

## Házi feladat 2

Beadási határidő: ápr. 8.

1. A megfelelő linearizált ábrázolásból határozza meg a DR egyenlet paramétereit és a mikropórusok térfogatát (regresszió is!)
2. Feltételezve, hogy a mikropórusokat kitöltő valamennyi molekula közvetlen érintkezik a felülettel, számítsa ki a mikropórusokhoz tartozó fajlagos felületet
3. Hasonlítsa össze a BET és DR modellből számított felületeket.
4. Eredményeit foglalja össze táblázatosan

Munkája minden lépésben legyen követhető.

# Adszorpció S/L határfelületen

S+L

Gyakorlati alkalmazások:

oldószer tisztítás/regenerálás

vízkezelés

színtelenítés

festés

mosás

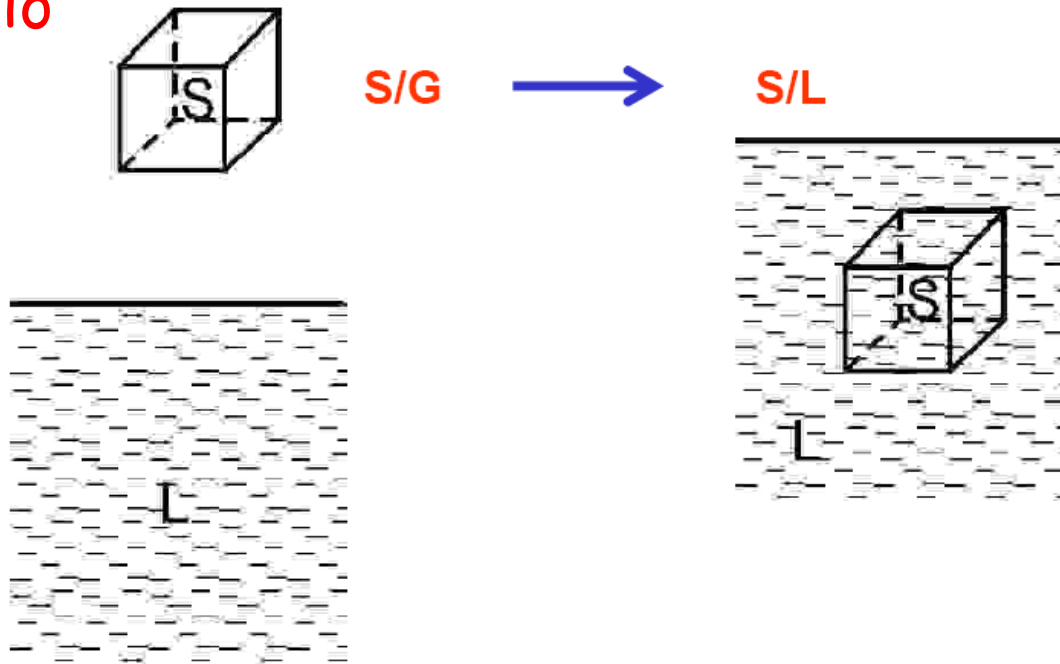
elválasztástechnika

felületminősítés

**JEGYZET: 37-46. oldal**

# TISZTA (EGYKOMPONENSŰ) FOLYADÉK

immerzió



Immerziós hő:

$$q_w = h_{S/L} - h_S$$

orientáció a felületen  
mérhető

# TÖBBKOMPONENSŰ FOLYADÉKOK

## A RÉSZTVEVŐK:

oldott anyag(ok)	(B)
oldószer	(A)
felületi kötőhely	(S)

## KÖLCSÖNHATÁSOK

A - A; B - B; A - B; A - S; B - S

## MECHANIZMUS

nedvesítés  
szorpció  
elegyedés  
cserélődés

$\beta A^L + B^S \rightleftharpoons \beta A^S + B^L$  versengés/kicserélődés

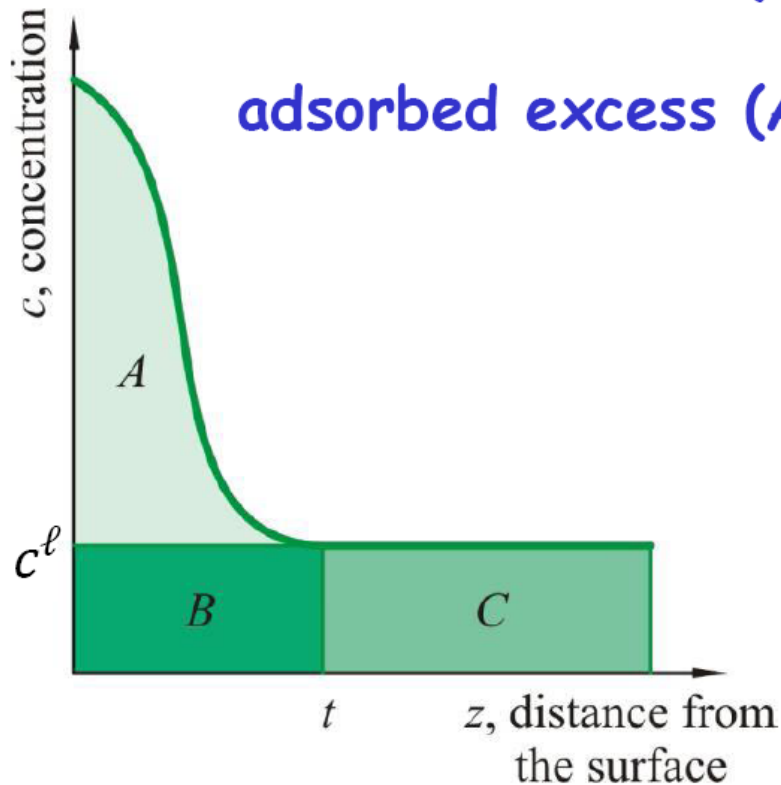
$\beta = \frac{a_{m,2}}{a_{m,1}}$  helyigény

# A szorpció mennyiségi leírása

$$S_A = \frac{\text{surface area}}{\text{mass of solid}}$$

adsorbed amount (A+B)

adsorbed excess (A)



