

A!

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

CHEM-C2230 Pintakemia

Barnes & Gentle: luku 8

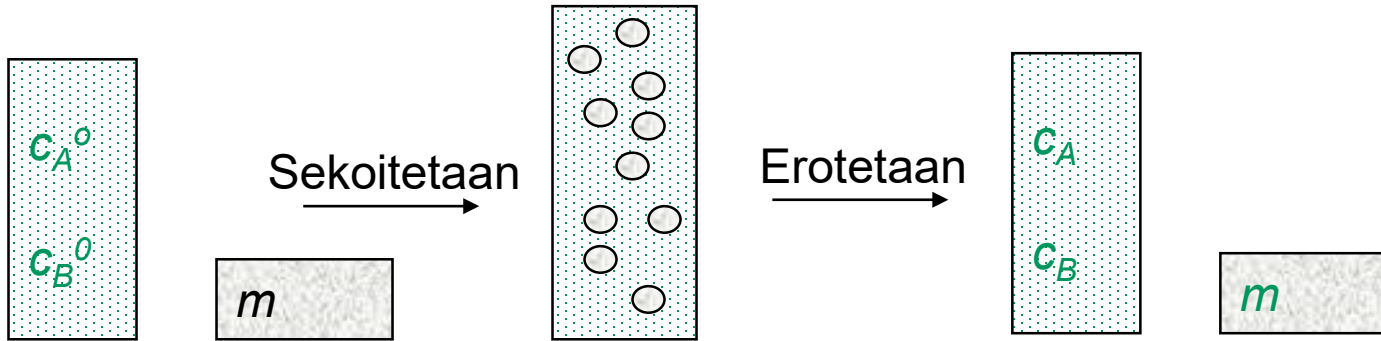
L7 Kaasun adsorptio kiinteään aineen pinnalle

Prof. Monika Österberg

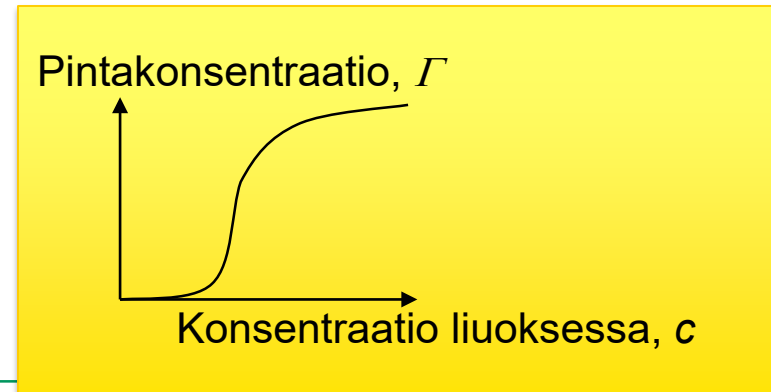
Aikaisemmin käsitellyt

- **Adsorptio kiinteälle pinnalle nesteessä**
- **Adsorptio nestepinnalle**

Kertausta: Adsorptio kiinteälle pinnalle nesteessä



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

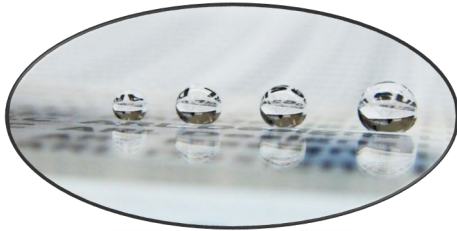


Käytännön hyöty

Pintaenergian muuttaminen

Affiniteetin muuttaminen (varauksen muuttaminen)

...



