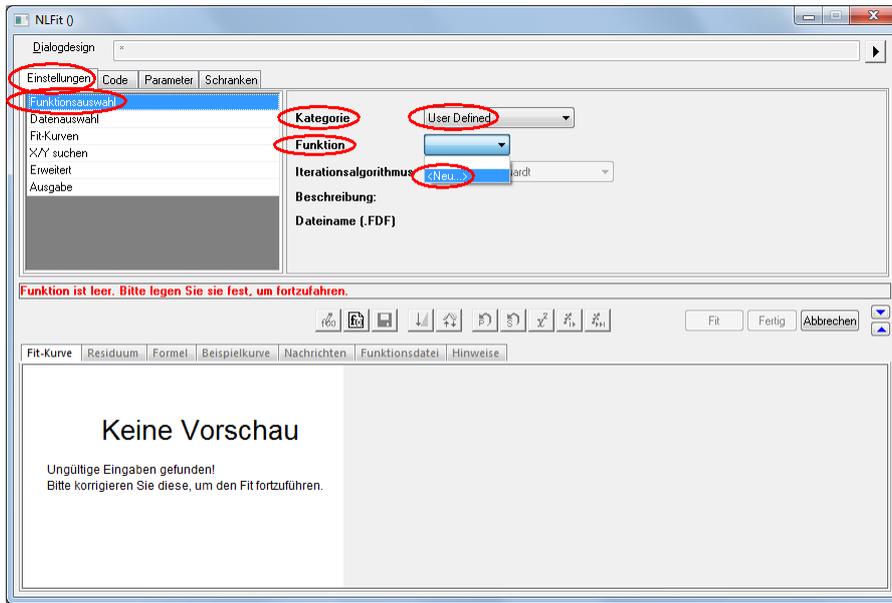


Abbildung 3:

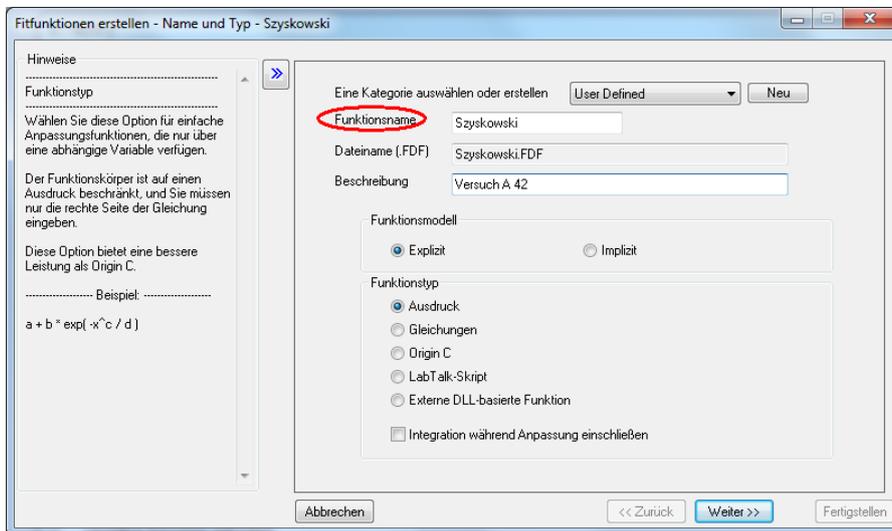


Abbildung 4:

- Geben Sie anschließend die unabhängige (z. B. x) und abhängige Variable (z. B. y) an und tragen Sie im Feld **Parameter** auch die Fitparameter (hier für das Beispiel der BET-Isotherme: p_0 , V_{mono} (oder n_{mono}) und C) ein (durch ein Komma getrennt) (Abb. 5).