$$n = A_s \int_0^t c dz + c^l V^l \quad (A+B+C)$$

$$n^\sigma = n - c^l V^l - c^l V^s \quad (A)$$

$$n^s = n^\sigma + c^l V^s \quad (A+B)$$

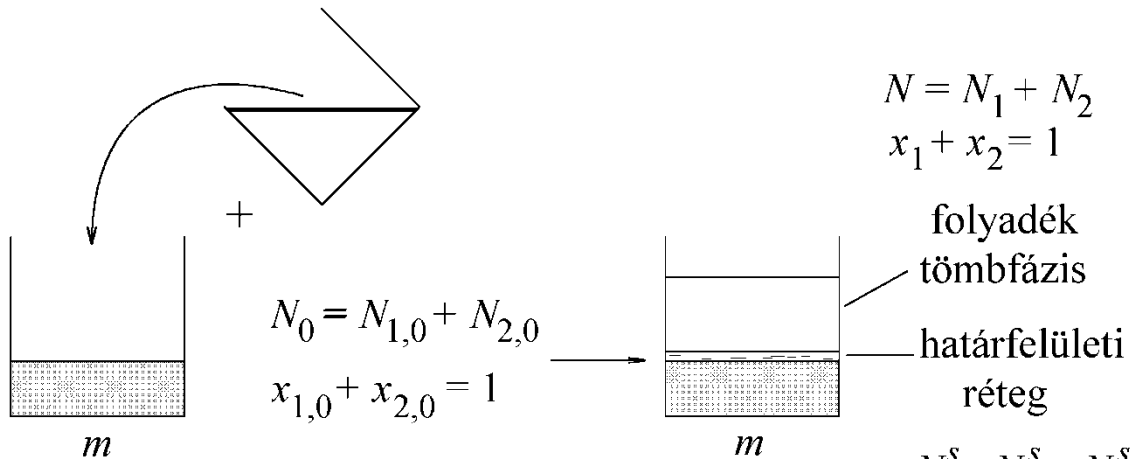
$$n^s \approx n^\sigma$$

**S/L határfelületnél  $c^l V^s$   
nem mindig hanyagolható el**

$$n^s \neq n^\sigma$$

# Anyagmérleg:

T=állandó



$$n_0 x_{1,0} = n_1^s + (n_0 - n^s) x_1$$

$$n_0 (x_{1,0} - x_1) = n_1^s - n^s x_1$$

$$n_1^\sigma \equiv n_1^s - n^s x_1 = n_0 (x_{1,0} - x_1)$$

**Az adszorbeált többlet**

## 1-NEM-ELEKTROLITOK és gyenge elektrolitok

Kölcsönhatások: diszperziós, van der Waals, H-híd, hidrofób

## 2-ELEKTROLITOK

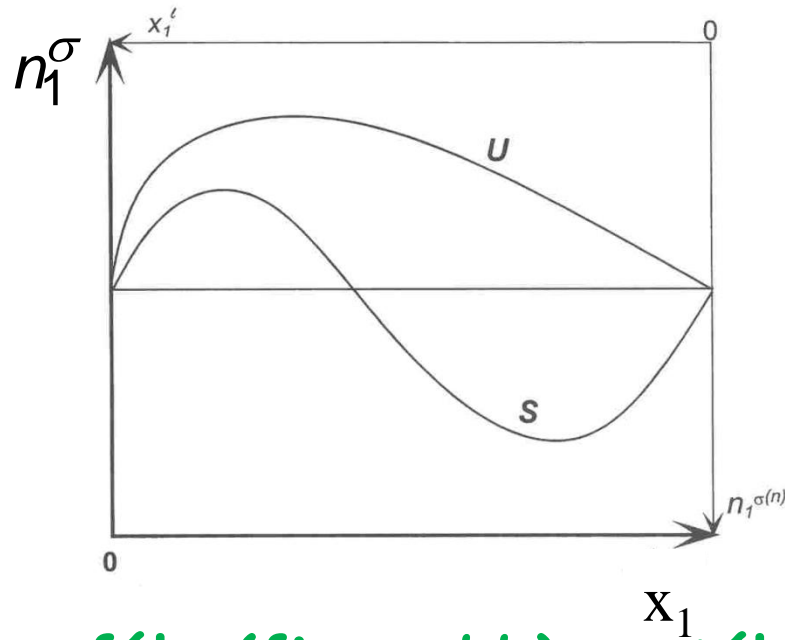
Kölcsönhatások: Coulomb vonzás és taszítás

# 1-NEM-ELEKTROLITOK és gyenge elektrolitok

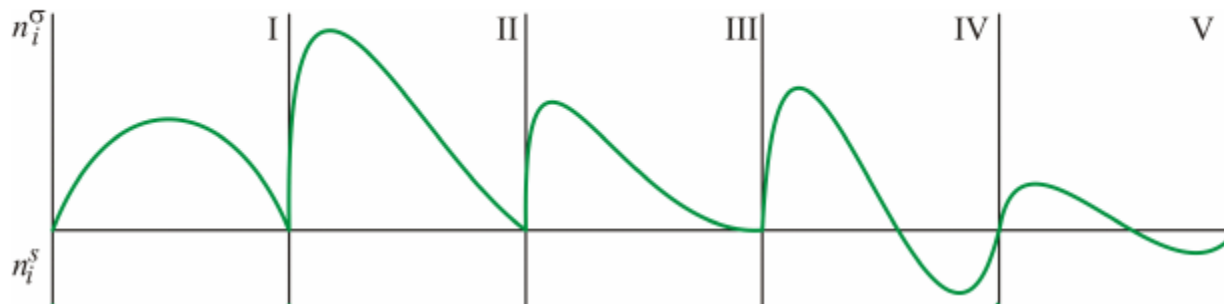
## \*Korlátlanul elegyedő rendszerek

$T = \text{állandó}$

$$n_0(x_{1,0} - x_1) = n_1^S - n^S x_1 \equiv n_1^\sigma(x_1) \quad \text{többletízoterma}$$

