



Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

CHEM-C2230 Pintakemia

Työ 2: Etikkahapon adsorptio aktiivihiiileen

Työohje

1 Johdanto

Kaasun ja kiinteän aineen rajapinnalla tapahtuu yleensä kaasun adsorptiota. Myös liuksissa tapahtuu usein liunneen aineen adsorptiota kiinteän aineen pinnalle. Kiintoainetta, jonka pinnalle adsorptio tapahtuu, kutsutaan adsorbentiksi, adsorboituva aine on nimeltään adsorbaatti.

Liuosfaasista tapahtuvan adsorption teoreettinen käsittely on monimutkaisempaa kuin kaasuadsorption käsittely, sillä liuksessa tapahtuvaan adsorptioon osallistuu useimmiten sekä liotin että liennut aine. Liunneen aineen adsorptiota voidaan kuitenkin yleensä esittää käyttäen samoja malleja kuin kaasuadsorptiossa. Kokeellisesti liuosfaasista tapahtuvaa adsorptiota on helpompi tutkia kuin kaasuadsorptiota.

Tässä työssä tutkitaan etikkahapon adsorptiota aktiivihillen pinnalle vesiliuksesta.

2 Teoreettinen tarkastelu

Liunneen aineen adsorptiolle voidaan käyttää Langmuirin ja Freundlichin isotermejä tulkitsemalla sopivasti niissä esiintyvät suureet.

Langmuirin isotermin liunneen aineen adsorptiolle:

$$y = \frac{y_{\max} ac}{1 + ac} \quad (1)$$

missä y on adsorboitunut määrä adsorbenttigrammaa kohti, $y_{\max}$ on täydellisen monomolekularisen kerroksen kapasiteetti (adsorption maksimimäärä olettaen, että adsorptiota tapahtuu vain yhteen kerrokseen), a on vakio ja c on liuksen tasapainopitoisuus (adsorboituvan osalajin pitoisuus liuksessa).

Langmuirin yhtälö voidaan esittää muodossa

$$\frac{1}{y} = \left(\frac{1}{y_{\max} a} \right) \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{y_{\max}} \quad (2)$$

Langmuirin yhtälö on voimassa jos $\frac{1}{y} = f\left(\frac{1}{c}\right)$ on suora.

Freundlichin isotermin liuennan aineen adsorptiolle:

$$y = k \left(\frac{c}{c^0} \right)^{1/n} \quad (3)$$

missä k ja n ovat vakioita ja $c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Freundlichin yhtälö voidaan esittää muodossa

$$\ln y = \ln k + \frac{1}{n} \cdot \ln \left(\frac{c}{c^0} \right) \quad (4)$$

ja se on voimassa jos $\ln y = f\left(\ln\left(\frac{c}{c^0}\right)\right)$ on suora.

Adsorboitunut määrä on yleensä melko pieni. Vain sellaiset aineet, joilla on suuri ominaispinta-ala, kuten aktiivihiili, voivat adsorboida liuoksesta verraten suuria määriä eri aineita. Adsorboitunut määrä voidaan selvittää mittaamalla liuoksen pitoisuus (c_{alku}) ennen hiilen lisäystä ja tasapainopitoisuus (c) kun adsorptiotasapaino hiilen lisäyksen jälkeen on asettunut. Jos liuoksen tilavuus on V_{liuos} , on adsorboitunut määrä hiiligrammaa m_{hiili} kohti tällöin:

$$y = \frac{V_{\text{liuos}}(c_{\text{alku}} - c)}{m_{\text{hiili}}} \quad (5)$$

Adsorptio riippuu lämpötilasta seuraavan yhtälön mukaan:

$$\left(\frac{d \ln c}{dT} \right)_y = - \frac{\Delta H_m^{\text{ads}}}{RT^2} \quad (6)$$

missä ΔH_m^{ads} on nk. isosteerinen adsorptioentalpia (adsorptioentalpia kun y on vakio).

3 Työn suoritus

Työryhmä määrittää etikkahapon adsorptioisotermin 2-3 eri lämpötilassa, s.e. ryhmän jokainen työpari määrittää isotermin yhdessä lämpötilassa. Adsorbenttina käytetään aktiivihiiltä.

Työparin tehtävät:

Valmistetaan etikkahapon perusliuoksesta viisi eri vahvuista liuosta. Punnitaan viiteen kolviin aktiivihiiltä ja lisätään kuhunkin edellä valmistettua etikkahappoliuosta. Kolvit laitetaan vesihauteeseen termostoitumaan vähintään 30 min.

Kustakin kolvista otetaan tämän jälkeen **kaksi** näytettä. Näytteet titrataan NaOH-liuoksella käyttäen fenolftaleiinia indikaattorina. Kumpikin työparin jäsen titraa oman sarjansa näytteitä.