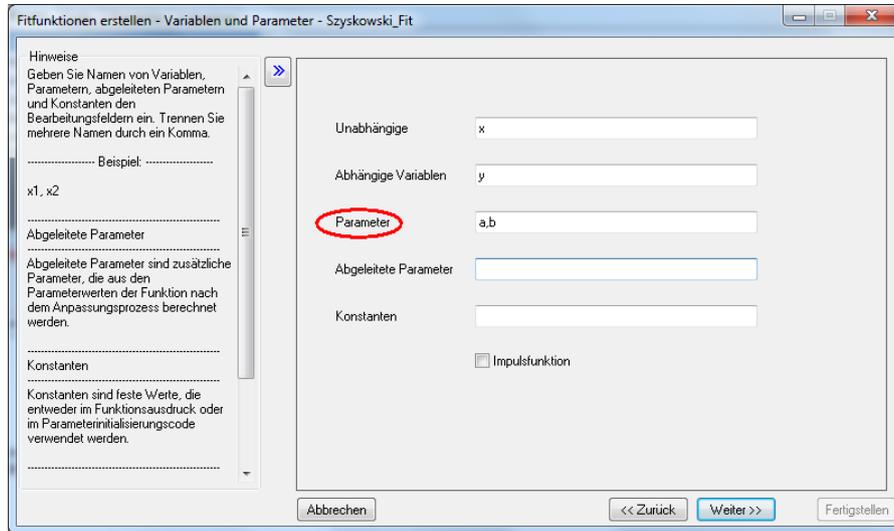


Abbildung 5:

- Wählen Sie als **Funktionskörper** $y=[$ programmieren sie hier die BET-Isotherme] und initialisieren Sie die Parameter, indem Sie unter **Parameter** **Anfangswerte** sinnvolle(!) Startwerte für p_0 und V_{mono} eingeben (Abb. 6 und Abb. 8).

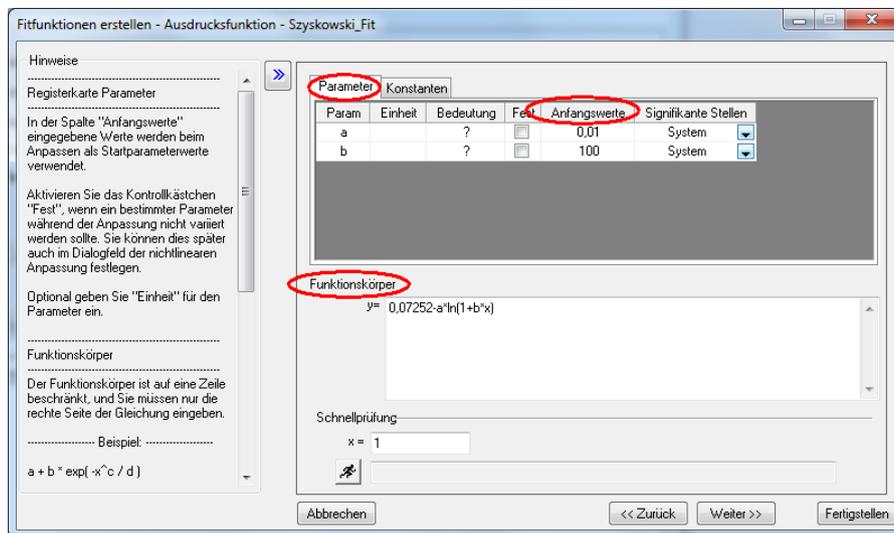


Abbildung 6:

- Klicken Sie anschließend auf **Fertigstellen**, danach auf das Symbol **Fit bis konvergiert** (Abb. 7)

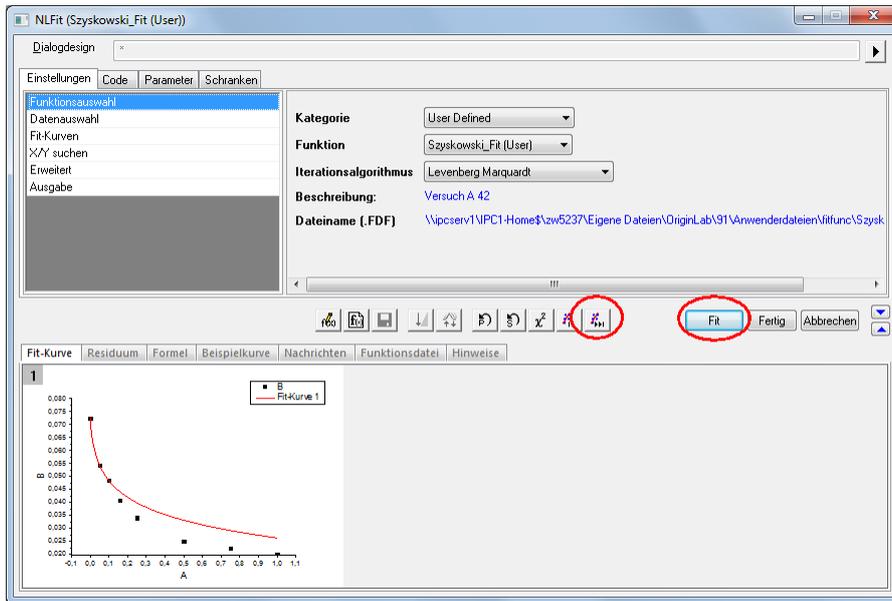


Abbildung 7:

