

A!

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

CHEM-C2230 Pintakemia

Adsorptio ja pintojen termodynamiikka

Prof. Monika Österberg



Päivän teemat ja oppimistavoitteet

1) Kertaus viime luennolta ja laskuesimerkkejä:

- 1) Kelvinin yhtälö

2) Adsorptio ja pintojen termodynamiikka

Tavoitteena, että:

- 1) ymmärrätte käsitteen adsorptio
- 2) tiedätte, mitä ominaisuuksia voidaan muuttaa adsorption avulla
- 3) tiedätte, miten adsorboitunutta määrää voidaan mitata.

Kelvinin yhtälö

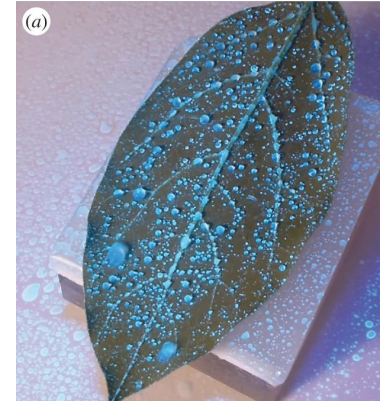
$$RT \ln \frac{P^r}{P} = \frac{2\gamma V_m}{r} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$$

M = nesteen molekyylipaino,
 ρ = nesteen tiheys
 V_m = nesteen moolitilavuus

Käytännön seurauksia:

Pisaroiden kasvu

Kapilaarikondensaatio



<http://rsos.royalsocietypublishing.org/content/2/5/140528>

3. Kuinka kapea kapillaarin pitäisi olla, jotta höyrynpaine pienenesi 10 % 25 °C:ssa? 25 °C lämpötilassa veden pintajännitys on 71,97 mN/m.

$$RT \ln\left(\frac{P_c}{P_\infty}\right) = \frac{2\gamma V_m}{r} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$$

Höyrynpaine kapillaarissa = $P_c = P^r$

Tasaisen pinnan höyrynpaine = $P = P_\infty$

$$r = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{P_c}{P_\infty}\right)} = \frac{2\gamma \frac{M_w}{\rho}}{RT \ln\left(\frac{0.9P_\infty}{P_\infty}\right)} = \frac{2\gamma M_w}{\rho RT \ln(0.9)} = -9.9 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

[preemo.aalto.fi/
pintakemia](https://preemo.aalto.fi/pintakemia)

Tärkeät yhtälöt

Youngin yhtälö:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}$$

Yhteys adheesiotyön ja kontaktikulman välillä (Young ja Dupré)

$$W_{ls} = \gamma_{lg} (1 + \cos \theta)$$

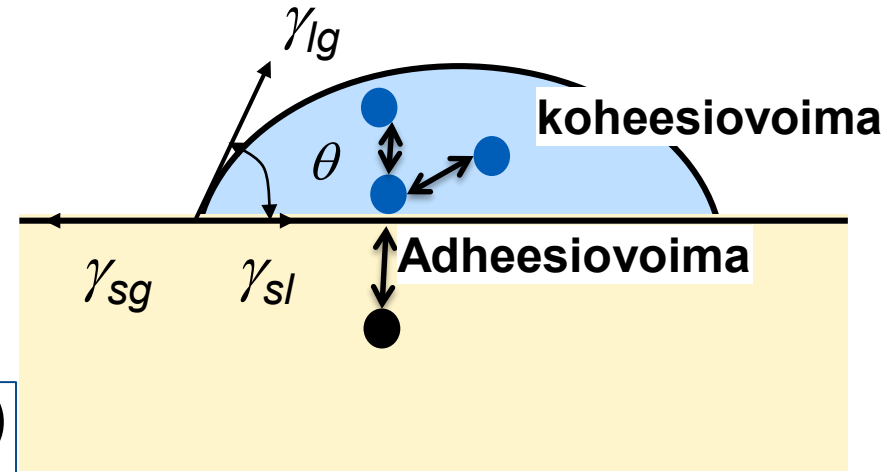
Laplacen yhtälö:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

Paine kapilaarissa riippuu pintajännityksestä ja kapilaariputken koosta

Kelvinin yhtälö:

$$RT \ln \frac{P^r}{P} = \frac{2\gamma V_m}{r} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$$



A!