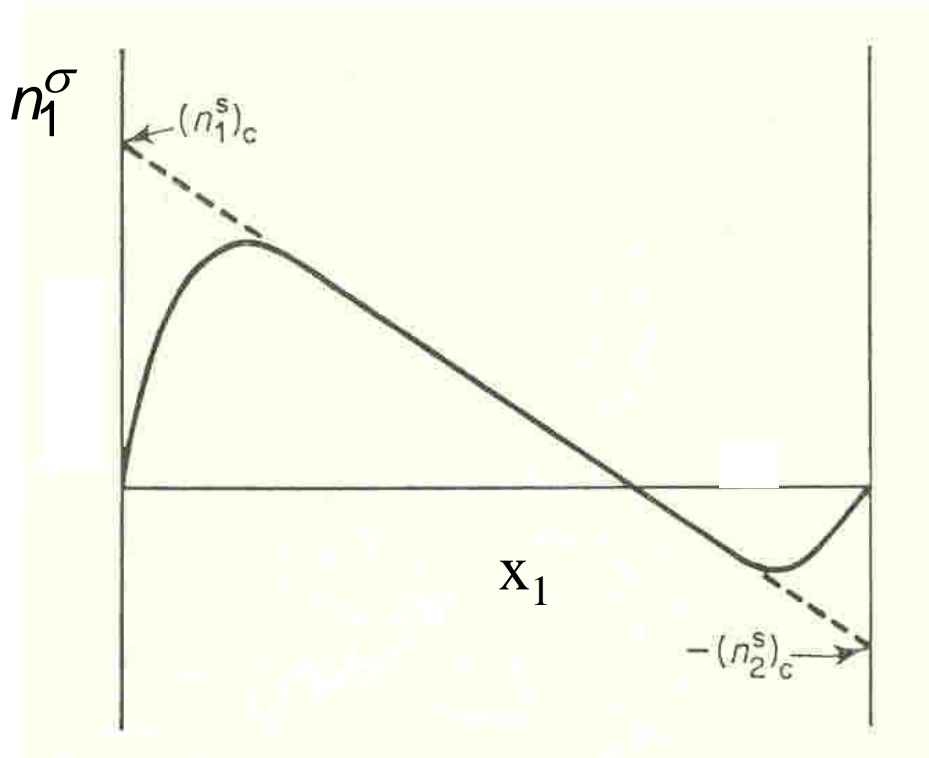


## Schay-Nagy féle (finomabb) osztályozás





# A Schay-Nagy féle izoterma-analízis (II-IV. típus)



$$n_0(x_{1,0} - x_1) = n_1^s - n^s x_1 \equiv n_1^\sigma(x_1) \quad y = a + bx$$

felt.: egymolekulás borítottság  $n_1^s a_1 + n_2^s a_2 = S_A$

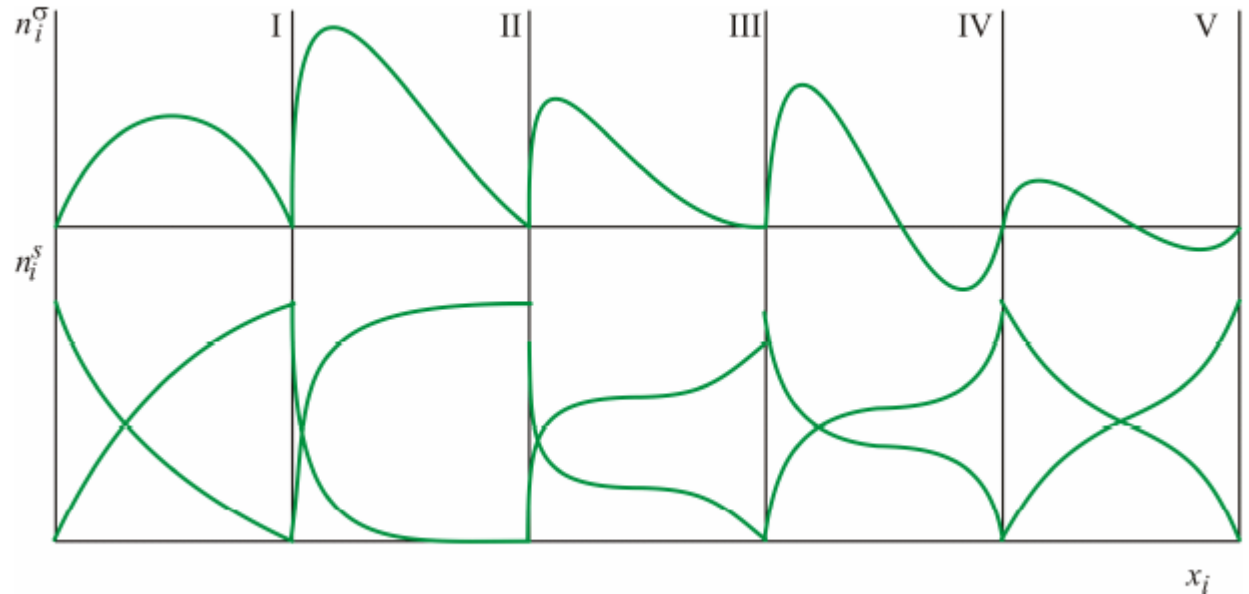
Alternatív felületmeghatározási módszer

## *Molar cross sectional area of pure liquids*

<b>liquid</b>	<b>cross sectional area, m<sup>2</sup>/mmol</b>
<b>methanol</b>	<b>94</b>
<b>ethanol</b>	<b>120</b>
<b>butanol</b>	<b>172</b>
<b>benzene</b>	<b>180</b>
<b>cyclohexane</b>	<b>208</b>
<b>heptane</b>	<b>256</b>
<b>toluene</b>	<b>206</b>

A többletizotermából az egyedi izoterma (az adott komponensből megkötött teljes mennyiség) kiszámítható

Többletizoterma



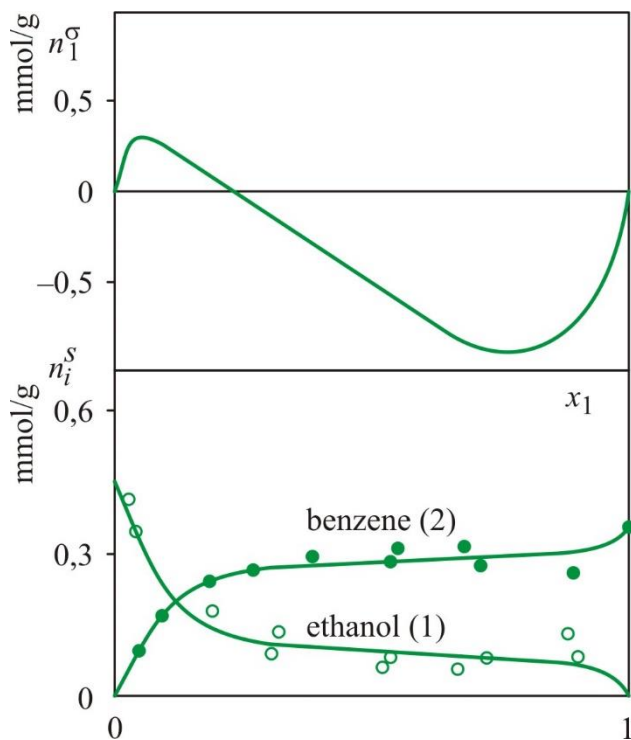
Egyedi izoterma

$$x_1^S = \frac{n_1^S}{n^S} = \frac{n_1^\sigma}{n^S} + x_1$$

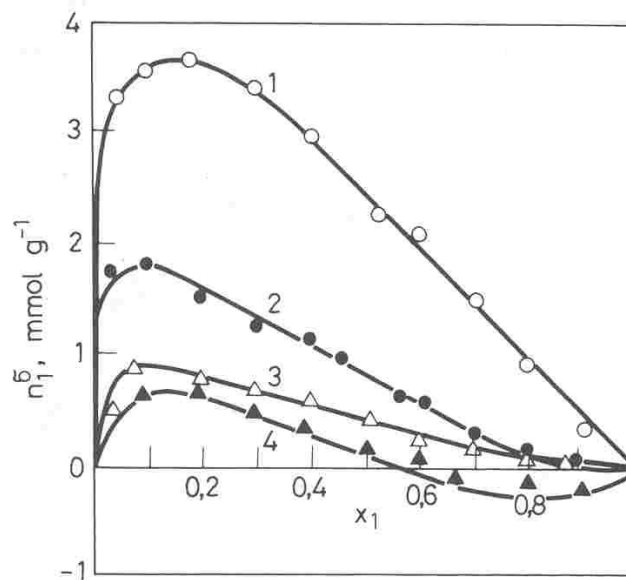
$$n_1^S = n_1^\sigma + n^S x_1$$

# Az izotermatípus az adszorbensre és a folyadékpárra együttesen jellemző

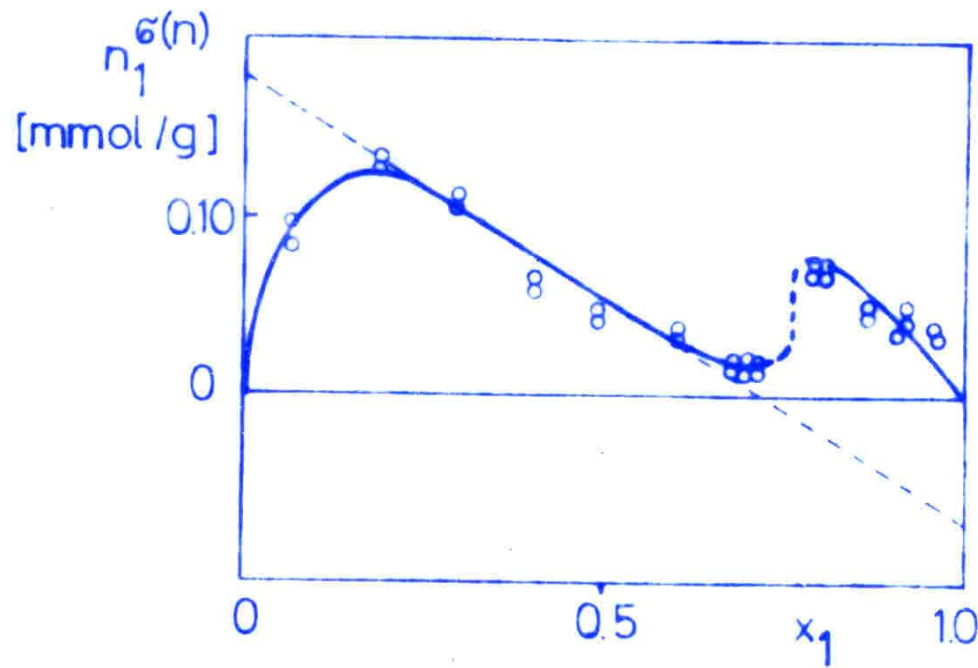
etanol(1)- benzol(2)  
aktív szénen



alkohol-benzol elegyek paligorszkiton  
1:metanol,  
2:etanol,  
3:n-propanol,  
4:i-propanol



# Anomáliák



dimer képződés

vajsav (1) - ciklohexán (2) + szén (Spheron 6)

# \*Híg (nem-elektrolit) oldatok + gyenge elektrolitok

Kölcsönhatások:  
diszperzív  
hidrofób  
H-kötés  
vdW

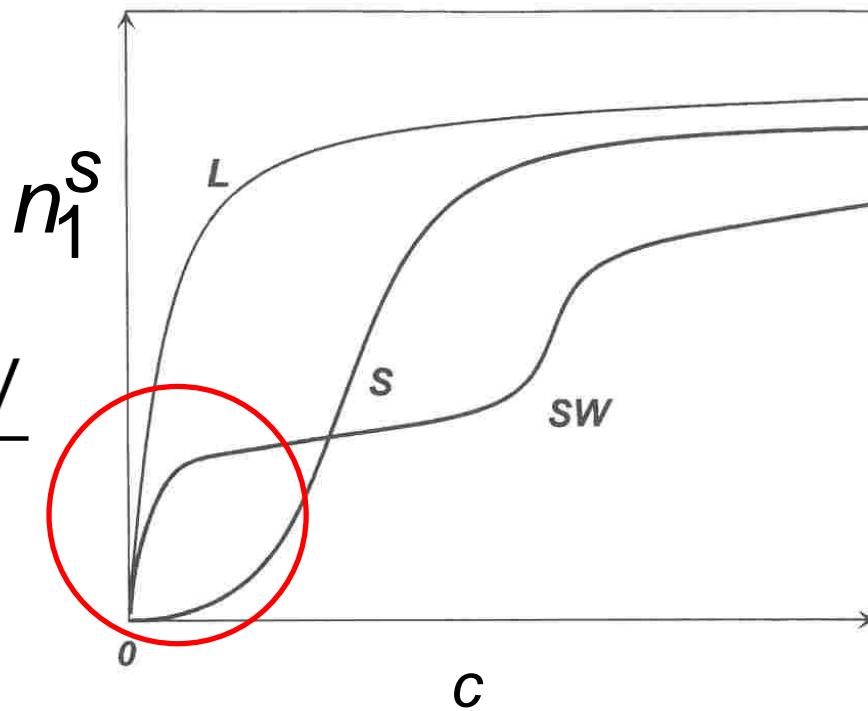
$$n_i^S = n_i^\sigma + n^S x_i$$

$$x_i \rightarrow 0 \quad n^\sigma \approx n^S$$

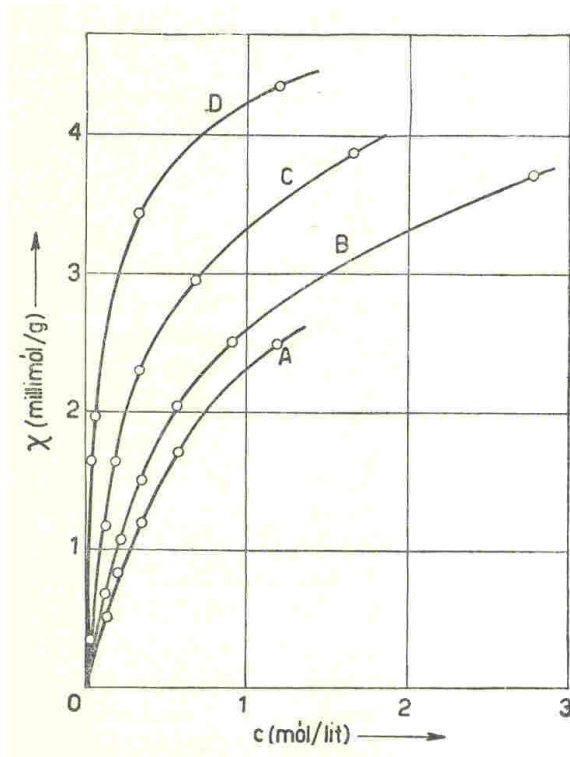
## Kísérleti meghatározás

$$n^S = \frac{c_0 V_0 - c_e V_e}{m} = \frac{(c_0 - c_e) V}{m}$$

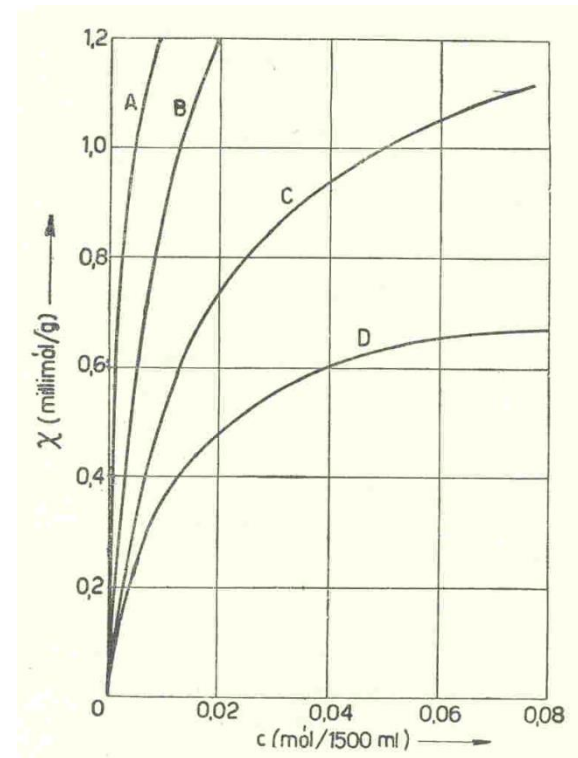
Duzzadás?



A: hangyasav  
 B: ecetsav  
 C: propionsav  
 D: vajsav



víz/aktív szén



toluol/szilikagél

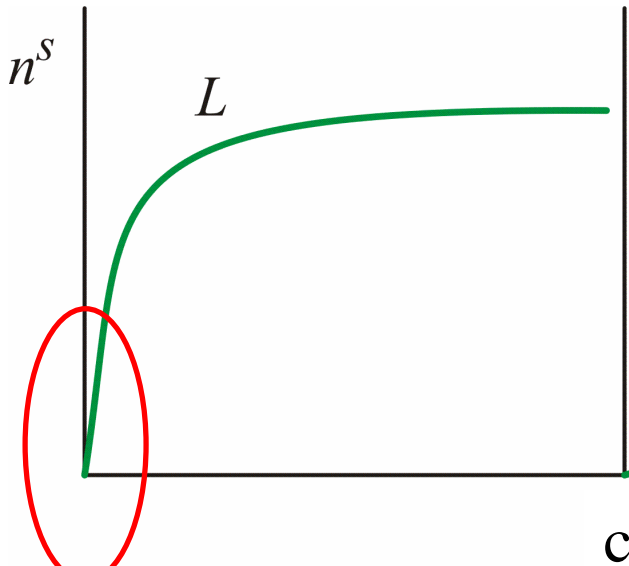
irányított adszorpció

# Modellek

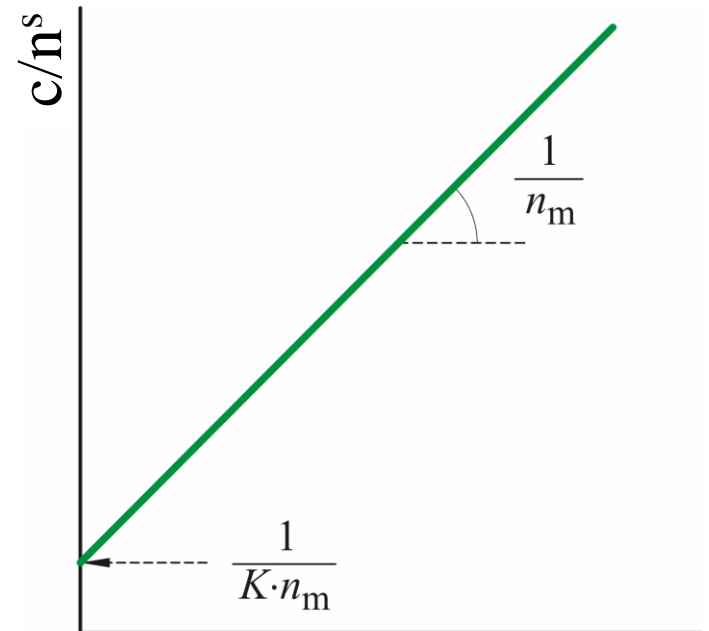
## 1. Langmuir

$$n^s = n_m^s \frac{Kc}{1 + Kc}$$

$$\frac{c}{n} = \frac{1}{Kn_m} + \frac{c}{n_m}$$



Henry  $c \rightarrow 0$

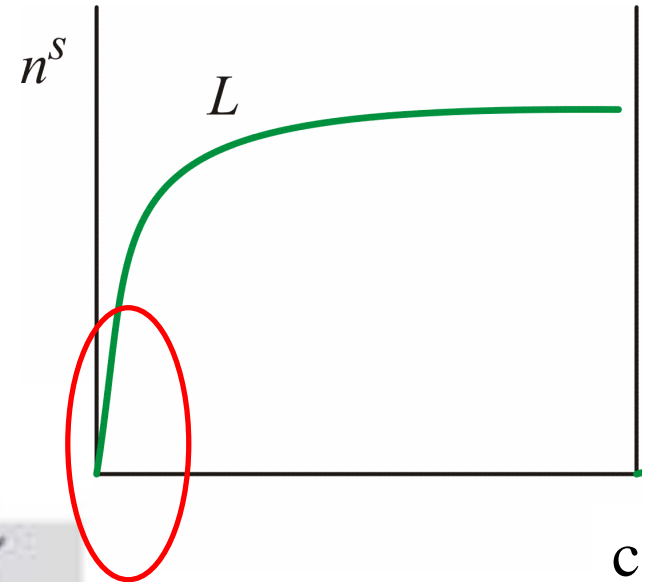
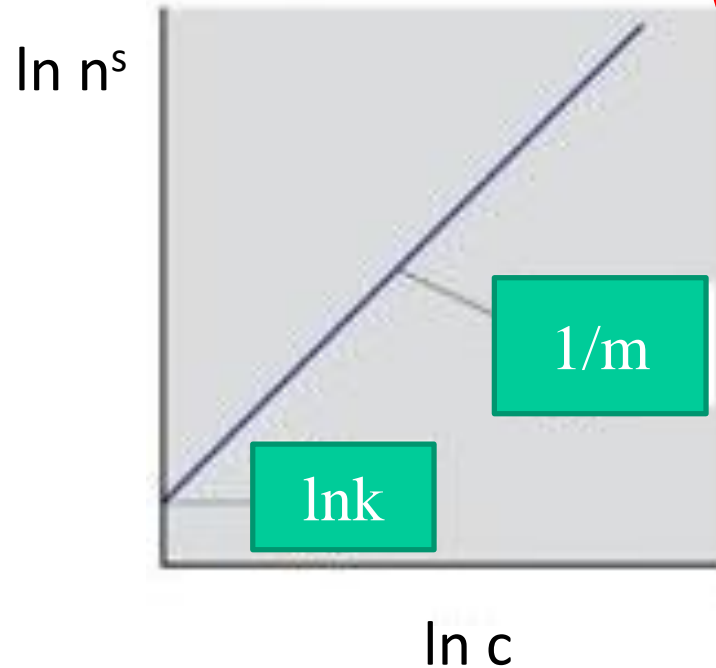




## 2. Freundlich

Nincs mögötte fizikai kép  
Heterogén a kötési energia eloszlása

$$n^s = kc^{1/m} \quad m > 1$$



### 3. Összetett modellek: felületi heterogenitás

- bi-Langmuir

$$n^s = \frac{a_1 c_e}{1 + b_1 c_e} + \frac{a_2 c_e}{1 + b_2 c_e}$$

-az adszorbens felületi energia-eloszlása bináris

-az adszorbátumnak kétfajta kötőhelye van

pl. - királis / akirális elválasztás

- fehérje-adszorpció

- kompetitív Langmuir

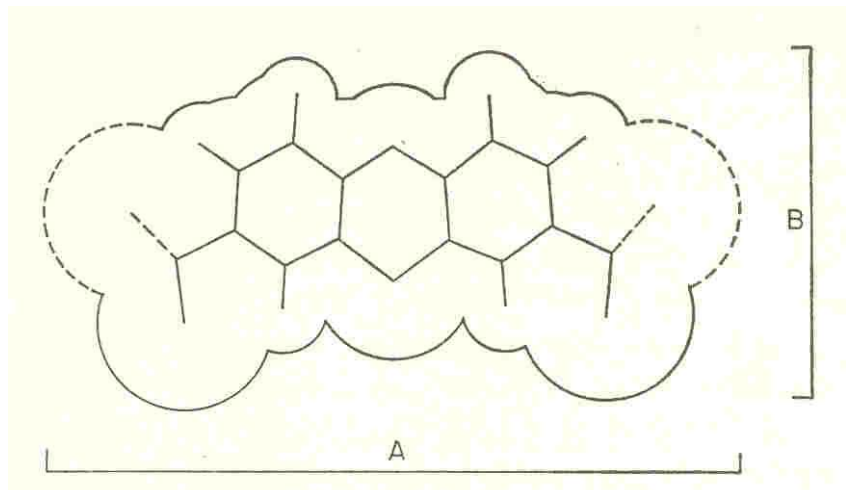
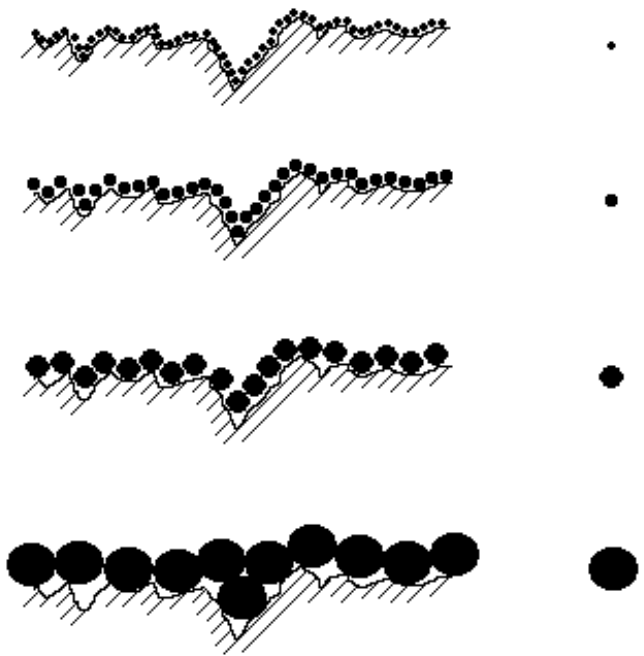
$$n_i^s = n_{m,i}^s \frac{K_i c_{i,e}}{1 + \sum K_i c_{i,e}}$$

versengő adszorpció

$n_m$  és  $K$  az **egykomponensű** Langmuir-izoterma állandói

# Adszorpció híg oldatokból

- szorbensek minősítése
- alternatív felületmeghatározási eljárás



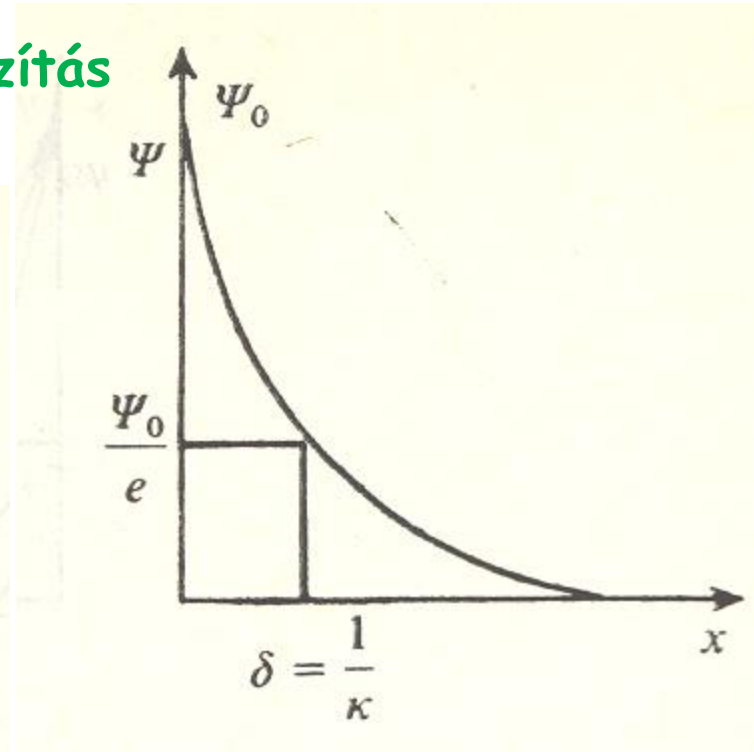
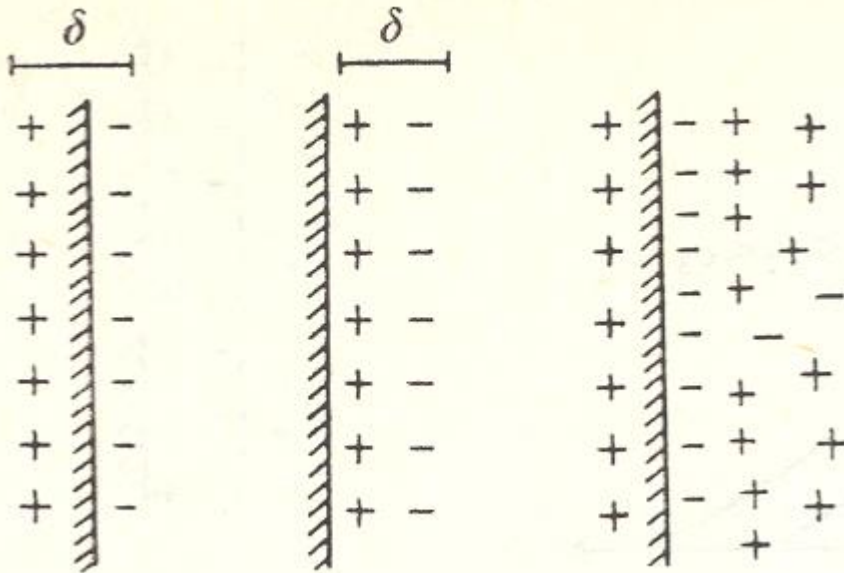
nagy, planáris molekulák;  
pl. metilén-kék 16,0·8,4·4,7 Å

	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	metilén-kék	Fe(OH) <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
MW	18	28	374	-	-
részecskeátmérő, nm	0.32	0.31	0.77	5.0	4.20×10 <sup>2</sup>
felületigény, nm <sup>2</sup> /molekula	0.125	0.162	0.60	25	1.76×10 <sup>5</sup>

# 2-IONOS RENDSZEREK/ELEKTROLITOK

Kölcsönhatások: Coulomb vonzás és taszítás

Elektromos kettősréteg



potenciálmeghatározó ion/ellenion

$\delta$  rétegvastagság

hőmozgás

diffúz kettősréteg

*Stern-réteg*

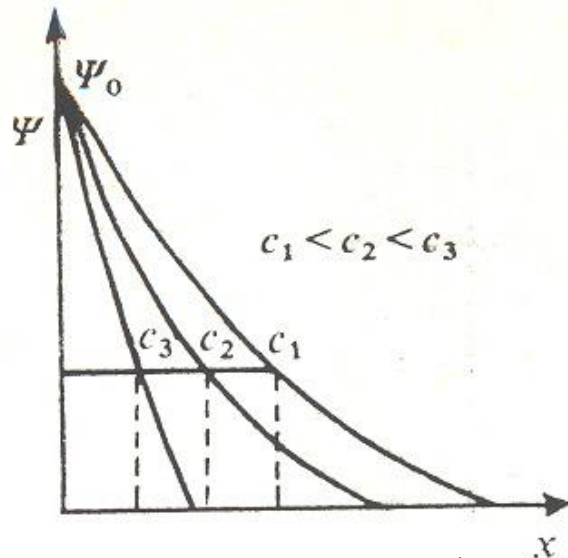
$$\Psi = \Psi_0 e^{-\kappa x}$$

$$\kappa = \text{konst} \cdot z\sqrt{c}$$

$z$  az ellenion töltésszáma  
(szimmetrikus elektrolit)

$1/\kappa$ : fiktív rétegvastagság

## A kettősréteg vastagsága a koncentrációval (ionerősséggel) változik

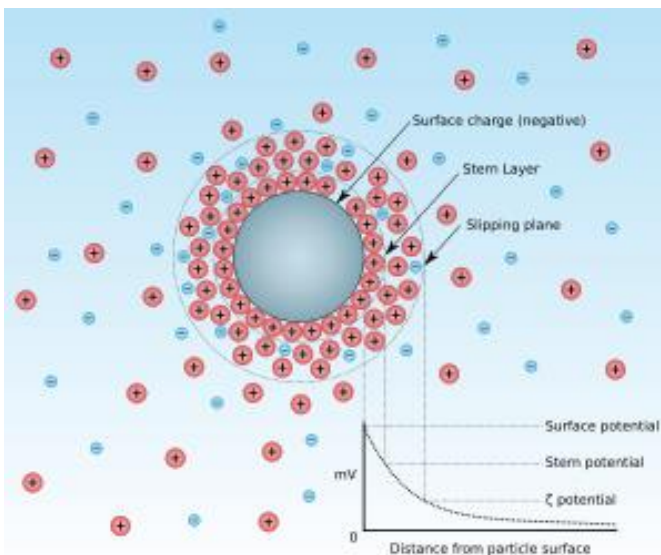


$$I = 0,5 \sum_i z_i^2 c_i \quad \text{ionerősség}$$

A részecske felületén (a nyírási síkon)  
fellépő potenciál:  **$\zeta$  - potenciál**

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon r} \quad \text{elektrokinetikai potenciál}$$

$q$ : a részecske töltése  
 $\epsilon$ : a közeg permittivitása  
 $r$ : a részecske sugara  
 (nyírési sugár)



## Zeta potential [mV]

from 0 to  $\pm 5$ ,

from  $\pm 10$  to  $\pm 30$

from  $\pm 30$  to  $\pm 40$

from  $\pm 40$  to  $\pm 60$

more than  $\pm 61$

## Stability behavior of the colloid

Rapid coagulation or flocculation

Incipient instability

Moderate stability

Good stability

Excellent stability

## Házi feladatok megoldása

Beadási határidő: március 29.

1. Rajzolja fel az izotermát
2. Osztályozza a IUPAC kategóriája szerint. Indokolja az osztályba sorolást és vonja le a következtetéseket.
3. Olvassa le  $V$  értékét  $p/p_0 \rightarrow 1$ -nál. Ennek folyadék-térfogatra konvertálásával határozza meg az adszorpcióval mérhető pórusok összes térfogatát ( $V_{\text{tot}}$ ). A  $N_2$  sűrűsége a forráspontján (77 K)  $0.808 \text{ g/cm}^{-3}$ .
4. Illessze a Langmuir ill. BET izotermamodellt az izotermára. Határozza meg azt a  $p/p_0$  intervallumot, ahol megfelelő illesztést kap. Értékelje az eredményt.
5. A megfelelő  $p/p_0$  tartományba eső pontok ábrázolásával a linearizált formulákat használva határozza meg a Langmuir és a BET modell paramétereit (az illesztéshez hozzátartozik az illesztési jóság  $R$  vagy  $R^2$  is)
6. Számítsa ki a minta fajlagos felületét, ügyelve az értékes jegyek számára
7. Feltételezve, hogy hengeres geometriájú, két végükön nyitott pórusai vannak, végezzen modellszámítást az átlagos pórusátmérő meghatározására.
8. Eredményeit táblázatosan is foglalja össze (pl. a köv. oldalon).



# NÉV, tantárgy, 1. házi feladat, dátum

## Minta adatai (típusa), mérési körülmények

Mérési adatok

mérési idő:  $t = 24 \text{ h}$

minta tömege:  $m = 0,037 \text{ g}$

\* külső gáz hőmérséklete:  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C} = 473,15 \text{ K}$

külső nyomás:  $p_0 = 101325 \text{ Pa}$

nitrogén adatai:  $\rho_{\text{N}_2} = 0,808 \text{ g/cm}^3$

$M = 28 \text{ g/mol}$

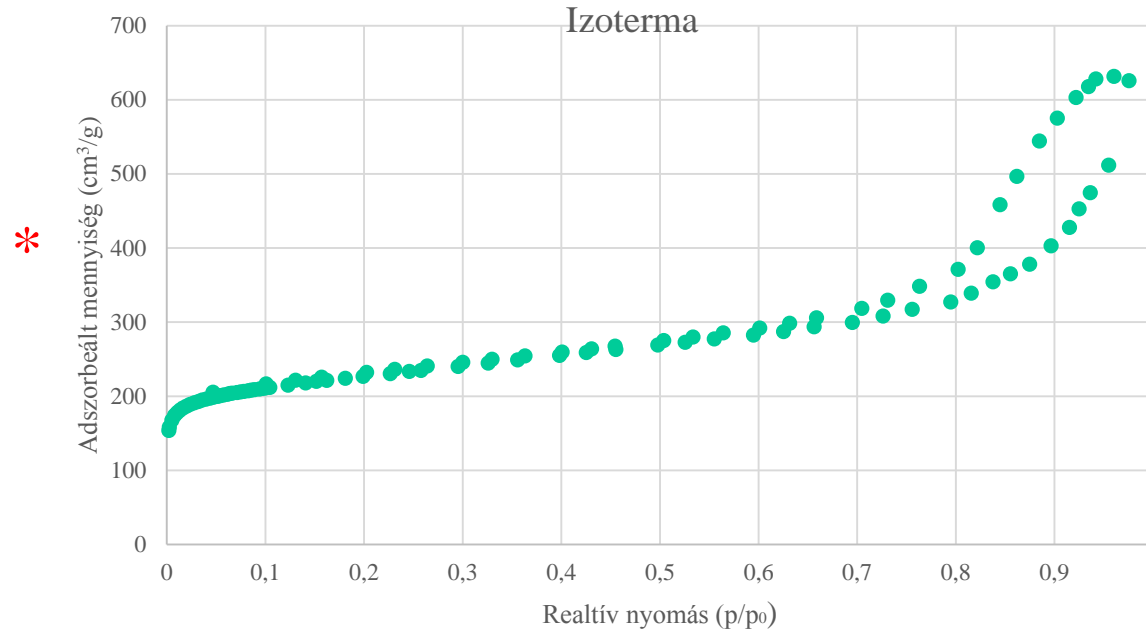
Jelölések:  $p/p_0$  – relatív nyomás

$V^s$  – fajlagosan adszorbeált mennyiség ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

$n^s$  – fajlagosan adszorbeált mennyiség ( $\text{mol/g}$ )

## Mi hiányzik?

1. Rajzolja fel az izotermát
2. Osztályozza a IUPAC kategóriája szerint. Indokolja az osztályba sorolást és vonja le a következtetéseket.