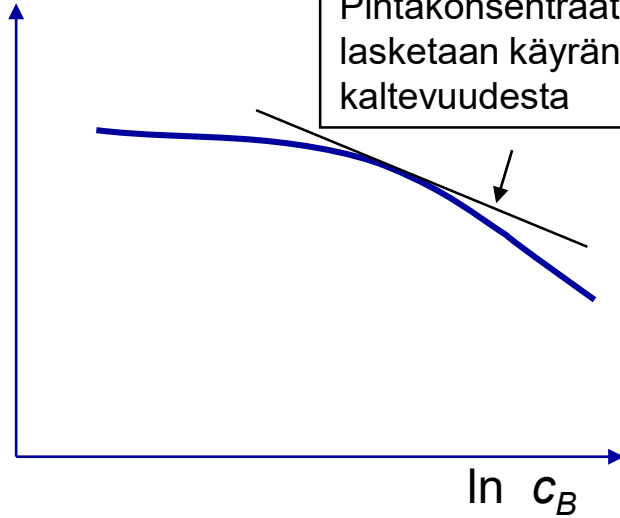
©AtrialInnovation



©BASF

Kertausta: Adsorptio nestepinnalle

Pintajännitys



Pintakonsentraatiota lasketaan käyrän kaltevuudesta

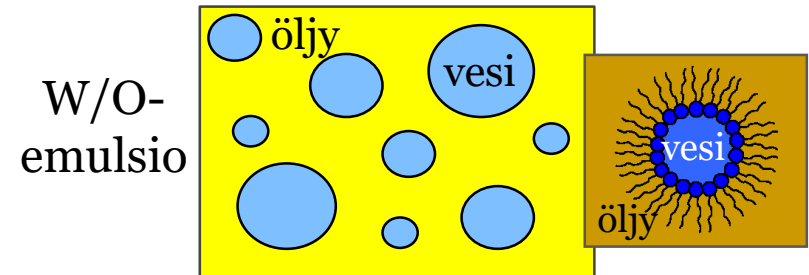
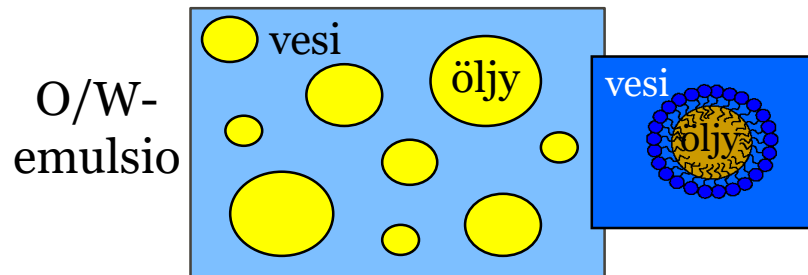
$$\Gamma_B^{(A)} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_B}$$

Käytännön hyöty

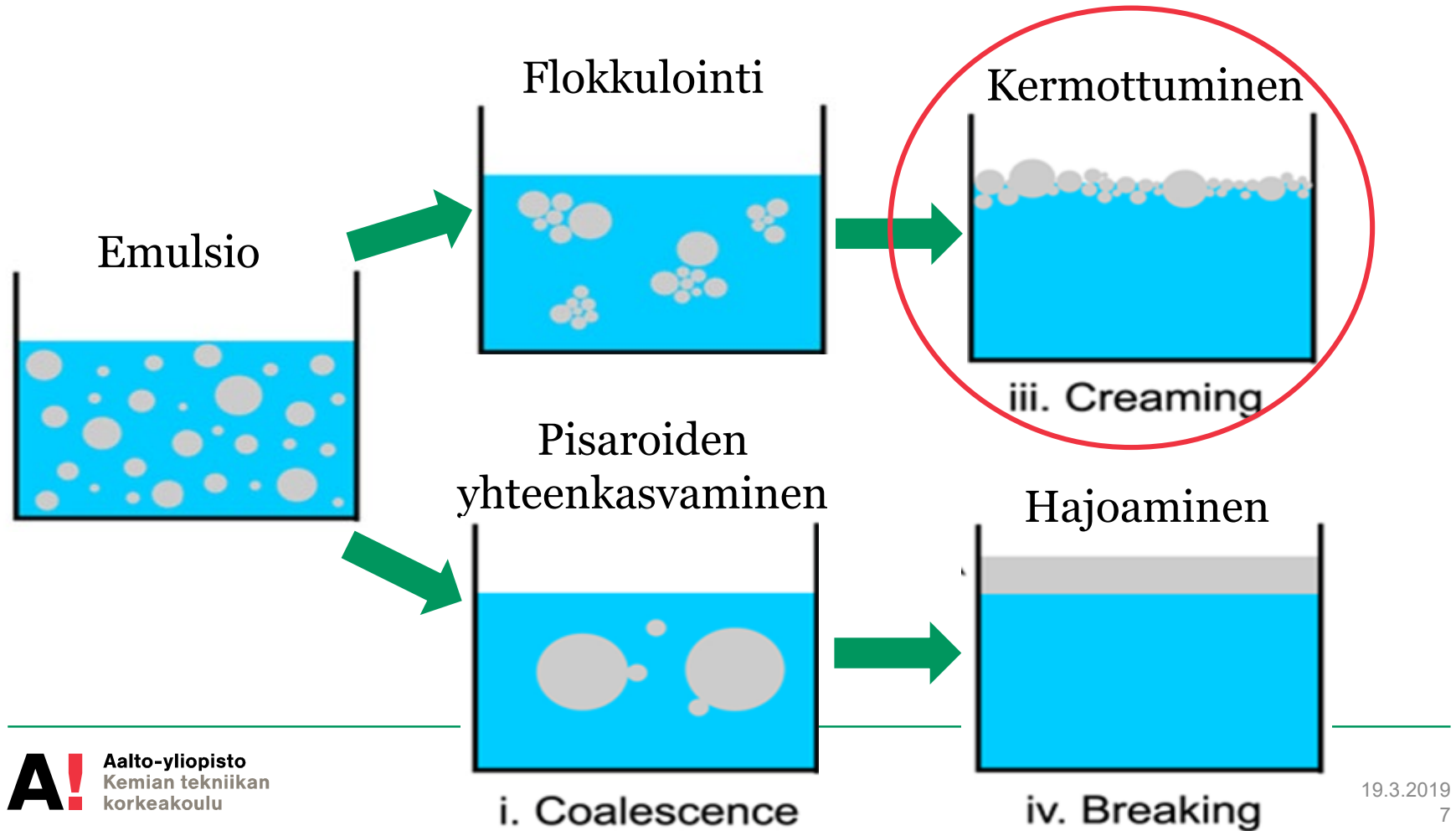


Kertausta: Emulsiot

- Emulsio on kolloidi ja koostuu dispergoituneesta faasista (nestepisarat) jotka ovat dispergoituneet jatkuvaan faasiin (toinen neste)
- Emulgointiainetta käytetään emulsion stabilointiin, se adsorboituu neste–neste-rajapintaan vähentäen pintajännitystä
 - Pinta-aktiiviset aineet, proteiinit, polymeerit, nanopartikkelit
 - Steerinen ja elektrostaattinen stabilointi