Työpaikalla jaetaan jokaiselle työlomake, jossa annetaan tarkemmat ohjeet työn tekemiseksi.

4 Tulosten käsittely (tehdään laboratoriossa)

Jokainen laskee omien titraustulostensa perusteella tasapainopitoisuudet c sekä niiden avulla adsorboituneet määrät y kussakin tasapainopitoisuudessa yhtälön (5) mukaisesti.

Yhdistetään työryhmän jäsenten tulokset. Esitetään kaikki saadut adsorptioisotermit graafisesti piirtämällä adsorboitunut määrä y liuoksen tasapainopitoisuuden c funktiona .

Arvioidaan työryhmän tulokset. Pohditaan lämpötilan vaikutusta adsorptioon ja mistä tämä johtuu.

5 Kotitehtävät (palautetaan kurssin MyCourses-sivuille)

Jokainen palauttaa MyCourses-sivuille omat vastauksensa kotitehtäviin viikon kuluessa työn tekemisestä.

HUOM! Graafiset kuvaajat, taulukot ja yhtälöt esitetään Kemian tekniikan korkeakoulun työselostusohjeen mukaisesti!

1. Tutkitaan omien tulosten sopivuutta sekä Langmuirin että Freundlichin isotermeihin.
 - Omat mittaustulokset sovitetaan suorille työohjeen yhtälöiden (2) ja (4) mukaisesti ja esitetään graafisesti.
 - Arvioidaan kumpi isotermi kuvaa tuloksia paremmin (esim. Excelin regressioanalyysin avulla, liitä mukaan Excelin Summary Output).
 - Määritetään suorien kulmakertoimista ja leikkauspisteistä monomolekulaarisen kerroksen kapasiteetti $y_{\max}$ ja vakio a (Langmuirin isotermi) sekä vakiot k ja n (Freundlichin isotermi). Esitetään laskut. **Kaikkien vakioiden yksiköt on ilmoitettava**, mikäli niillä sellaiset on!
2. Sovitetaan toisessa lämpötilassa mitatut tulokset Langmuirin tai Freundlichin isotermiin.
 - Valitaan työryhmän jäsenten tuloksista yksi mittaussarja toisessa lämpötilassa (valitaan sarja 50 °C:ssa jos omat tulokset on mitattu 25 °C:ssa).
 - Valitun mittaussarjan tulokset sovitetaan suoralle 1. kohdassa paremmaksi todetun isotermin mukaisesti.
3. Lasketaan adsorptioentalpian ΔH_m^{ads} arvo **kolmella** eri adsorboituneen määrän y arvolla.
 - Integroidaan työohjeen yhtälö (6) määrättynä integraalina olettaen ΔH_m^{ads} vakioksi lämpötila-alueella [25 °C, 50 °C]. Esitetään integrointi.

- Valitaan yksi y adsorptioisotermien nousevalta osalta (ei tarvitse olla mitattu y).
- Sijoitetaan valittu y kohdassa 2. saatuun sovitusyhtälöön sekä kohdassa 1. saatuun paremmin sopivan isotermin sovitusyhtälöön. Lasketaan sovitusyhtälöistä tasapainopitoisuudet $c_{25^\circ\text{C}}$ ja $c_{50^\circ\text{C}}$.
- Sijoitetaan lämpötilat ja lasketut tasapainopitoisuudet $c_{25^\circ\text{C}}$ ja $c_{50^\circ\text{C}}$ integroituun ΔH_m^{ads} -yhtälöön. Lasketaan valittua y :tä vastaava ΔH_m^{ads} .
- Toistetaan yo. laskut uusilla y -arvoilla. Kullekin y :lle saadaan siis yksi ΔH_m^{ads} .
- Taulukoidaan selvästi y , tasapainopitoisuudet $c_{25^\circ\text{C}}$ ja $c_{50^\circ\text{C}}$ sekä ΔH_m^{ads} .

4. Vastataan seuraaviin kysymyksiin:

- Miten adsorptioentalpia riippuu adsorboituneesta määrästä y ja miksi?
- Adsorptio voi olla kemisorptiota tai fyysisorptiota. Kumman arvelet olevan kyseessä tässä työssä (adsorptioentalpian suuruus, vrt. luentokalvot L8A)?
- Jos oletetaan, että yhden adsorboituneen etikkahappomolekyylin vaatima pinta-ala on $30 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ja että etikkahappoa adsorboituu vain yhteen kerrokseen, mikä on aktiivihillen tehollinen pinta-ala (m^2/g)? (käytä omista tuloksista laskettua y_{max} - arvoa)

7 Lähdeluettelo

1. Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, 6th Ed, Oxford University Press, Oxford 1998, ss. 857-863.