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

CHEM-C2230 Pintakemia

Barnes & Gentle: luku 3

L3 Adsorptio ja pintojen termodynamiikka

Prof. Monika Österberg

Adsorptio muuttaa pintaominaisuuksia

- **Pinta-aktiivisen aineen adsorptio vedenpinnalle**
 - Miten vaikuttaa pintajännitykseen?
- **Voidaan muuttaa pinnan varausta**
 - Retentiopolymeerien adsorptio
 - Veden puhdistus (flokkaus) käyttäen polymeerejä flokkulantteina
- **Voidaan muuttaa pinnan pintaenergiaa**
 - Vaikutetaan veden/liuosten leviämiseen
 - Vaikutetaan aineiden tarttumiseen
- **Pintojen likaantuminen**

L4 Pinta-aktiiviset aineet

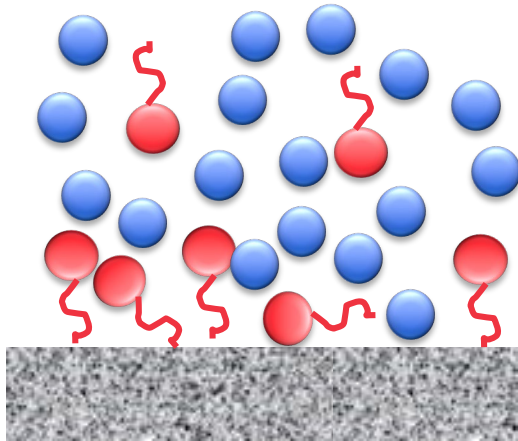
L9 Polyelektrolyytit

L2

L8 Pintavoimat

Adsorptio

Adsorptio = aineen rikastuminen pintaan



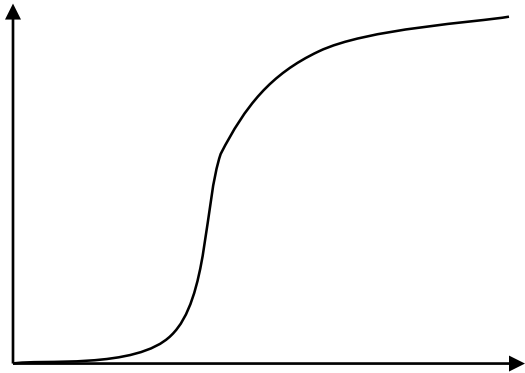
Adsorption suuruutta kuvataan pintakonsentraation, Γ , avulla

$$\Gamma = \frac{n_s}{A}$$

n_s = pinta-alaan A adsorboituneen aineen määrä

Adsorption kuvaaminen: adsorptioisotermi

Pintakonsentraatio, Γ



Konsentraatio liuoksessa, c

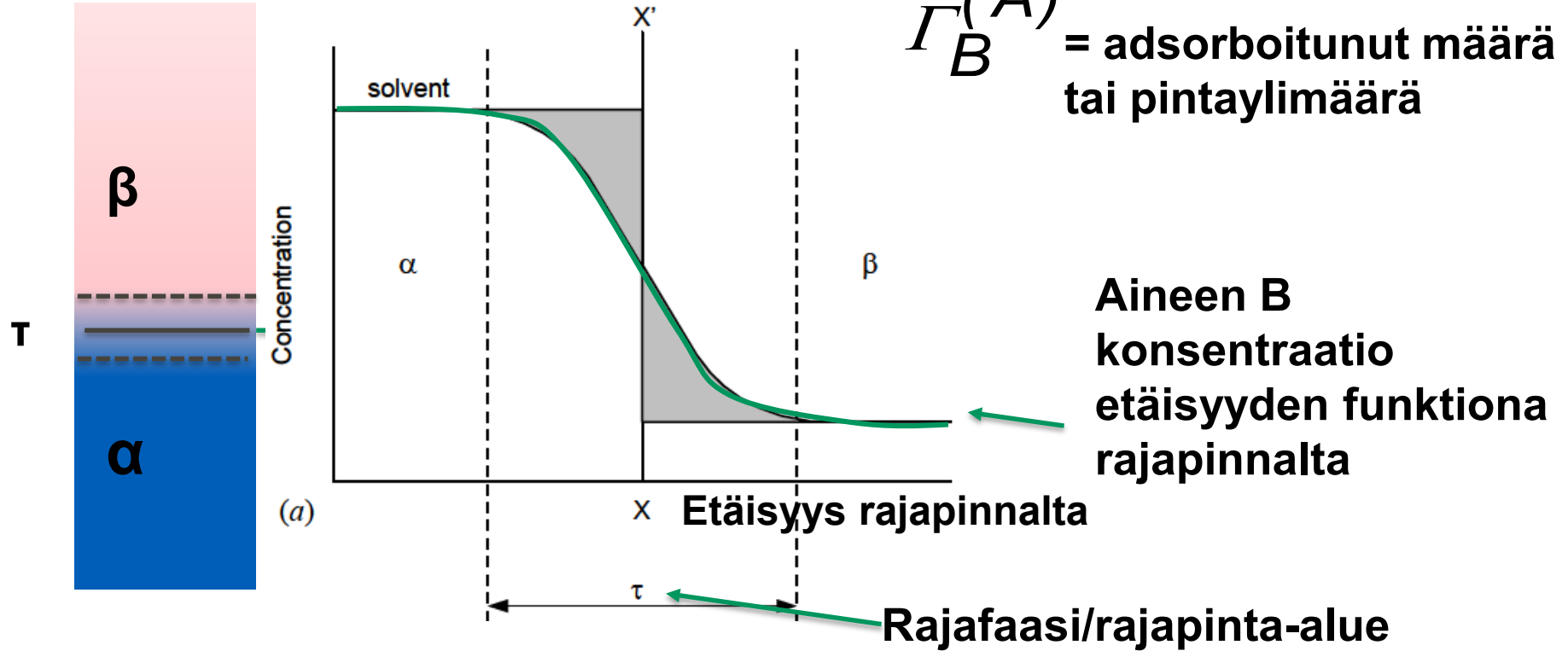
Adsorptioisotermi =
pinnalle adsorboitunut
ainemäärä liuoksen
konsentraation funktiona

HUOM: Kokonaiskonsentraatio
= adsorboitunut määrä +
konsentraatio liuoksessa

Adsorptioon vaikuttavia vuorovaikutuksia

- **Van der Waals -vuorovaikutuksia:**
 - Fysikaalinen adsorptio (*physisorption*)
- **Kemialliset reaktiot pinnassa:**
 - Kemisorptio (hyvin tärkeä katalyysissä) (*chemisorption*)
- **Sähköstaattiset vuorovaikutukset**
- **Adsorboitunut kerros on usein järjestäytynyt**
 - Molekyylit orientoituvat tiettyyn suuntaan
 - Ionit jakautuvat kerroksiin

Pintakonsentraation laskeminen: Gibbsin jakopinta



Fysikaalisesti ei voida yksiselitteisesti määrittää, mistä toinen faasi alkaa ja toinen loppuu, koska aineiden konsentraatiot muuttuvat faasirajassa yleensä astettain.

Määritetään matemaattinen rajapinta (X), jolla ei ole paksuutta.

Adsorboitunut määrä n_S^B

on se määrä ainetta B , joka on systeemissä yli sen määrän, joka olisi siellä jos faasien koostumukset todella säilyisivät muuttumattomina tasoon X asti.

X sijoittuu siten, että liuotinylimäärä = 0

- Merkitään aineen B pintaylimäärää $\Gamma_B^{(A)}$
- Useimmiten käytetään liuotinta A referenssiaineena

Miten mittaisit adsorptiota?