Emulsion stabiliteetti ja hajoaminen



Kaasun adsorption kiinteälle pinnalle: Oppimistavoitteet

Luennon jälkeen

- Tunnet eri adsorptioisotermityypit ja minkäläistä adsorptiota ne kuvaavat
- Tunnet fysisorption ja kemisorption erot

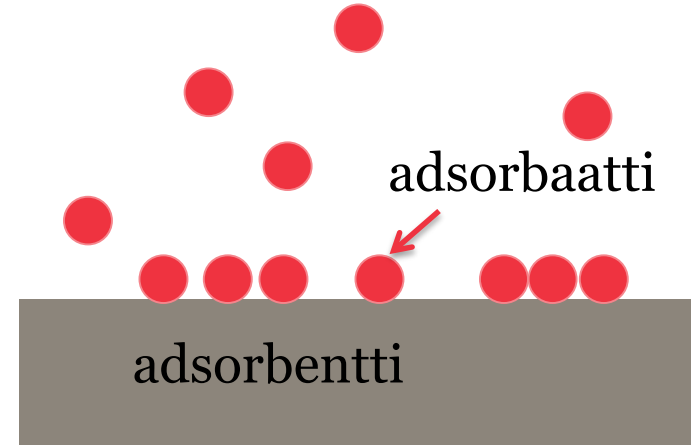
Adsorptio

Kaasun adsorptio pinnalle tärkeää
mm. katalyysissä

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Vapaan energian muutos Entalpia Entropia

- Kaasu adsorboituu pinnalle, kun $\Delta G < 0$
- Yleensä kaasumolekyylien entropia S pienenee, $\Delta S < 0$
- Tällöin entalpiamuutoksen, ΔH , on oltava tarpeeksi suuri ja negatiivinen



Fysikaalinen vs. kemiallinen adsorptio

Fysikaalinen adsorptio eli *fysisorptio*

- Heikot vuorovaikutukset, esim. van der Waals -voimat
- Reversiibeli (vaikkakin desorptio joskus hidasta)
- Ei spesifinen
- Entalpiamuutos (-4 - -20 kJ/mol)
- Monikerrosadsorptio mahdollinen

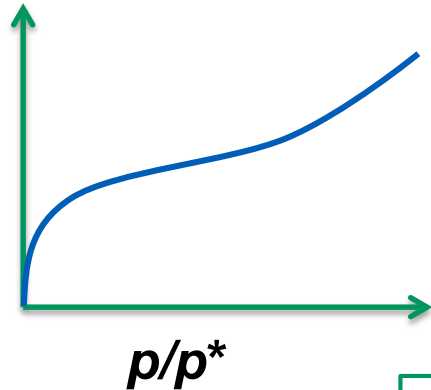
Kemiallinen adsorptio eli *kemisorptio*

- Kemiallinen sidos muodostuu
- ***Käytännössä*** irreversiibeli
- Spesifinen
- Entalpiamuutos paljon suurempi kuin fysisorptiossa (-80 - -800 kJ/mol)
- Vain ***monomolekulaarinen*** kerros voi sitoutua kemiallisesti

Adsorptioisotermi

Adsorptioisotermi kuvaa adsorboituneen kaasun määrää kaasun paineen funktiona tasapainossa ja vakiolämpötilassa.

(Vrt. Adsorptioisotermi nesteelle)



$$\frac{n}{m_{\text{kiinteä}}} = f(P) \quad T \text{ vakio}$$

n = adsorboituneen kaasun ainemäärä

$m_{\text{kiinteä}}$ = kiinteän aineen massa

p^* = puhtaan adsorbaatin kylläisen höyrin paine
kyseisessä lämpötilassa (saturation pressure)

p/p^* = suhteellinen paine

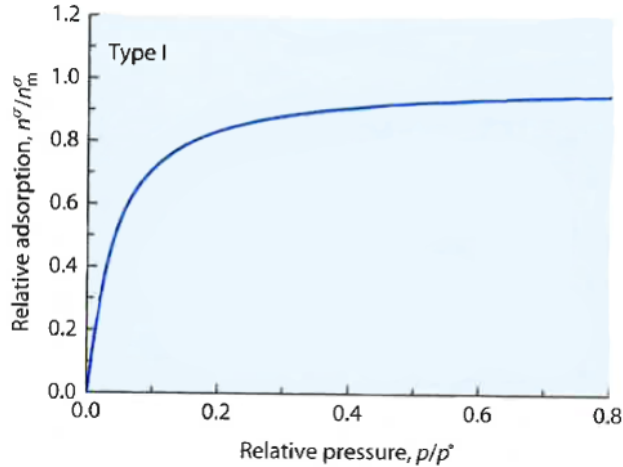
Adsorptioisotermi jatk.