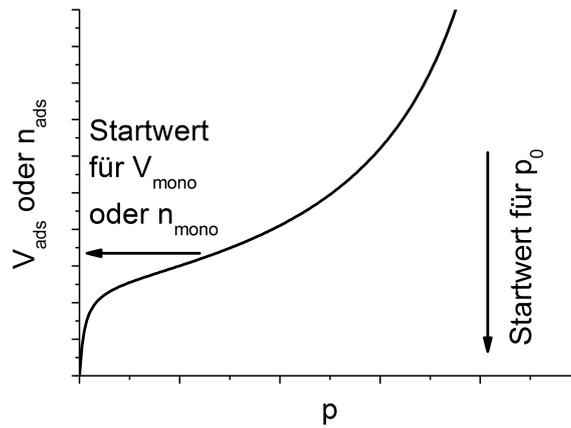


Abbildung 8:

- War der Fit erfolgreich **Fit konvergiert** drücken Sie ► **OK**. Sie gelangen nun zur Ergebnisseite, auf der die Parameter mit den dazugehörigen Fehlern angegeben sind. Öffnen Sie den Menüpunkt ► **Hinweise**, um auch die verwendete Funktion angezeigt zu bekommen! Weiter unten finden Sie den Graphen, den sie mit einem Doppelklick vergrößern können (Abb. 9).
- Sollte der Fit nicht erfolgreich gewesen sein (z. B. **Funktion konvergiert nicht**, verwenden Sie andere Startwerte für die Fit-Parameter. Überprüfen Sie außerdem, ob bei Eingabe der Formel das richtige Dezimaltrennzeichen (Punkt oder Komma) verwendet wurde.

1 **Nichtlineare Kurvenanpassung (Szyskowski Fit (User)) (10.06.2014 17:08:58)**

Hinweise

Beschreibung:	Nichtlineare Kurvenanpassung
Benutzername	zw5237
Betriebszeit	10.06.2014 17:08:58
Iterationsalgorithmus	Levenberg Marquardt
Modell	Szyskowski_Fit (User)
Anzahl der Parameter	2
Anzahl der abgeleiteten Parameter	0
Anzahl der Datensätze	1
Gleichung	$0,07252 \cdot a \cdot \ln(1 + b \cdot x)$
Statusbericht	Neuer Analysebericht
Spezielle Eingabe	
Datenfilter	Nein

Eingabedaten

Parameter

	Wert	Standardfehler	
B	a	0,01317	8,16334E-4
	b	60,61077	12,3069

Chi-Quadr Reduziert = 2,36552480385E-6
 COD(R²) = 0,99385694703091
 Iterationen durchgeführt = 5
 Gesamte Iteration in der Sitzung = 5
 Fit konvergiert. Der Chi-Quadrat-Toleranzwert von 1E-9 wurde erreicht.

Statistik

	B
Anzahl der Punkte	8
Freiheitsgrade	6
Chi-Quadr Reduziert	2,36552E-6
Fehler der Summe der Quadrate	1,41931E-5
Kor. R-Quadrat	0,99283
Fit-Status	Erfolgreich(100)

Fit-Status Code :
 100 : Fit konvergiert. Der Chi-Quadrat-Toleranzwert von 1E-9 wurde erreicht.

Zusammenfassung

	a		b		Statistik	
	Wert	Standardfehler	Wert	Standardfehler	Chi-Quadr Reduziert	Kor. R-Quadrat
B	0,01317	8,16334E-4	60,61077	12,3069	2,36552E-6	0,99283

ANOVA

		DF	Summe der Quadrate	Mittelwert der Quadrate	F-Wert	Wahrs. >F
B	Regression	2	0,01494	0,00747	3158,85466	2,13084E-9
	Residuum	6	1,41931E-5	2,36552E-6		
	Unberichtigte Gesamtsumme	8	0,01496			
	Korrigierte Gesamtsumme	7	0,00231			

Angepasstes Kurvendiagramm

Residuen vs. unabhängige Diagramme

Abbildung 9: