

Adsorption von Gasen

Theorie

Bei einem Kontakt von Gas und Feststoff wird ein Teil des Gases durch den Feststoff adsorbiert, wobei sich nach hinreichend langer Zeit ein dynamisches Adsorptionsgleichgewicht ausbildet. Ausmaß und Art der Adsorption hängen von mehreren Faktoren ab: Zum einen von der chemischen Natur des zu adsorbierenden Stoffes (Adsorbat bzw. Adsorptiv) und des adsorbierenden Stoffes (Adsorbens) sowie deren Oberflächenbeschaffenheit, zum anderen von der Temperatur und dem Druck. Je nach Art der Bindung an das Adsorbens spricht man von Physisorption, wenn nur van der Waals'sche Kräfte wirksam sind, und von Chemisorption, wenn die Bindung mehr chemischen Bindungskräften gleicht. Die adsorbierte Stoffmenge, bezogen auf die Masse eines bestimmten Adsorbens, ist bei konstanter Temperatur eine Funktion des Druckes und wird durch die Adsorptionsisotherme beschrieben:

$$a = a(p) = \frac{n_{\text{Adsorbat}}}{m_{\text{Adsorbens}}}, \quad T = \text{const.} \quad (1)$$

Für die theoretische Betrachtung von Adsorptionsisothermen wurden mehrere Ansätze gemacht:

Langmuir ging von einem dynamischen Adsorptionsgleichgewicht an einer monomolekularen Schicht aus und formulierte folgenden Ausdruck:

$$a = a_{\infty} \frac{p}{b + p} \Rightarrow \frac{1}{a} = \frac{b}{a_{\infty}} \frac{1}{p} + \frac{1}{a_{\infty}} \quad (2)$$

Für $p \rightarrow \infty$ strebt a einem Sättigungswert a_{∞} entgegen, b ist eine ebenfalls temperaturabhängige Konstante. Freundlich fand empirisch für die Adsorptionsisotherme

$$\frac{a}{a^{\ominus}} = b \cdot \left(\frac{p}{p^{\ominus}} \right)^m \Rightarrow \log \left(\frac{a}{a^{\ominus}} \right) = m \cdot \log \left(\frac{p}{p^{\ominus}} \right) + \log(b); \quad m < 1 \quad (3)$$

Hierbei ergibt sich kein Sättigungswert für hohe Drücke; b' und m sind temperaturabhängige Konstanten.

Brunauer, Emmet und Teller gingen davon aus, dass sich auch an mehreren Schichten des Adsorbens jeweils ein dynamisches Gleichgewicht ausbilden könnte und gelangten durch Aufsummieren über unendlich viele solcher Schichten zu einem Ausdruck, der allen empirisch gefundenen Adsorptionstypen gerecht werden sollte:

$$a = \frac{a_{\infty} \cdot c \cdot p}{p_0 - p} \cdot \frac{p_0}{p_0 + (c-1)p} \Rightarrow \frac{p}{a(p_0 - p)} = \frac{1}{a_{\infty} \cdot c} + \frac{(c-1)p}{a_{\infty} \cdot c \cdot P_0} \quad (4)$$

Für $p \rightarrow \infty$ strebt a einem Sättigungswert a_{∞} entgegen, c ist eine ebenfalls temperaturabhängige Konstante und p_0 entspricht dem Dampfdruck des reinen nicht mit dem Adsorbens in Kontakt stehenden Adsorbats.

Als charakteristische thermodynamische Größe für den Adsorptionsvorgang gilt die temperaturabhängige mittlere molare Desorptionswärme λ , für die Titoff und Hückel 1928 folgenden Absatz gemacht haben:

$$\left(\frac{\partial \ln(p/p^{\ominus})}{\partial T} \right)_n = \frac{\lambda}{R \cdot T^2} \Rightarrow \lambda = R \left(\ln \frac{p_2}{p_1} \right) \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right); \quad p^{\ominus} = 1 \text{ bar} \quad (5)$$

Versuch

Es wurde für zwei Temperaturen, 0 °C und 20 °C, jeweils eine Adsorptionsisotherme aufgenommen. Dazu wurde in einer anfangs evakuierten Apparatur hinein eine bestimmte Menge Pentan verdampft. Nach ca. 10 Minuten wurde der durch die Adsorption eines Teils des Pentans an 1 g Aktivkohle entstandene Gleichgewichtsdruck in der Apparatur gemessen. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis ein Druck von ca. 50 mbar in der Apparatur herrschte; vor dem jeweiligen Versuchslauf wurde die Aktivkohle zur Desorption des Pentans im Vakuum bei ca. 200 °C erhitzt. Um das Totvolumen der Apparatur zu bestimmen wurde wie oben, jedoch ohne Adsorbens, verfahren. Alle relevanten Daten und Diagramme befinden sich im Anhang.

Auswertung

Das Totvolumen der Apparatur ergibt sich unter der Annahme eines idealen Verhaltens des gasförmigen Pentans zu

$$V_t = \frac{n_v RT}{p} = \frac{\rho V_v RT}{M \cdot p} = \frac{0,63 \cdot 5,2 \cdot 10^{-4} \cdot 8,3145 \cdot 299,15}{0,07215 \cdot 0,9694} \frac{\text{kg} \cdot \text{L} \cdot \text{K} \cdot \text{mol} \cdot \text{J}}{\text{kg} \cdot \text{L} \cdot \text{K} \cdot \text{mol} \cdot \text{bar}} = \underline{\underline{116,5 \text{ mL}}}$$

Die verdampfte Stoffmenge ergibt sich mit dem verdampften Volumen ΔV_v jeweils gemäß

$$n_v = \frac{\Delta V_v \cdot \rho}{M}$$

Die nicht adsorbierte Stoffmenge lässt sich mit dem Totvolumen berechnen:

$$n_f = \frac{V_t \cdot p}{RT}$$

Somit ergibt sich die adsorbierte Stoffmenge zu

$$n_{\text{ads}} = n_v - n_f$$

Zur Auswertung wurden die jeweiligen Werte gemäß Langmuir (2), Freundlich (3) und Brunauer etc. (4) aufgetragen, wobei sich zeigte, dass die Auftragung nach Brunauer etc. die Messergebnisse ausreichend gut wiedergibt. Wie erwartet, liegt der Sättigungswert a_∞ für die höhere Temperatur unterhalb dem der niedrigeren Temperatur; dies steht auch im Einklang mit der Bestimmung der Desorptionswärme nach (5):

$$\lambda = R \left(\ln \frac{p_2}{p_1} \right) \left(\frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \right) = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \left(\ln \left(\frac{4,85 \cdot 10^{-3} \text{ bar}}{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ bar}} \right) \right) \cdot \left(\frac{293,15 \text{ K} \cdot 273,15 \text{ K}}{20 \text{ K}} \right) = \underline{\underline{45,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

Adsorptionswerte

Temperatur	$\frac{\Delta V}{L}$	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{n_v}{\text{mol}}$	$\frac{n_f}{\text{mol}}$	$\frac{n_{\text{ads}}}{\text{mol}}$	$\frac{a}{\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}}$
0 °C	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$8,7318 \cdot 10^{-4}$	$4,617 \cdot 10^{-5}$	$8,2701 \cdot 10^{-4}$	$8,2701 \cdot 10^{-4}$
	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4844 \cdot 10^{-3}$	$1,077 \cdot 10^{-4}$	$1,3767 \cdot 10^{-3}$	$1,3767 \cdot 10^{-3}$
	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0083 \cdot 10^{-3}$	$1,949 \cdot 10^{-4}$	$1,8134 \cdot 10^{-3}$	$1,8134 \cdot 10^{-3}$
	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2703 \cdot 10^{-3}$	$2,668 \cdot 10^{-4}$	$2,0035 \cdot 10^{-3}$	$2,0035 \cdot 10^{-3}$
	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$10,6 \cdot 10^{-3}$	$2,8815 \cdot 10^{-3}$	$5,438 \cdot 10^{-4}$	$2,3377 \cdot 10^{-3}$	$2,3377 \cdot 10^{-3}$
20 °C	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$7,8586 \cdot 10^{-4}$	$1,195 \cdot 10^{-4}$	$6,6636 \cdot 10^{-4}$	$6,6636 \cdot 10^{-4}$
	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$1,1351 \cdot 10^{-3}$	$2,0554 \cdot 10^{-3}$	$9,2956 \cdot 10^{-4}$	$9,2956 \cdot 10^{-4}$
	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8337 \cdot 10^{-3}$	$4,4932 \cdot 10^{-3}$	$1,3844 \cdot 10^{-3}$	$1,3844 \cdot 10^{-3}$
	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$12,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0956 \cdot 10^{-3}$	$5,7838 \cdot 10^{-3}$	$1,5172 \cdot 10^{-3}$	$1,5172 \cdot 10^{-3}$
	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$34,7 \cdot 10^{-3}$	$3,9293 \cdot 10^{-3}$	$1,6587 \cdot 10^{-3}$	$2,2706 \cdot 10^{-3}$	$2,2706 \cdot 10^{-3}$

Temperatur	$\frac{1/a}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{1/p}{\text{bar}^{-1}}$	$\log(a/a^\ominus)$	$\log(p/p^\ominus)$	$\frac{p/(a(p_0 - p))}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	p/p_0
0 °C	1209,1752	1111,1111	-0,0825	-3,0458	4,2164	$3,4749 \cdot 10^{-3}$
	726,3747	476,1905	0,1388	-2,6778	5,9377	$8,1081 \cdot 10^{-3}$
	551,4503	263,1579	0,2585	-2,4202	8,2112	$14,6718 \cdot 10^{-3}$
	499,1265	192,3077	0,3018	-2,2840	10,2264	$20,0772 \cdot 10^{-3}$
	427,7709	94,3396	0,3688	-1,9747	18,2598	$40,9266 \cdot 10^{-3}$
20 °C	1500,6903	400,0000	-0,1763	-2,6021	6,5647	$4,3554 \cdot 10^{-3}$
	1075,7778	232,5581	-0,0317	-2,3666	8,1198	$7,4913 \cdot 10^{-3}$
	722,3346	103,3830	0,1413	-2,0268	12,0261	$16,3763 \cdot 10^{-3}$
	659,1086	82,6446	0,1810	-1,9172	14,1933	$21,0801 \cdot 10^{-3}$
	440,4122	28,8184	0,3561	-1,4597	28,3373	$60,4529 \cdot 10^{-3}$

sonstige Daten

Dichte von Pentan: $\rho = 0,63 \text{ kg/L}$

Molmasse von Pentan: $M = 72,15 \text{ g/mol}$

Dampfdruck von Pentan: $p_0 = 259 \text{ mbar}$ für 0 °C

$p_0 = 574 \text{ mbar}$ für 20 °C