Usein kaasun määrä ilmaistaan tilavuutena V , 1 atm paineessa ja muunnettuna 0 °C lämpötilaan.

$$v = \frac{V}{m_{\text{kiinteä}}} = f(P) \quad T \text{ vakio}$$

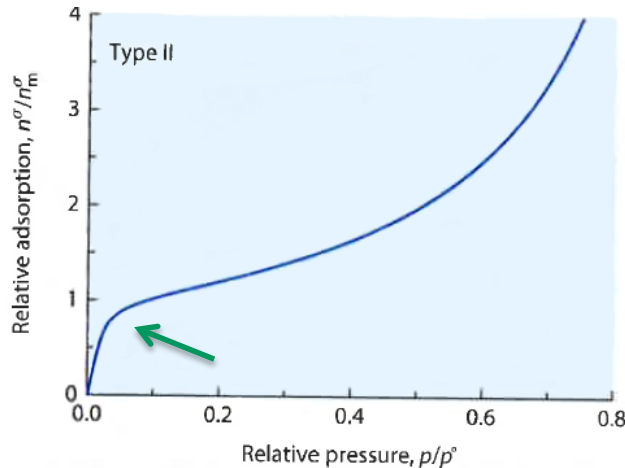
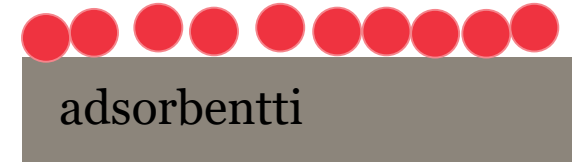
jossa v on adsorboituneen kaasun tilavuus adsorboivan aineen massayksikköä kohti.

Adsorptioisotermien luokittelu



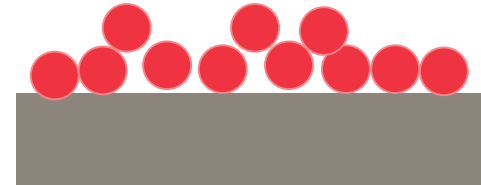
Isotermityyppi I:

- **Langmuir-isotermi**
- Kuvaa **monomolekulaarista** adsorptiota, usein kemisorptiota

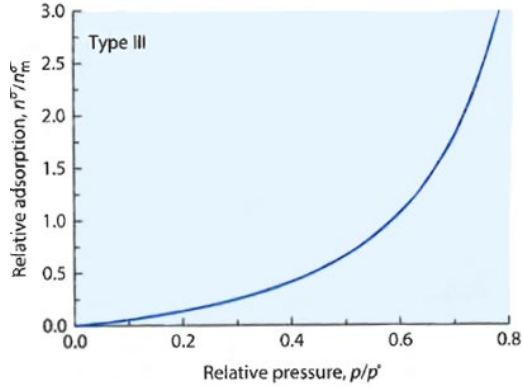


Isotermityyppi II:

- Kuvaa **monikerros**adsorptiota
- Hyvin tavallinen
- Ensin kemi- tai fysisorptio ensimmäiseen kerrokseen, sitten adsorboituu seuraaviin kerroksiin

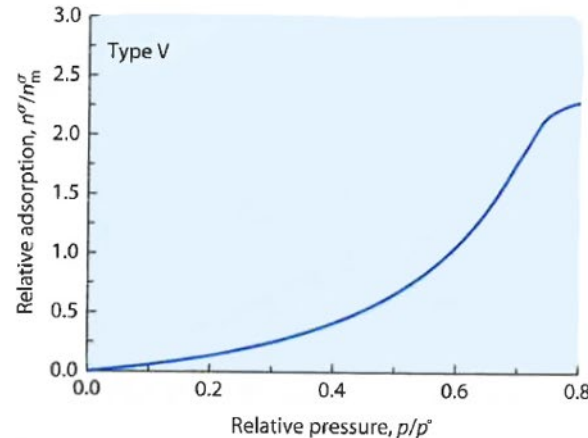
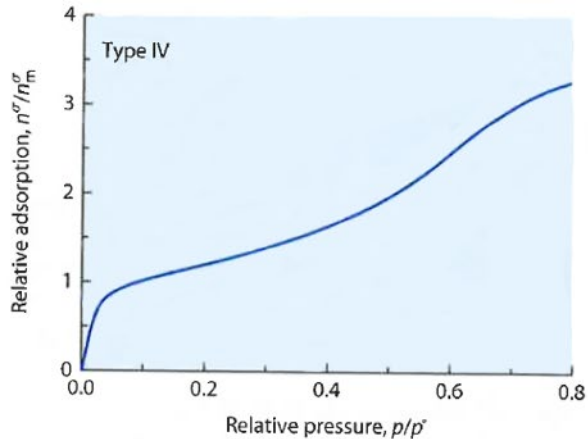
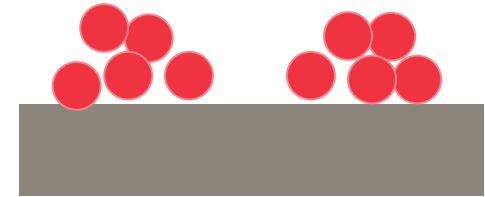


Adsorptioisotermien luokittelu jatk.



Isotermityyppi III:

- Harvinainen
- Monikerrosadsorptiota esiintyy ennen kuin monomolekulaarinen kerros on täyttynyt



Isotermityypit IV ja V:

- Analogisia tyyppien II ja III kanssa, mutta tasoittuvat paineessa $P < P^*$.
- Kuvaavat adsorptiota huokoiseen materiaaliin.

