

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: S02	Version 2019 (060319)
Kurzbezeichnung: Adsorptionsisotherme	

# Bestimmung der Adsorptionsisotherme von Essigsäure an Aktivkohle

## Aufgabenstellung

Die Adsorptionsmolalität der Essigsäure an Aktivkohle ist bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration der wässrigen Lösung zu bestimmen. Es ist zu prüfen, ob eine LANGMUIR- oder eine FREUNDLICH- Isotherme die Messergebnisse besser wiedergibt. Für die geeignete Isotherme sind die wahrscheinlichsten Parameter zu ermitteln.

## Grundlagen

Bei einer Adsorption wird eine in einer gasförmigen oder flüssigen Phase befindliche Substanz (Adsorptiv) an die Phasengrenzfläche zu einer meist festen Phase (Adsorbens) angelagert. Die angelagerte Substanz wird als Adsorpt, die Gesamtheit von Adsorpt und Adsorbens als Adsorbat bezeichnet.

Als Zusammensetzungsvariable für das Adsorbat werden der Bedeckungsgrad  $\Theta$ , der den Anteil der von Adsorpt belegten Adsorbensoberfläche darstellt, die Oberflächenkonzentration (Stoffmenge Adsorpt/Grenzfläche) oder die leichter zugängliche Beladung (Masse Adsorpt/Masse Adsorbens) bzw. die *Oberflächenmolalität*  $\gamma$  (Stoffmenge Adsorpt/ Masse Adsorbens) verwendet.

Adsorptionsisothermen beschreiben nun den Zusammenhang zwischen den Zusammensetzungsvariablen des Adsorbats und der Zusammensetzungsvariable des Adsorptivs im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur:

$$\Theta = f(p_b)$$

$$\Theta = f(c_b)$$

Die LANGMUIR-Isotherme

$$\Theta = \frac{bc}{1 + bc} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\frac{\gamma}{\gamma_\infty} = \frac{bc}{1 + bc}} \quad (1)$$

kann thermodynamisch (s. Anhang) oder kinetisch hergeleitet werden und beschreibt die Adsorption aus der Gasphase oder einer verdünnten Lösung, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- Die Oberfläche des Adsorbens ist homogen, d.h., die Adsorptionszentren des Adsorbens sind über die Oberfläche gleichverteilt und energetisch gleichwertig,

- Es kommt nur zur Ausbildung einer Monoschicht, d.h., die bereits adsorbierten Moleküle sättigen die jeweiligen Adsorptionszentren vollständig ab, und an ihnen selbst kann keine weitere Adsorption erfolgen,
- Die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander (und mit denen in der Gas- oder Flüssigphase) kann vernachlässigt werden.

Vielfach sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, aber in manchen Fällen kann dann die *empirische* FREUNDLICH-Isotherme zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes herangezogen werden:

$$\boxed{\gamma = \alpha c^\beta} = \alpha c^{\frac{1}{\beta'}} \quad (2)$$

Da der Exponent  $\beta$  oft kleiner als 1 ist, wird nicht selten dessen Kehrwert  $\beta'$  als Parameter verwendet.

### Vorbereitungsfragen

Informieren Sie sich über die Unterschiede zwischen Physi- und Chemisorption.  
Welche Gemeinsamkeiten und Unterschiede gibt es zwischen der LANGMUIR- und der BET-Isotherme, wofür wird letztere genutzt?  
Was versteht man unter einer Adsorptionsisobare, was unter einer Adsorptionsisostere?

### LITERATUR:

- C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010  
Kap. 5.6.1  
P.W. Atkins, J.de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008  
W. Bechmann, Ilko Bald, Einstieg in die Physikalische Chemie für Nebenfächler, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2016, S. 131

### Durchführung

*Versuchsaufbau:* Aktivkohle, 1 M und 0,1 M Essigsäure, ca. 0,1 M Natronlauge, Phenolphthaleinlösung, 50 ml Maßkolben, Büretten, 10 ml Vollpipette, Trichter, Faltenfilter, Filtriergestell, 250 ml-Erlenmeyerkolben

Am Anfang des Versuchs wird der Korrekturfaktor der Natronlauge durch Titration bestimmt. Dazu werden 10 ml einer 0,1M Essigsäure (exakte Konzentration) mit der ca. 0,1 M NaOH bestimmt. (Faktorberechnung!)

Durch Verdünnen der 1M Essigsäure werden zunächst in den Maßkolben jeweils 50 ml an Lösungen mit folgenden Konzentrationen hergestellt (vgl. Datenblatt):

$c_A/(\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})$ : 0,3; 0,2; 0,15; 0,1; 0,08.

Danach werden in jeden Kolben 2 g Aktivkohle (Oberschalenwaage und Wägekarten benutzen!) gegeben und der Kolbeninhalt zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes

etwa 5 min kräftig geschüttelt. Die Kolben werden in das Schüttelgerät PROMAX 2010 (Ein/Aus an der linken Seite des Gerätes) eingespannt und die Schüttelzeit mit den ▲ und/oder ▼-Tasten programmiert. Anschließend werden die Lösungen filtriert.

Mindestens zweimal werden jeweils 10 ml der filtrierten Lösung mit ca. 0,1 M Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert.

### Hinweise zur Versuchsauswertung

- 1) Zunächst ist die gesuchte Adsorptionsmolalität als Quotient der adsorbierten Stoffmenge an Essigsäure und der Masse der eingesetzten Aktivkohle zu ermitteln:

$$\gamma = \frac{v_{\text{Lösung}} (c_A - c_E)}{m_c}$$

$v_{\text{Lösung}}$  entspricht dabei dem Volumen der eingesetzten Maßkolben!

- 2) Zur Auswertung der LANGMUIR- bzw. der FREUNDLICH-Isotherme werden die entsprechenden Gleichungen linearisiert.

LANGMUIR-Isotherme :

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\infty}} = \frac{bc_E}{1 + bc_E} = \frac{c_E}{\frac{1}{b} + c_E}$$

$$\frac{\gamma}{c_E} = \frac{\gamma_{\infty}}{\frac{1}{b} + c_E}$$

$$\frac{c_E}{\gamma} = \frac{1}{b\gamma_{\infty}} + \frac{1}{\gamma_{\infty}} c_E$$

FREUNDLICH-Isotherme:

$$\gamma = \alpha c_E^{\beta}$$

$$\ln \gamma = \ln \alpha + \beta \ln c_E$$

Die zur Auswertung benötigten Ergebnisse werden in folgender Tabelle zusammengestellt:

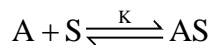
$c_A$ in mol/l	$c_E$ in	$\gamma$ in	$c_E / \gamma$ in	$\ln c_E$	$\ln \gamma$
0,3					
0,2					
0,15					
0,1					
0,08					

Abschließend werden die Diagramme  $\frac{c_E}{\gamma}$  über  $c_E$  und  $\ln \gamma$  über  $\ln c_E$  aufgetragen.

Aus der Geraden mit dem größten Bestimmtheitsmaß sind die Parameter zu bestimmen (*entweder*  $b$  und  $\gamma_\infty$  (LANGMUIR) *oder*  $\ln \alpha$  und  $\beta$  (FREUNDLICH)).

### Nachbereitungsfragen

Der Bedeckungsgrad einer LANGMUIR-Isotherme kann vereinfacht auch als Gleichgewichtsumsatz  $U$  des Adsorbens  $S$  bei einer „Reaktion“ mit dem Adsorptiv  $A$  zum Adsorpt  $AS$  aufgefasst werden:



$$K = \frac{[AS]^0}{[A][S]^0}$$

$$U = \Theta = \frac{[S]_0^0 - [S]^0}{[S]_0^0}$$

$$[S]^0 = [S]_0^0 (1 - U)$$

$$[S]_0^0 = [S]^0 + [AS]^0$$

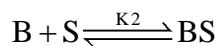
$$[S]_0^0 - [S]^0 = [AS]^0$$

$$K[A] = \frac{[S]_0^0 - [S]^0}{[S]^0} = \frac{[S]_0^0 - [S]^0}{[S]_0^0 (1 - U)} = \frac{U}{1 - U}$$

$$U = \Theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]}$$

( $[ ]^0$  : Oberflächenkonzentration,  $K$ : effektive Gleichgewichtskonstante )

Leiten Sie nach demselben Prinzip die Beziehung für eine kompetitive LANGMUIR-Isotherme her, bei der die Adsorptive  $A$  und  $B$  um dieselben Adsorptionszentren konkurrieren:



**Anhang: Thermodynamische Herleitung der LANGMUIR – Isotherme nach EVERETT**

( vgl. Douglas H. Everett, Trans. Faraday Soc., 46(1950) 453 )

Im Gleichgewicht gilt für die chemischen Potentiale  $\mu_B$  von Adsorptiv (B) und  $\mu_{BAd}$  des Adsorpts ( $B_{Ad}$ ):

$$\mu_B = \mu_{BAd}$$

Während die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Zusammensetzung in einer gasförmigen oder flüssigen Phase bekanntlich durch

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{a}{a_0}$$

ausgedrückt werden kann, kann dies nicht einfach auf die Verhältnisse an einer Phasengrenzfläche übertragen werden.

Es kann nur eine allgemeine Zerlegung des chemischen Potentials nach

$$\mu_{BAd} = \mu_{BAd}^\ominus + \Delta\mu_{BAd}(\Theta) = H_{BAd}^\ominus - TS_{BAd}^\ominus + H_{BAd}(\Theta) - H_{BAd}^\ominus - T(S(\Theta) - S_{BAd}^\ominus)$$

formuliert werden.

Im Folgenden sollen nun die Voraussetzungen, die LANGMUIR zur Formulierung der nach ihm benannten Adsorptionsisotherme benutzte, in dieser Beziehung verarbeitet werden.

1. Das Adsorbens besitzt  $N_S$  Zentren, an die sich das Adsorptiv anlagern kann. Es besteht keine Wechselwirkung zwischen den  $N_{BAd}$  adsorbierten Molekülen untereinander. Eine weitere Adsorption von Molekülen an bereits besetzten Zentren findet nicht statt (Monoschichtenadsorption).

$$\text{Damit ist der Bedeckungsgrad gegeben als } \Theta = 1 - \frac{N_{BAd}}{N_S} \leq 1$$

Der Standardzustand für das Adsorpt wird für die vollständige Monoschichtenbedeckung, d.h.  $\Theta = 1$  festgelegt.

2. Die Adsorptionszentren sind energetisch gleichwertig, d.h., bei jeder Anlagerung eines Moleküls wird dieselbe Energie unabhängig davon umgesetzt, wie groß der erreichte Bedeckungsgrad ist. Dann muss auch die partielle molare Enthalpie des Adsorpts gleich der partiellen molaren Standardenthalpie des Adsorpts sein, und die Beziehung für die Zerlegung des chemischen Standardpotentials vereinfacht sich zu:

$$\mu_{BAd} = \mu_{BAd}^\ominus + \Delta\mu_{BAd}(\Theta) = H_{BAd}^\ominus - TS_{BAd}^\ominus - T(S(\Theta) - S_{BAd}^\ominus)$$

Um die partielle molare Entropie des Adsorpts zu ermitteln, wird die Entropie  $s_{AB}$  des Adsorbats betrachtet:

$$s_{AB} = s_{AB(N_{BAd}=N_S)} + s_{U(N_{BAd}<N_S)}$$

Die Entropie des Adsorbats entspricht der Entropie  $s_{AB(N_{BAd}=N_S)}$  bei vollständiger Bedeckung zuzüglich einer Umordnungsentropie  $s_{U(N_{BAd}<N_S)}$ , die bei unvollständiger Bedeckung durch

die Vertauschung der Anordnung von belegten und unbelegten Adsorptionszentren erreicht wird.

Zwischen den  $N_S$  Adsorptionszentren sind  $N_S!$  Vertauschungen möglich, unter denen aber die  $N_{BAd}!$  Vertauschungen der belegten und die  $(N_S - N_{BAd})!$  Vertauschungen der nicht belegten Adsorptionszentren untereinander nichts Neues ergeben. Nach BOLTZMANN gilt dann für die Umordnungsentropie:

$$s_{U(N_{BAd} < N_S)} = k_B \ln W = k_B \ln \frac{N_S!}{N_{BAd}!(N_S - N_{BAd})!} = k_B (\ln N_S! - \ln N_{BAd}! - \ln(N_S - N_{BAd})!)$$

Die Logarithmen der Fakultäten können nach der STIRLING-Formel vereinfacht werden:

$$\ln N_S! \approx N_S \ln N_S - N_S$$

$$\ln N_{BAd}! \approx N_{BAd} \ln N_{BAd} - N_{BAd}$$

$$\ln(N_S - N_{BAd})! \approx (N_S - N_{BAd}) \ln(N_S - N_{BAd}) - (N_S - N_{BAd})$$

Daraus ergibt sich für die *Umordnungsentropie*

$$s_{U(N_{BAd} < N_S)} = k_B (N_S \ln N_S - N_{BAd} \ln N_{BAd} - (N_S - N_{BAd}) \ln(N_S - N_{BAd}))$$

und für die etwas weiter unten benötigte Ableitung nach der Teilchenzahl des Adsorpts

$$\left( \frac{\partial s_{U(N_{BAd} < N_S)}}{\partial N_{BAd}} \right) = k_B (-\ln N_{BAd} - 1 + 1 + \ln(N_S - N_{BAd})) = k_B \ln \frac{(N_S - N_{BAd})}{N_{BAd}} = k_B \ln \frac{(1 - \Theta)}{\Theta}.$$

Die partielle molare Entropie des Adsorpts ergibt sich nun aus

$$S_{BAd} = \left( \frac{\partial S_{Ab}}{\partial n_{BAd}} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial S_{Ab}(N_S = N_{BAd})}{\partial n_{BAd}} \right)_{T,p} + \left( \frac{\partial S_U(N_S > N_{BAd})}{\partial n_{BAd}} \right)_{T,p}$$

$$S_{BAd} = \left( \frac{\partial S_{Ab}}{\partial n_{BAd}} \right)_{T,p} = S_{BAd}^\ominus + \left( N_A \frac{\partial S_U(N_S > N_{BAd})}{\partial N_{BAd}} \right)_{T,p} = S_{BAd}^\ominus + R \ln \frac{(1 - \Theta)}{\Theta}$$

Für das chemische Potential des Adsorpts folgt somit

$$\mu_{BAd} = \mu_{BAd}^\ominus + RT \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}$$

Damit wird nun die Gleichgewichtsbedingung konkretisiert:

$$\mu_B = \mu_{BAd}$$

$$\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{a}{a_0} = \mu_{BAd}^\ominus + RT \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}$$

$$\frac{\mu_B^\ominus - \mu_{BAd}^\ominus}{RT} + \ln \frac{a}{a_0} = \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}$$

$$b \frac{a}{a_0} = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad \text{mit} \quad b = \exp\left(\frac{\mu_B^\ominus - \mu_{BAd}^\ominus}{RT}\right)$$

$$b \frac{a}{a_0} - b \frac{a}{a_0} \Theta = \Theta$$

$$\Theta + b \frac{a}{a_0} \Theta = b \frac{a}{a_0}$$

$$\Theta = \frac{b \frac{a}{a_0}}{1 + b \frac{a}{a_0}}$$

Für Gase unter moderatem Druck oder für ideal verdünnte Lösungen folgen die LANGMUIR-Isothermen:

$$\Theta = \frac{b \frac{p_b}{\text{bar}}}{1 + b \frac{p_b}{\text{bar}}}$$

$$\Theta = \frac{b \frac{c_b}{\text{mol/l}}}{1 + b \frac{c_b}{\text{mol/l}}}$$

Es sei noch darauf verwiesen, dass die LANGMUIR-Isotherme für hinreichend kleine Konzentrationen bzw. Partialdrücke in die HENRY-Isotherme übergeht.

$bp/\text{bar}$  bzw.  $bc/(\text{mol/l}) \ll 1$ :

$$\Theta = b p_b / \text{bar}$$

$$\Theta = b c_b / (\text{mol/l})$$

## Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Bemerkung
a	Aktivität	
c	Konzentration	
p	Partialdruck	
$\Theta$	Bedeckungsgrad	Nicht mit dem Standardzustand verwechseln!
$\gamma$	Oberflächenmolalität	
$\gamma_{\infty}$	Sättigungs-Oberflächenmolalität (LANGMUIR-Isotherme)	
b	Parameter der LANGMUIR-Isotherme	
$\alpha$	Parameter der FREUNDLICH-Isotherme	
$\beta$	Parameter der FREUNDLICH-Isotherme	
$c_A$	Anfangskonzentration der Essigsäure	
$c_E$	Gleichgewichtskonzentration der Essigsäure	
v	Volumen	
$m_c$	Masse der Aktivkohle	
$\mu$	chemisches Potential	
$\mu^{\ominus}$	chemisches Standardpotential	
$H^{\ominus}$	molare Standardenthalpie	
$S^{\ominus}$	molare Standardentropie	
H	partielle molare Enthalpie	
S	partielle molare Entropie	
s	Entropie	
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante	
n	Stoffmenge	
R	Gaskonstante	
T	absolute Temperatur	



## Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.- Studierende

### Datenblatt: Adsorptionsisotherme

*Anmeldung nicht vergessen!*

Gruppe:.....

Datum:.....

$$f_{k_{\text{NaOH}}} = \frac{V_{0,1 \text{ M Essigsäure}}}{V_{\text{ca. } 0,1 \text{ M NaOH}}} = \frac{10 \text{ ml}}{V_{\text{ca. } 0,1 \text{ M NaOH}}} = \dots\dots\dots$$

$c_A$ in mol/l	$v_{\text{Titr1}}$ in ml	$v_{\text{Titr2}}$ in ml	$c_E=0,1 \text{ mol/l} * f_K(v_{\text{Titr1}} + v_{\text{Titr2}})/20\text{ml}$
0,3			
0,2			
0,15			
0,1			
0,08			

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die  Daten in das Excel-Formular eingetragen und der  Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

*Abmeldung nicht vergessen!*