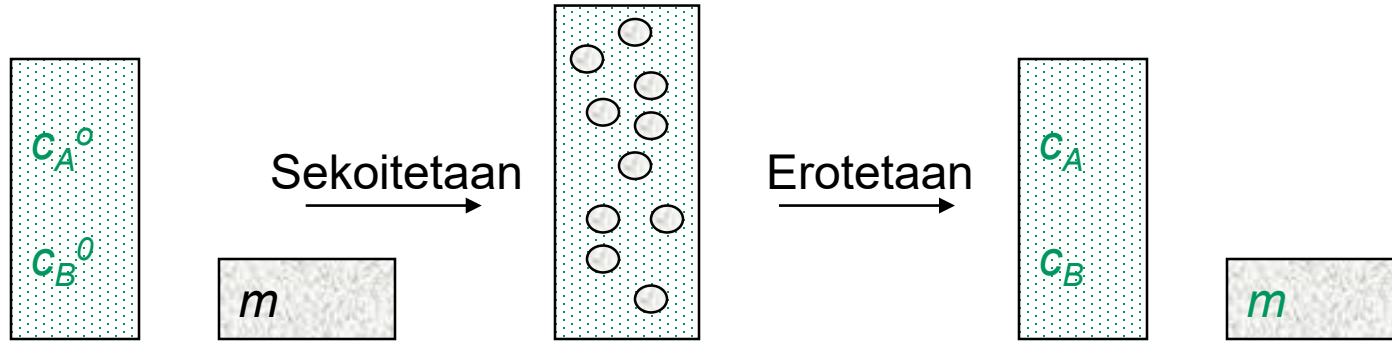
- **Muodostakaa muutaman hengen ryhmiä**
- **Keksikää erilaisia keinoja adsorption mittaamiseen**
 - Miten ideanne toimivat? Vai toimivatko?
- **Aikaa noin 5 minuuttia**
- **Käydään ideoita läpi yhdessä**

Adsorption mittaaminen

- **Kiinteät partikkelit: Konsentraatiomuutos liuoksessa**
- **Adsorptio neste-ilma rajapinnalle: pintajännitys**

(Ei tällä kurssilla: kvartsikidevaaka ym. menetelmiä mitata in situ adsorptiota kiinteälle pinnalle)

Adsorption mittaaminen: *kiinteät aineet*



Liuos ja kiinteä aine (hiukkaset), jonka massa on m ja ominaispinta-ala on A_s , sekoitetaan siten, että systeemi saavuttaa tasapainotilan.

Kiinteä aine erotetaan liuoksesta ja mitataan aineiden konsentraatiot.

Jos liuos on laimea ja adsorptio voimakasta voidaan pintakonsentraatio laskea kaavasta:

$$\Gamma_B^{(A)} = \frac{(c_B - c_B^0)V}{A_s m}$$

V = liuoksen tilavuus

Adsorptio nesteen pinnalle on mahdotonta mitata tällä tavalla, koska nesteen pinta-ala muuttuu sitä erotettaessa.

Gibbsin adsorptioyhtälö

Adsorptio muuttaa pintajännitystä

→ Voidaan käyttää adsorption määrän laskemiseen

Gibbsin adsorptioyhtälö (Gibb's adsorption equation):

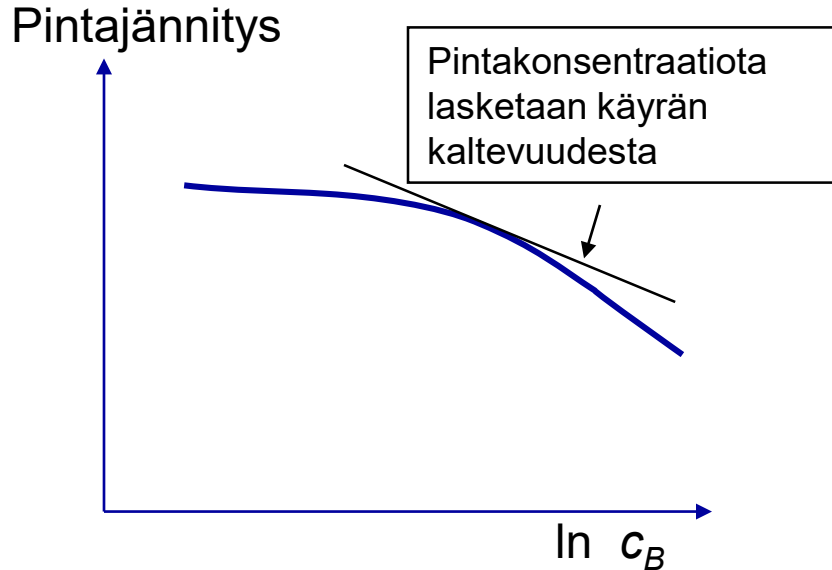
$$\frac{d\gamma}{d\mu_B} = -\Gamma_B^{(A)}$$

- Yhteys pintaylimäärän ja pintajännityksen välillä
- Adsorptiotasapainon vallitessa
- μ_B = aineen kemiallinen potentiaali

Laimeassa liuoksessa: $\mu_B \approx \mu_B^0 + RT \ln c_B$

joten
$$\Gamma_B^{(A)} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_B}$$

Adsorption mittaaminen: liuokset



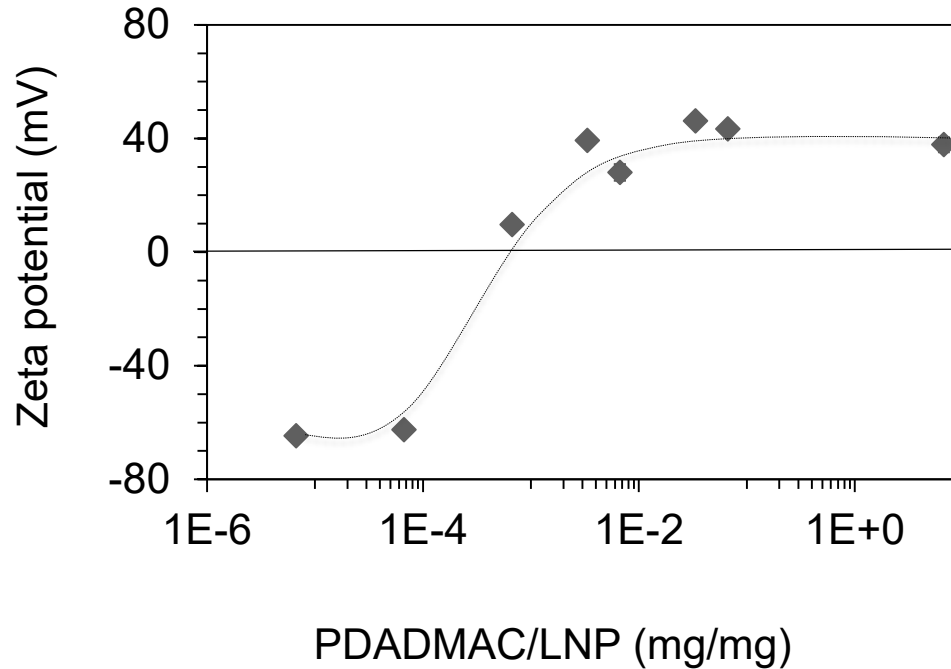
Mitataan liuoksen pintajännitys aineen konsentraation (c_B) funktiona

Lasketaan pintakonsentraatio käyttämällä Gibbsin adsorptioyhtälöä:

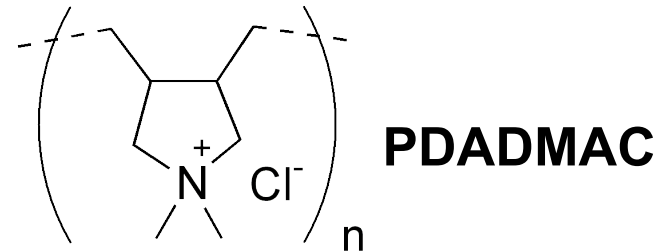
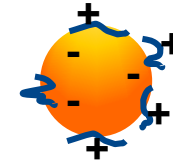
$$\Gamma_B^{(A)} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_B}$$

Esimerkkejä

Pintavarauksen muuttaminen



**Kationinen
polyelektrolyytti
(PDADMAC) + anioninen
ligniinipallo (LNP)**



Lievonen et al *Green Chemistry* **18**, 1416-1422

Mitä hyötyä on
pintavarauksen
muuttamisesta?

Käytännön hyötyjä:

1. Vedenpuhdistus

Likapartikkelit yleensä negatiivisesti varautuneita ja niin pieniä, että ovat kolloidaalisesti stabiileja. Adsorboimalla niihin kationista polymeeriä tehdään dispersiosta epästabiili ja ne flokkaantuvat ja sedimentoituvat ja voidaan poistaa vedestä.