Langmuir-isotermi

Oletukset:

- Adsorptioentalpia on riippumaton pinnan peittoasteesta θ .
- Molekyylit adsorboituvat tiettyyn kohtaan eivätkä pysty liikkumaan pinnalla
- Tietty kohta voi adsorboida vain yhden molekyylin \rightarrow monomolekulaarinen kerros

Peittoaste θ :

θ kuvaa sitä osuutta pinnan kaikista mahdollisista adsorptiopaikoista, jotka ovat jo täyttyneet adsorboituvalla kaasulla.

S on pinnalla oleva vapaa paikka, johon kaasu A voi adsorboitua

$[S]_0$ on kaikkien adsorptiopaikkojen lukumäärä

$[AS]$ on täyttyneiden paikkojen lukumäärä



$$\theta = \frac{[AS]}{[S]_0}$$

Langmuir-isotermi jatk.

Adsorption voi kuvata reaktiona



Adsorptionopeus: $R_a = k_a P(1 - \theta)$ missä P on kaasun paine

Desorptionopeus: $R_d = k_d \theta$ k = nopeusvakioita

Tasapainossa: $R_a = R_d$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{KP}{1 + KP}$$

missä $K = \frac{k_a}{k_d}$

Jos K vakio –
Langmuir-isotermi mukainen adsorptio

Langmuir:
$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

K pieni: $\theta \approx KP$.

K suuri: $\theta \rightarrow 1$.

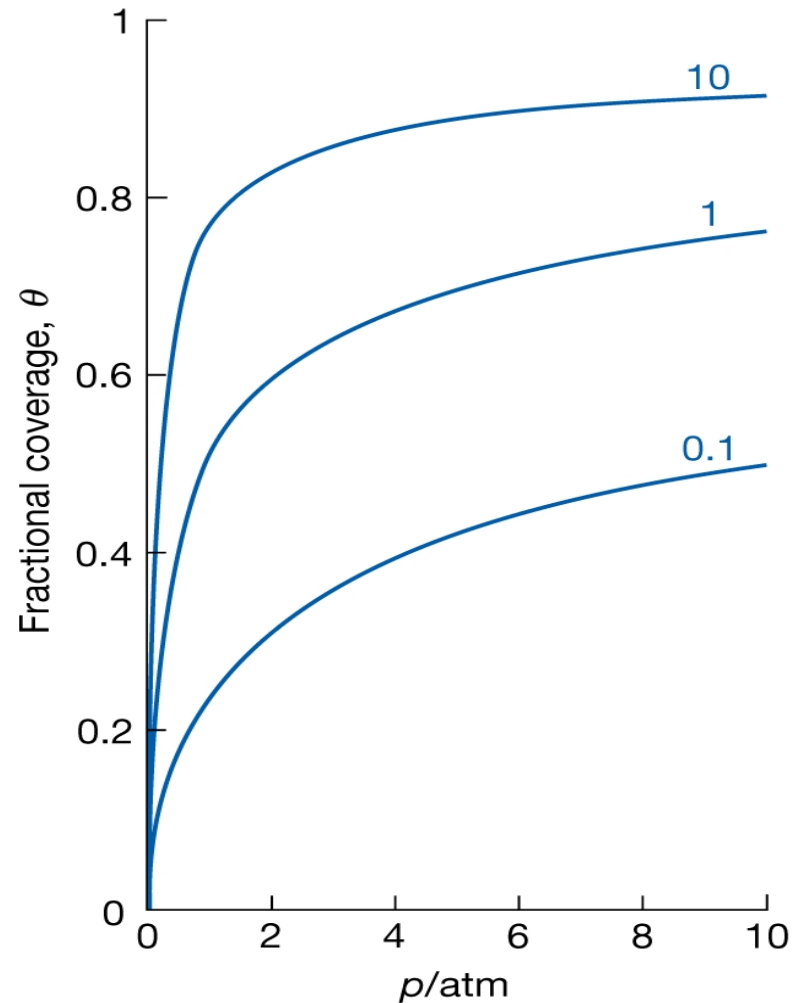
Peittoaste voidaan myös määrittellä kokeellisten suureiden avulla

$$\theta = \frac{v}{v_m} = \frac{KP}{1 + KP}$$

missä v_m on adsorboitunut määrä kun pinta on täysi (eli $\theta = 1$).

