

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Versuch Nr. 14 Dez. 2018
Gleichgewichte: Adsorptionsisotherme einer gelösten Substanz		

Allgemeine Grundlagen

Adsorptionsisotherme nach Langmuir, nach Freundlich, physikalische und chemische Adsorption, Katalyse

Grundlagen zum Versuch

Zwischen der, an der Oberfläche eines festen Stoffes absorbierten Menge einer Substanz und der Konzentration dieser Substanz in der Gasphase bzw. flüssigen Phase besteht ein Gleichgewicht.

Für die mathematische Beschreibung des Gleichgewichtszustandes gelten die folgenden Ansätze:

a) nach Langmuir

$$\theta = \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad \text{oder} \quad \theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

$$\theta = \frac{n_a}{n_{a,\max}}$$

θ = Bedeckungsgrad des Festkörpers
 n_a = adsorbierte Stoffmenge pro Gramm Adsorbens (Beladung)
 $n_{a(\max)}$ = maximale adsorbierbare Mole pro Gramm Adsorbens
 K = Gleichgewichtskonstante für die Sorption des Adsorbats
 c = Konzentration (im Gleichgewicht)
 p = Druck (im Gleichgewicht)
 a_1, a_2, b, c_1, c_2 = Konstanten

b) nach Freundlich

$$n_a = a_1 \cdot c^b \quad \text{oder}$$

$$\theta = a_2 \cdot c^b \quad \text{oder}$$

$$\theta = c_1 \cdot p^{c_2}$$

Während der Langmuirschen Adsorptionsisothermen ein einfaches Modell zugrunde liegt, ist die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme primär ein empirischer Ansatz. Sie kann aber theoretisch entwickelt werden, wenn man die Abhängigkeit der Sorptionswärme vom Belegungsgrad berücksichtigt. Die von der Oberflächeneinheit eines porösen, homogenen Materials (Adsorbens) adsorbierte Substanzmenge (Adsorbat) wird aus praktischen Gründen auf die Gewichtsmenge des Adsorbens bezogen.

Aufgabenstellung:

Für das System Aktivkohlepulver/Essigsäure ist die adsorbierte Menge Essigsäure (mol/g Kohle) zu bestimmen.

Schüttelt man gegebene Mengen Kohlepulver mit bestimmten Mengen Essigsäure bekannter Konzentrationen, so stellt sich bereits nach wenigen Minuten ein Adsorptionsgleichgewicht ein.

Seine Lage verändert sich nicht wesentlich, wenn die Arbeitstemperatur um nur $\pm 1^\circ \text{C}$ schwankt, so dass der Versuch auch ohne Thermostat durchgeführt werden kann.

Trennt man das beladene Adsorbens durch Filtrieren von überschüssiger Essigsäure, so lässt sich die Gleichgewichtskonzentration c an Essigsäure in der Flüssigphase titrimetrisch bestimmen und die adsorbierte Molmenge n_a berechnen.

Die Ausgangskonzentration c_0 der Säure soll zwischen 1,0 und 0,05 mol variieren und die Temperatur konstant bleiben.

- Durch graphische Darstellungen ist zu bestimmen, durch welche Adsorptionsisotherme die Adsorption beschrieben werden kann. (Langmuir oder Freundlich).
- Die Parameter der Adsorptionsisotherme (aus den entsprechenden graphischen Darstellungen) sind zu bestimmen.

Anmerkung:

Langmuir:

$$\theta = \frac{n_a}{n_{a,\max}} = \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}$$

$$\frac{n_{a,\max}}{n_a} = \frac{1 + K \cdot c}{K \cdot c} = \frac{1}{K \cdot c} + 1$$

$$\frac{1}{n_a} = \frac{1/n_{a,\max}}{K \cdot c} + \frac{1}{n_{a,\max}}$$

$$\frac{1}{n_a} = \frac{1}{n_{a,\max}} + \frac{1/n_{a,\max}}{K \cdot c}$$

$$\frac{1}{n_a} = k_1 + \frac{k_2}{c}$$

$$\text{mit } k_1 = \frac{1}{n_{a,\max}} \text{ und } k_2 = \frac{1}{n_{a,\max}K}$$

Freundlich:

$$n_a = a \cdot c^b$$

$$\lg n_a = \lg (a \cdot c^b)$$

$$\lg n_a = \lg a + \lg c^b$$

$$\lg n_a = \lg a + b \cdot \lg c$$

Geradengleichung

$$y = \text{Achsenabschnitt} + \text{Steigung} \cdot x$$

Versuchsdurchführung

Es werden je 100 ml Essigsäureproben durch Mischen von Essigsäure (0,1 mol/l oder 1 mol/l) und Wasser hergestellt, die folgende Essigsäurekonzentrationen haben sollen: 1,0; 0,8; 0,5; 0,3; 0,2; 0,1; 0,08 und 0,05 mol/l. **Stellen Sie bitte nicht mehr als 2 - 3 Essigsäurelösungen gleichzeitig her, da sie nicht genug Platz und nicht genügend Glasgeräte haben.**

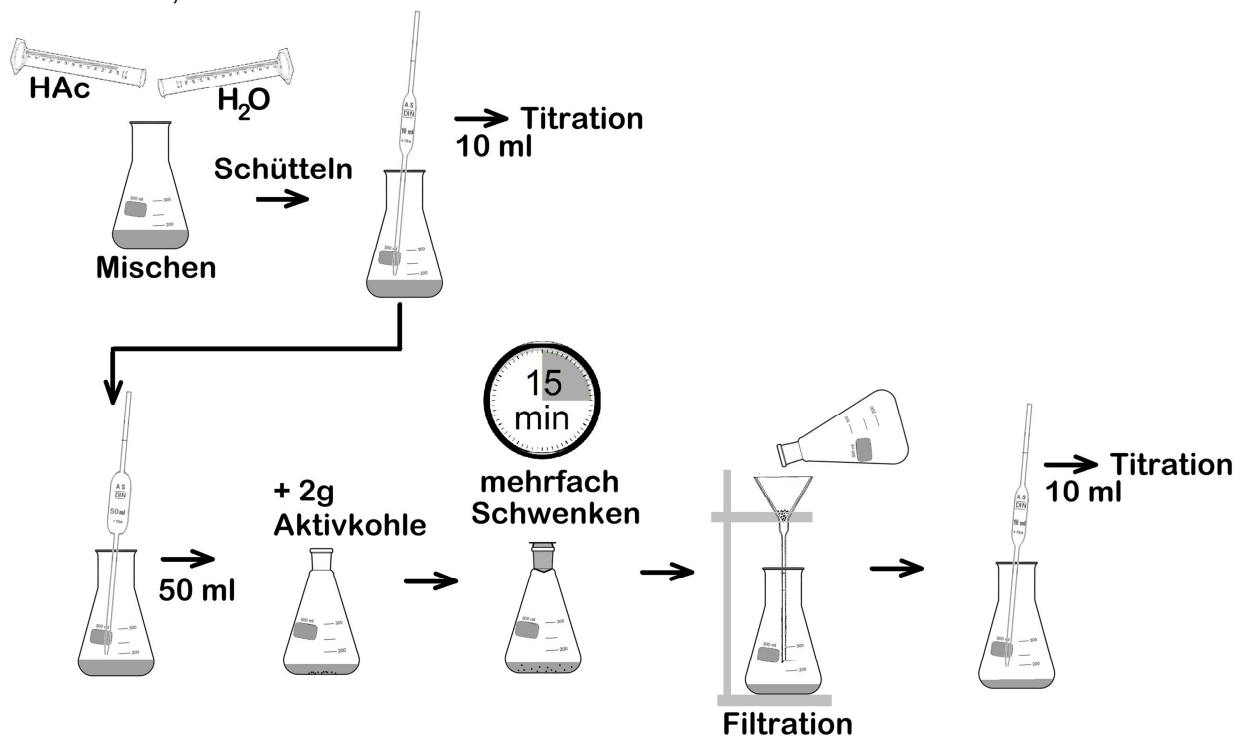
Jeder Lösung werden genau 10 ml Probe entnommen (Vollpipette) und zur Kontrolle (Protokollwert A) mit NaOH ($c = 1 \text{ mol/l}$ oder $0,1 \text{ mol/l}$ s.u.) gegen Phenolphthalein genau titriert. Jeder Lösung werden weiterhin genau 50 ml entnommen (Vollpipette) und zu genau 2,00 g Aktivkohle in einen trocknen Jodzahlenkolben (= Erlenmeyerkolben mit Schliff) gegeben. Die Aktivkohle wird vorher auf z.B. einem Stück glattem Schreibpapier genau abgewogen und überführt. Die **verschlossenen** Kolben werden mind. 15 Minuten regelmäßig geschwenkt. Die Suspension wird anschließend durch ein trockenes Filterpapier und einen trocken Trichter in einen trockenen und sauberen Kolben filtriert.

Zur Bestimmung der Konzentration der nichtadsorbierten Essigsäure wird von jedem Filtrat 10 ml Probe entnommen (Vollpipette) und mit NaOH ($c = 1 \text{ mol/l}$ oder $0,1 \text{ mol/l}$) titriert (Protokollwert B).

Hinweis: Für die meisten Protokollwerte A + B wird mit 0,1 mol/L NaOH titriert, lediglich die Protokollwerte A + B bei 1 mol/l Essigsäure und bei 0,8 mol/l Essigsäure werden mit der 1 mol/l NaOH titriert.

Ungleichmäßige Wärmeeinflüsse (z.B. Sonneneinstrahlung, Heizung) auf die Kohle/Säure-Suspension sollten vermieden werden.

Kolben die zwischenzeitlich getrocknet werden müssen, können mit Pressluft trocken geblasen werden. Trocken Sie mit Pressluft bitte nur die Kolben, die wirklich trocken sein müssen, da die Geräusche dabei störend sind.



Zum Abschluss sind ggf. die genauen Konzentrationen der eingesetzten Natronlaugen zu bestimmen. (je Doppelbestimmung, Differenz $< 1 \%$ / bitte mit den Labormitarbeitern absprechen ob notwendig.)

Kolben zum Trocknen bitte **nicht** mit der Öffnung kopfüber auf den Tisch stellen. Bitte Waage und Arbeitsplatz gründlich von Aktivkohlestaub reinigen (auch zwischenzeitlich).

Versuchsauswertung

a) Gang der Berechnung:

Berechnung von $c_{Ac,0}$ = Ausgangskonzentration der Essigsäuren

Berechnung von c_{Ac} = Konzentration der jeweiligen Essigsäure im Gleichgewicht

Berechnung von $n_a = V/m (c_0 - c)$

V = Volumen eingesetzter Säure

m = Menge der Kohle

n_a = Mol adsorbierte Säure je Gramm Kohle

Ausgangslösung:
Protokollwert A

Filtrat:
Protokollwert B

V_{NaOH}	$c_{Ac,0}$	V_{NaOH}	c_{Ac}	n_a	$\log_{10}(c)$	$\log_{10}(n_a)$	$1/c$	$1/n_a$
...

(bitte Einheiten in den Tabellenspalten soweit vorhanden angeben)

b) graphische Auswertung

- Um die experimentellen Werte mit dem Modell nach Langmuir zu vergleichen trägt man auf:

$$\frac{1}{n_a} = k_1 + \frac{k_2}{c}$$

- Um die experimentellen Werte mit der Freundlich'schen Adsorptionsisothermen zu beschreiben trägt man am besten graphisch auf:

$$\lg n_a = \lg a + b \cdot \lg c$$

Beim zutreffenden Modell (Langmuir oder Freundlich) sollte sich bei der Isotherme eine Gerade ergeben. Ermitteln Sie k_1 und k_2 bzw. a und b inkl. den zugehörigen Einheiten.

c) Diskutieren Sie die Ergebnisse!

d) Laden Sie die Excel-Auswertung bitte in Moodle hoch.

Zubehör

8	Jodzahlkolben (250 ml) = Erlenmeyerkolben mit Schliff	NaOH	0,1 mol/l
		NaOH	1 mol/l
12	Erlenmeyerkolben (250 ml)	CH ₃ COOH	ca. 0,1 mol/l
1	Filtriergestell	CH ₃ COOH	ca. 1 mol/L
2	Bechergläser (100 ml)	Aktivkohle	
2	Büretten		
	Filterpapier		
8	Analysenrichter		
2	Messzylinder (100 ml)		