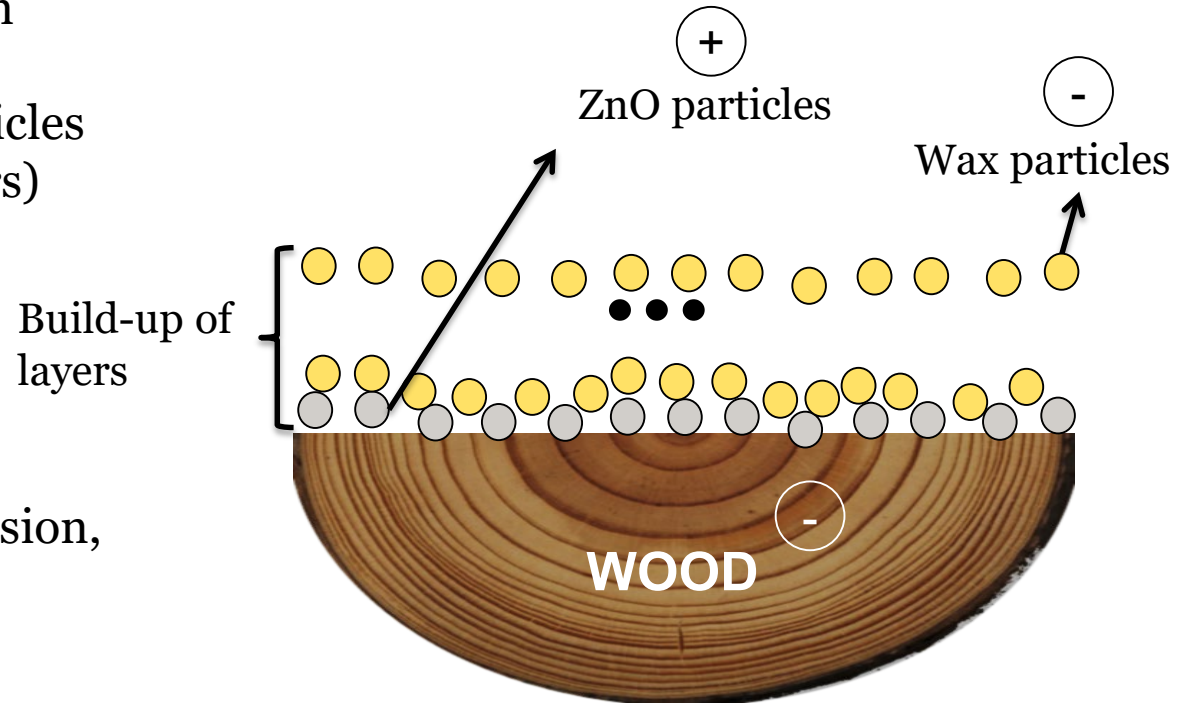


©Skillworks.inc

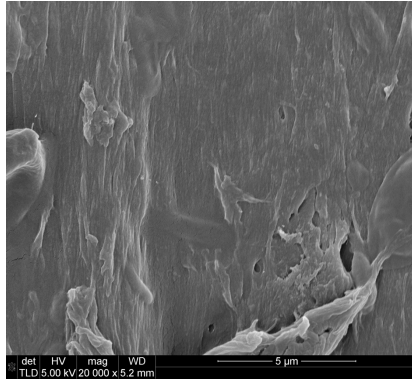
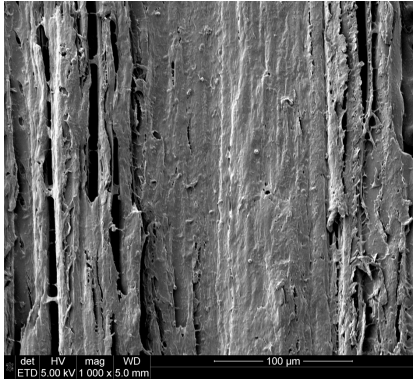
Käytännön hyöty 2: Puun suojaaminen UV valolta ja vedeltä

- Layer-by-layer approach
- Layers are built due to oppositely charged particles
- 16 layers total (8 bilayers)

- Commercial ZnO dispersion, <100 nm size



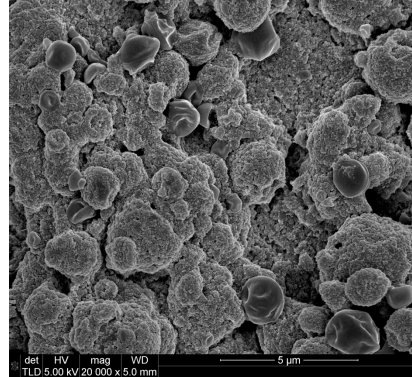
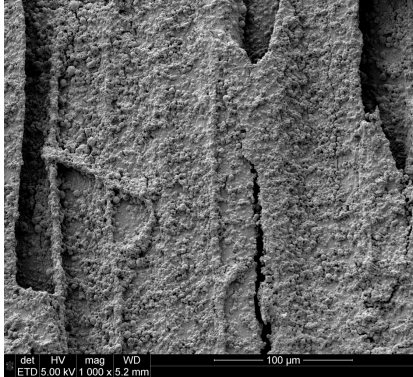
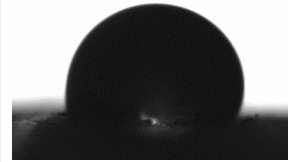
Hydrophobicity



Spruce

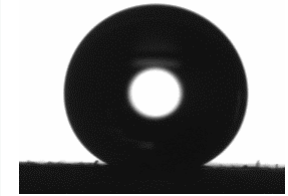
**Contact
angle after
1min**

79

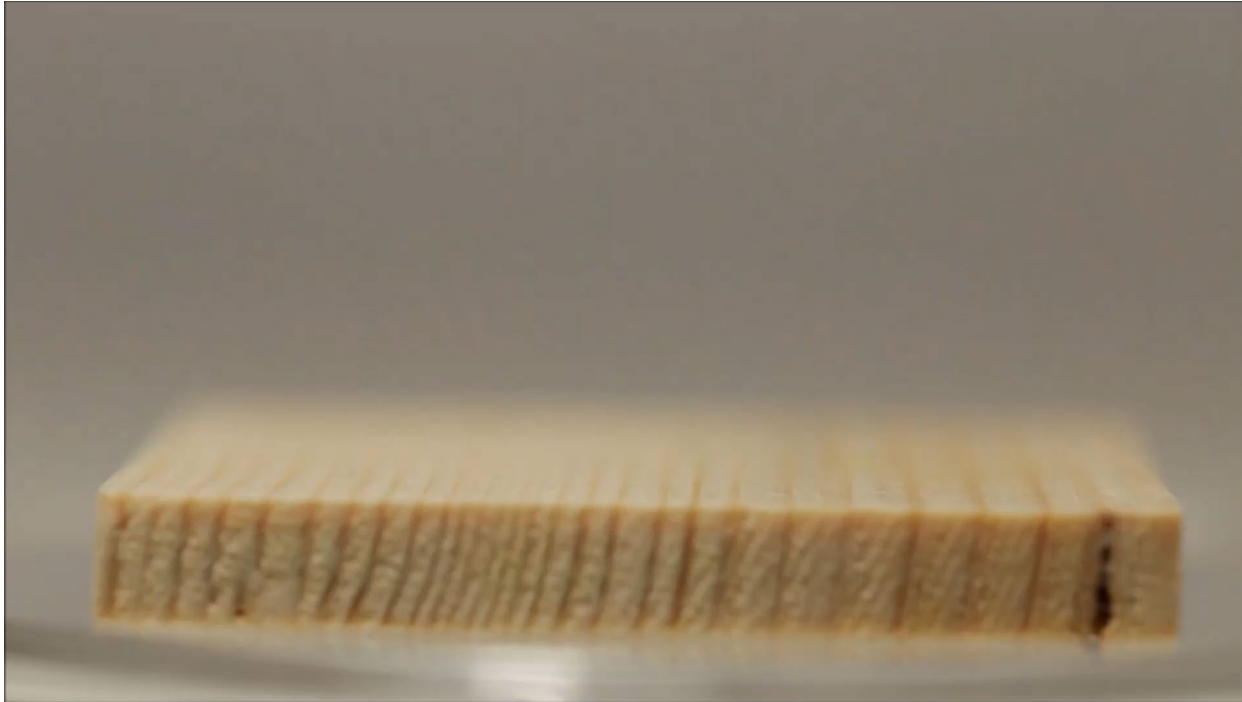


**Spruce +
(ZnO/Wax)₈**

152±2



(ZnO/Wax)8

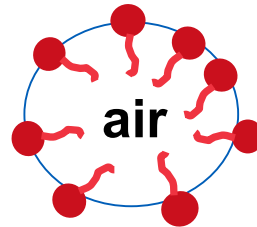


Vaahdon muodostus

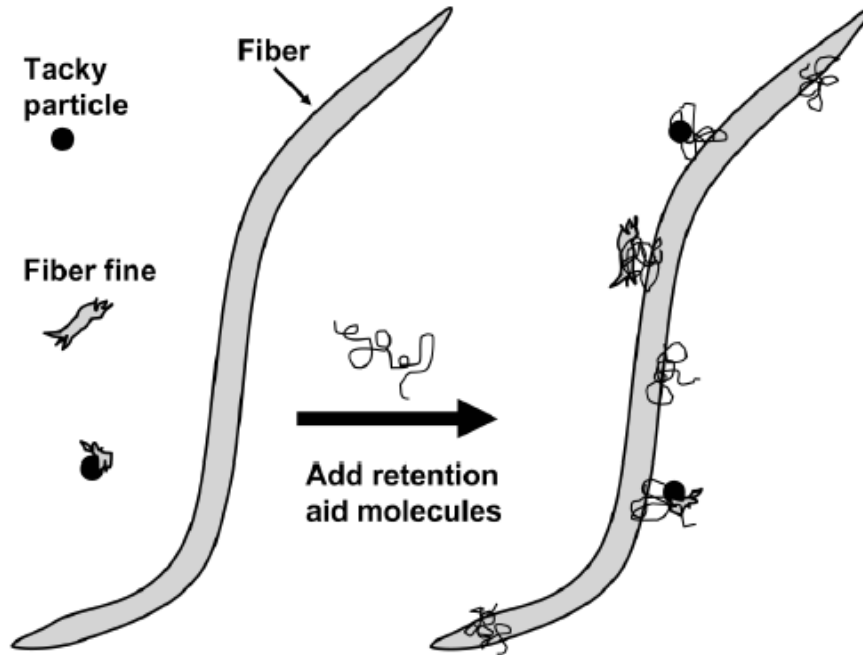


Teolliset prosessit (esim.):

- Mineraalien rikastus
- Siistaus (musteen poisto kiertokuiduista)
- Jäteveden puhdistus
- Elintarviketeollisuus



Käytännön hyöty 3: Paperin valmistus: *retentio*



Mitä ominaisuuksia voidaan muuttaa adsorption avulla?

Antakaa käytännön esimerkkejä

1) Adsorptio neste–kaasu-rajapinnalle

2) Adsorptio kiinteälle pinnalle

- polymeeri
- pinta-aktiivinen aine
- partikkeli
- Vaahtoutumista
- vaahdon estoa
- partikkeleiden sitoutumista ilmakupliin
- Partikkeleiden tarttumista toisiin
- Nesteen leviämistä pinnalle
- Pinnan rakennetta

Adsorptioilmiöt – esimerkkejä paperin valmistuksesta

Hemiselluloosan, uuteaineiden, ligniinin ja metalli-ionien adsorptio kuituihin

- Pesu, valkaistavuus, sitoutumiskyky

Hydrofobisten aineiden ja hartsien adsorptio paperin pinnalle

- Hydrofobointi, pintakäsittelyt, märkä- ja kuivalujitteet