$$\Rightarrow \frac{P}{v} = \frac{1}{v_m} \cdot P + \frac{1}{Kv_m}$$

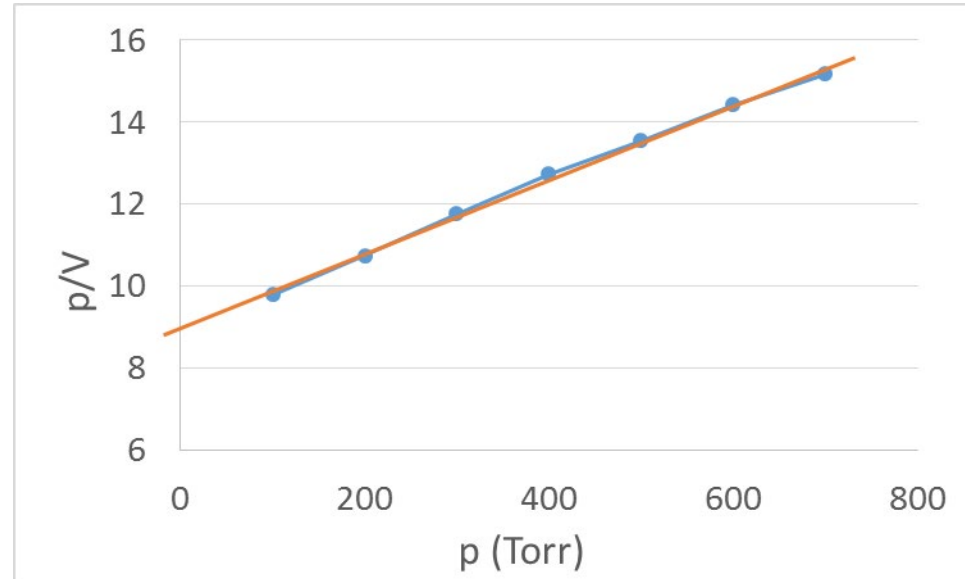
Yo. yhtälö on lineaarinen Langmuirin mukaiselle adsorptiolle.



Langmuirin isotermi eri K :n arvoilla

Harjoitus: Alla oleva data kuvaa hiilimonoksidin adsorptiota puuhiileen. $T = 273$ K. Vahvista, että adsorptio seuraa Langmuir-isotermiä ja laske sekä V_m että K :n arvo

p (Torr)	V (cm ³)	p/V
100	10.2	9.803922
200	18.6	10.75269
300	25.5	11.76471
400	31.4	12.73885
500	36.9	13.55014
600	41.6	14.42308
700	46.1	15.18438

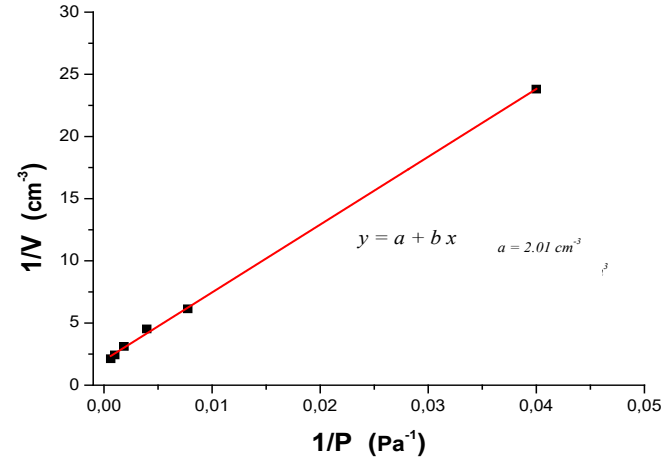
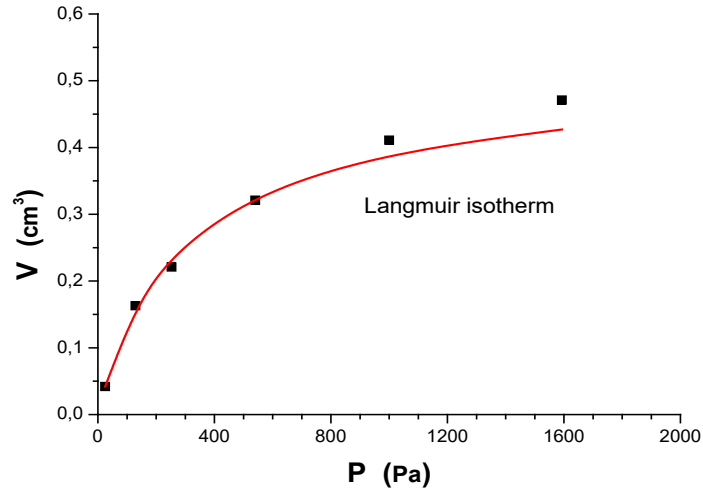


$$\text{Kulmakerroin} = (15.18 - 9.8) / 600 = 0.009$$

$$V_m = 1 / 0.009 = 110 \text{ cm}^3$$

$$\text{Leikkauskohta, (missä } p = 0) = 1 / KV_m = 9 \text{ Torr/cm}^3$$

$$K = 1 / (110 \text{ cm}^3 \cdot 9 \text{ Torr} \cdot \text{cm}^{-3}) = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$$



$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_m P} + \frac{1}{Vm}$$

Jos piirtää $1/V$ $1/P$:n funktiona saadaan lineaarinen funktio

Brunauer, Emmet ja Tellerin isotermi (BET)

Monikerrosadsorptio

Oletukset:

Langmuirin yhtälö soveltuu joka kerrokseen.

Desorptioentalpia ensimmäisessä kerroksessa, ΔH_{des} , voi olla erilainen muihin kerroksiin verrattuna, joissa se on adsorbaatin höyrystymisentalpian, ΔH_{vap} , suuruusluokkaa.

Ei lateraalia vuorovaikutuksia adsorboituneiden molekyylien välillä.

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{c \cdot \left(\frac{P}{P^*}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P^*}\right) \left[1 - (1 - c) \cdot \frac{P}{P^*}\right]}$$

missä V_{mon} on tilavuus silloin, kun $\theta = 1$
ja
 P^* on puhtaan adsorbaatin höyrönpaine koelämpötilassa.

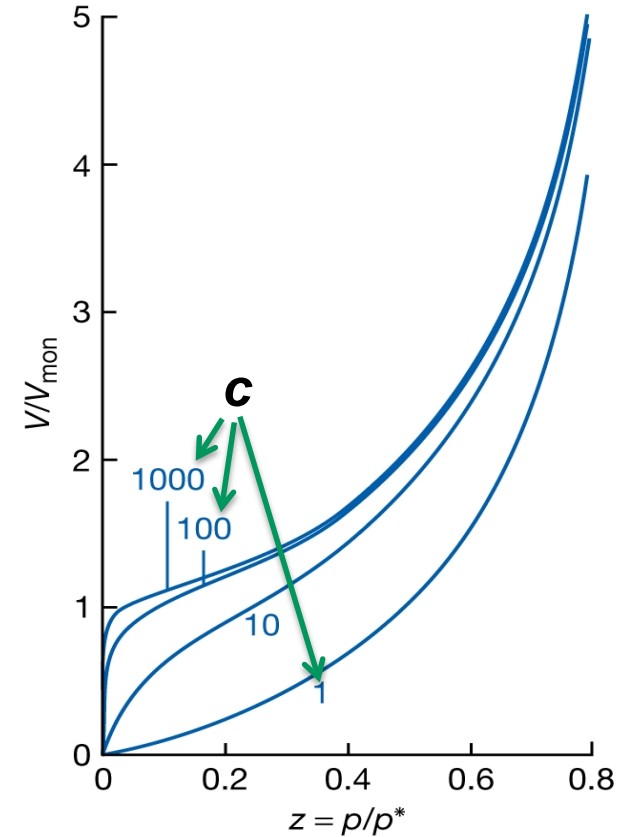
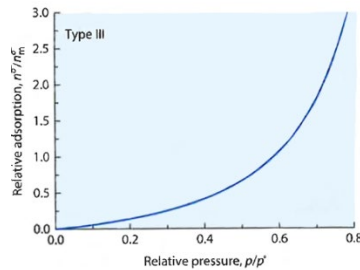
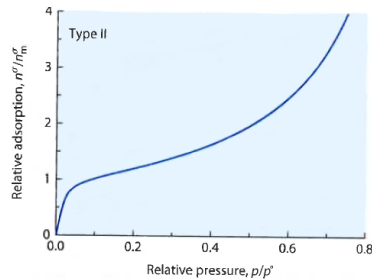
$$c = \text{vakio} = \exp\left[\frac{\Delta H_{\text{des}} - \Delta H_{\text{vap}}}{RT}\right]$$

BET-isotermi jatk.

Mitä isotermimuotoa BET-isotermi muistuttaa, kun c on iso?

Entäs c :n ollessa pieni?

c kuvastaa vuorovaikutusta pinnan (adsorbentin) ja adsorbaatin välillä



Freundlich-isotermi

Adsorptioentalpia ei välttämättä ole riippumaton peittoasteesta.

Kohtalaisen alhaisissa paineissa pätee usein Freundlichin isotermi

$$\theta = k P^{1/n}$$

missä k ja n ovat kokeellisia vakioita (yleensä $2 < n < 10$).

Adsorption tapahtuminen liuoksesta kiintofaasiin esitetään usein käyttäen Freundlichin isotermiä. Tällöin $P \rightarrow c$.

Analyysiä varten otetaan yhtälön molemmista puolista logaritmi

$$\log \theta = \log k + (1/n) \cdot \log P$$

jolloin $\log \theta = f(\log P)$ on suora Freundlichin mukaiselle adsorptiolle.

Käytännön applikaatiot

Heterogeeninen katalyysi = Katalyytti ja reagoivat aineet eri faasissa

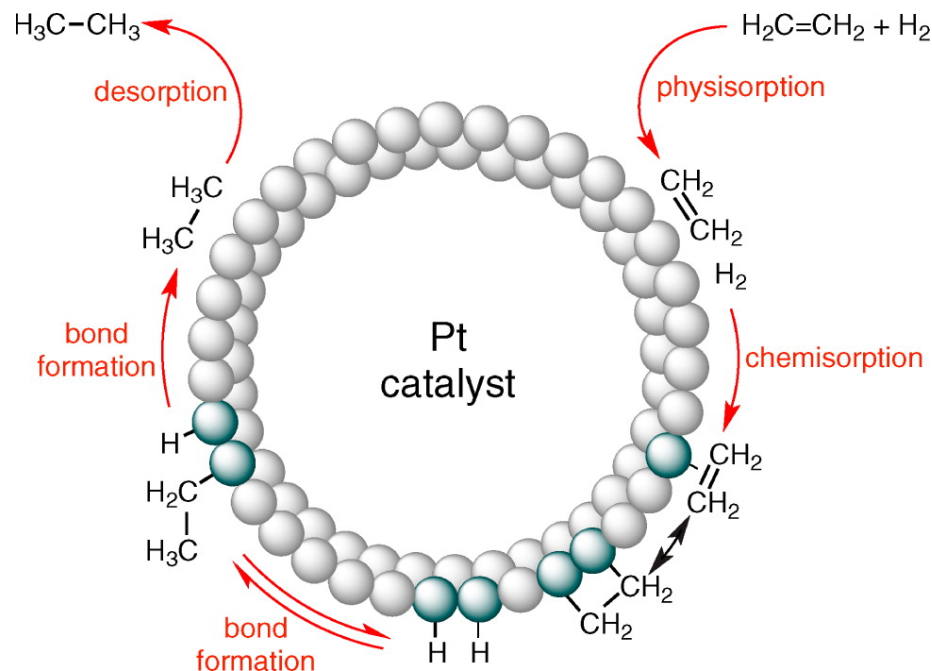
- **Kiinteä aines katalysoi kaasufaasissa tapahtuvaa reaktiota**

Ammoniakin valmistus,
Metanolisynteesi,
...