Synteettisten polymeerien ja pinta-aktiivisten aineiden adsorptio kuitujen ja pigmenttien pinnoille

- Retentioaineiden toiminta, vedenpuhdistus
- Päällystyspастоjen ja täyteaineiden dispergointi ja stabiilisuus

Pinta-aktiivisten aineiden, polymeerien ja partikkelien adsorptio vesi-ilma rajapintaan

- Vaahdon muodostus, vaahdonestoaineiden toiminta

Hydrofobisten aineiden ja polymeerien adsorptio paperikoneen telapinnoille jne.

Yhteenveto

Adsorptio = aineen rikastuminen pintaan

Gibbsin adsorptioyhtälö – pintaylimäärä

Adsorption avulla voidaan muuttaa pintaominaisuuksia

- Varaus, vuorovaikutus, pintajännitys
- Kostuminen, likaantuminen
- Vaahtojen muodostus tai esto
- Emulsioiden muodostus
- ...

Kirjallisuus

- **Interfacial Science: An Introduction, Barnes & Gentle:**
 - Luku 3

Projektityöskentelyä

Ryhmään ilmoittautuminen ja aiheen valinta 4.3

Projektityö/projektityöaiheet: edit: laittakaa nimet aiheen jälkeen tai valitkaa oma aihe ja lisätkää listaan

Ilmoittakaa myös ryhmä

Ilmoittautukaa toiseen seminaariin

Sopikaa työnjako ja aikatauluttakaa työ + tapaamiset

Minä + Alexandra täällä auttamassa