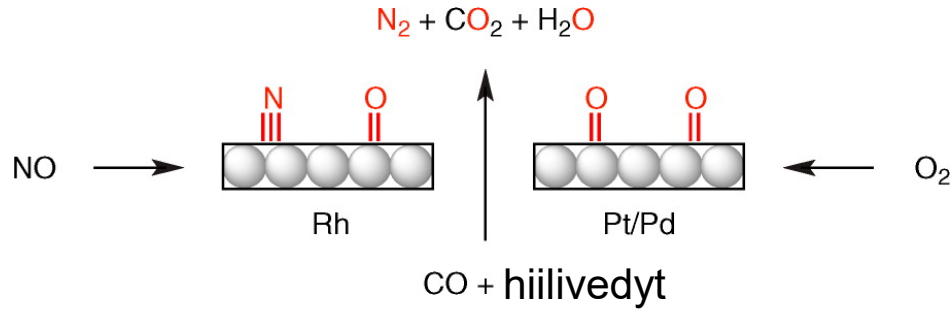
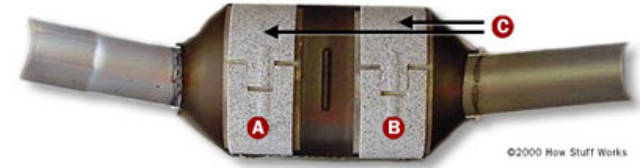
Heterogeenisen katalyysin vaiheet:

- Diffuusio pinnalle
- Adsorptio
- Reaktio pinnalla
- Reaktiotuotteiden desorptio pinnalta
- Reaktiotuotteiden diffuusio pois pinnalta

Etyleenin hydrogenointi platinapinnalla



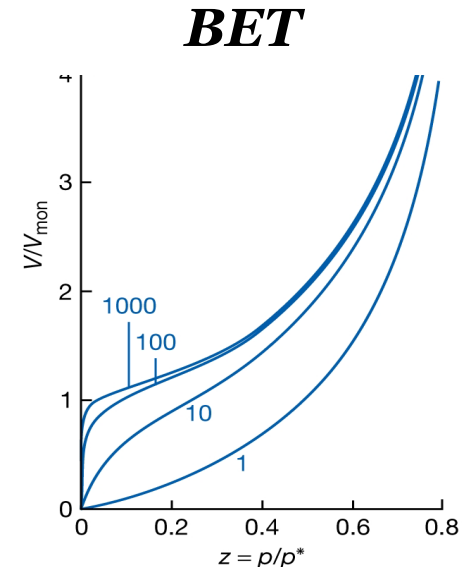
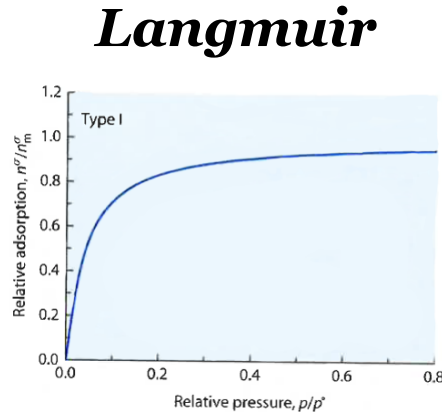
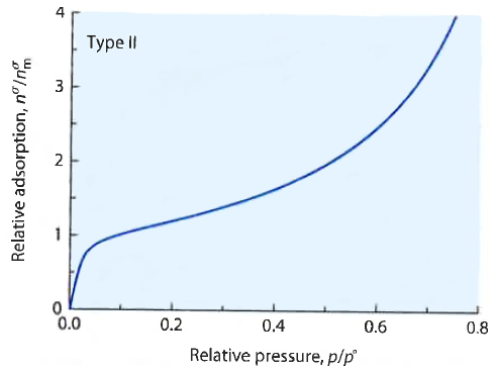
Auton katalysaattori



Typen ja hapen kemisorptiota eri jalometallipinnoille

Yhteenveto

Langmuir-isotermi kuvaa *mono*kerrosadsorptiota ja BET-isotermi *moni*kerrosadsorptiota.



Kirjallisuus

- **Interfacial Science: An Introduction, Barnes & Gentle**
 - Luku 8
- **Foundations of Colloid Science, Hunter**
 - Adsorptiosta ja isotermeistä 6.3, s. 277-
- **(Surface chemistry of surfactants and polymers, Kronberg & Holmberg & Lindman**
 - Luku 8: Surfactant Adsorption and Solid Surfaces)