Az izoterma IV. típusú izotermára hasonlít (IUPAC kategória).

A IV. a legelterjedtebb izoterma típus. A II. típusú izotermára hasonlít, viszont a IV. típus nem reverzibilis, mivel tartalmaz egy hiszterézis hurkot. Az adszorpciós-deszorpciós ág nem esik egybe mindenhol, aminek oka lehet az adszorpció és a deszorpció eltérő mechanizmusa vagy a gátolt deszorpció. Az adszorpciós ág fut alul, a deszorpciós ág felül. A kezdeti szakasza konkáv, vagyis a kialakuló kölcsönhatások kedvezményezettek. **ESETLEG HISZTERÉZIS HUOK?**

A IV. típusú izoterma mezopórusos szorbensekre jellemző. Az aerogélek kis sűrűségű, mezopórusos szerkezetű, nagy fajlagos felülettel rendelkező szilárd anyagok. Így megállapítható, hogy a kapott és a várt **eredmények** összhangban lettek.

3. Olvassa le  $V$  értékét  $p/p_0 \rightarrow 1$ -nál. Ennek folyadék-térfogatra konvertálásával határozza meg az adszorpcióval mérhető pórusok összes térfogatát ( $V_{\text{tot}}$ ). A  $N_2$  sűrűsége a forráspontján (77 K)  $0.808 \text{ g/cm}^{-3}$ .

1. Adszorpcióval mérhető pórusok összes térfogatának meghatározása:

A  $p/p_0 \rightarrow 1$  nyomáson **leolvasott**  $V$  érték:  $V^{\text{fajl}} = 417,2484 \text{ cm}^3/\text{g}$

nitrogén =  $0,808 \text{ g/cm}^3$  (77K)  $m_{\text{minta}} = 0,0948 \text{ g}$

A **mérés körülményei**: STP ( $T=273,15 \text{ K}$ ,  $p=1 \text{ atm}$ )

$$V_{N_2, \text{gáz}} = V^{\text{fajl}} \cdot m_{\text{minta}} = 417,2484 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \cdot 0,0948 \text{ g} = 39,555 \text{ cm}^3$$

$$n_{N_2} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 39,555 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 273,15 \text{ K}} = 1,7418 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{nitrogén}} = n_{N_2} \cdot M_{\text{nitrogén}} = 1,7418 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$= 0,04877 \text{ g}$$

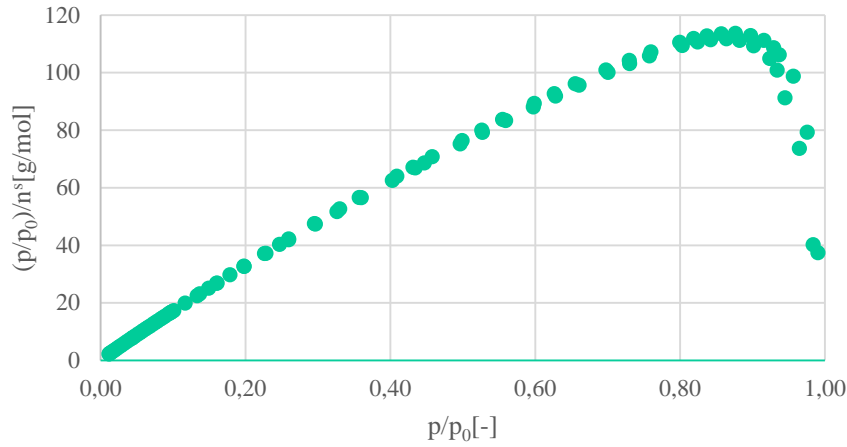
$$V_{N_2, \text{foly}} = \frac{m_{\text{nitrogén}}}{\rho_{\text{nitrogén}}} = \frac{0,04877 \text{ g}}{0,808 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0,06036 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{foly}}^{\text{fajl}} = \frac{V_{N_2, \text{foly}}}{m_{\text{minta}}} = \frac{0,06036 \text{ cm}^3}{0,0948 \text{ g}} = 0,6421 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$$

ÉRTÉKES JEGYEK SZÁMA?

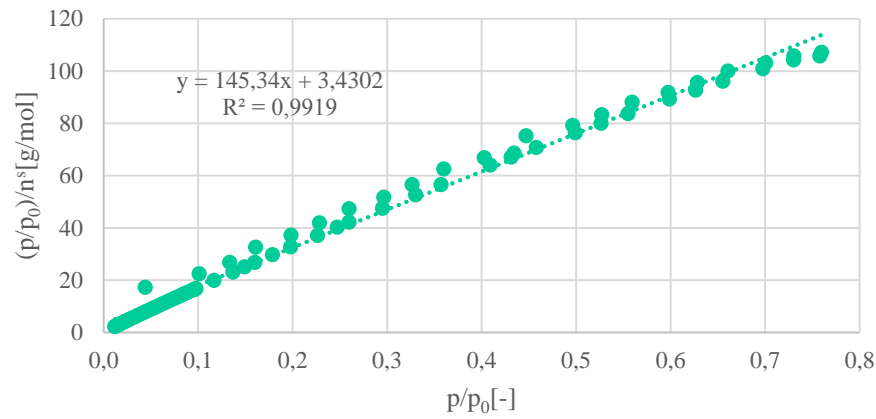
4. Illessze a Langmuir ill. BET izotermamodellt az izotermára.  
 Határozza meg azt a  $p/p_0$  intervallumot, ahol megfelelő illesztést kap. Értékelje az eredményt.

Langmuir linearizált



\*

Langmuir linearizált-illesztés

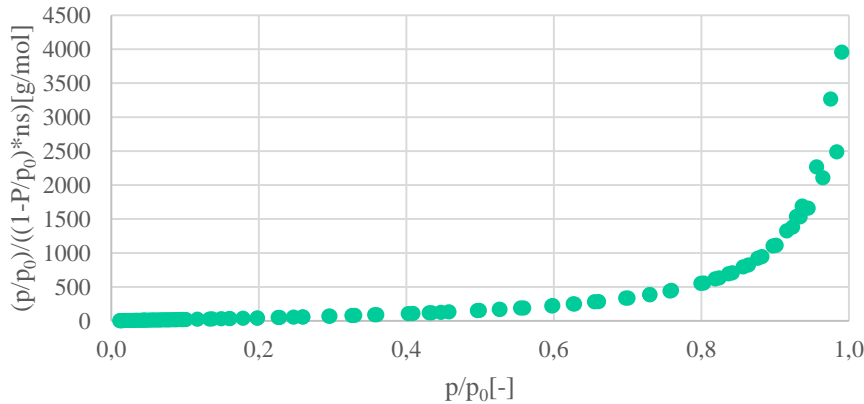


3.Diagram

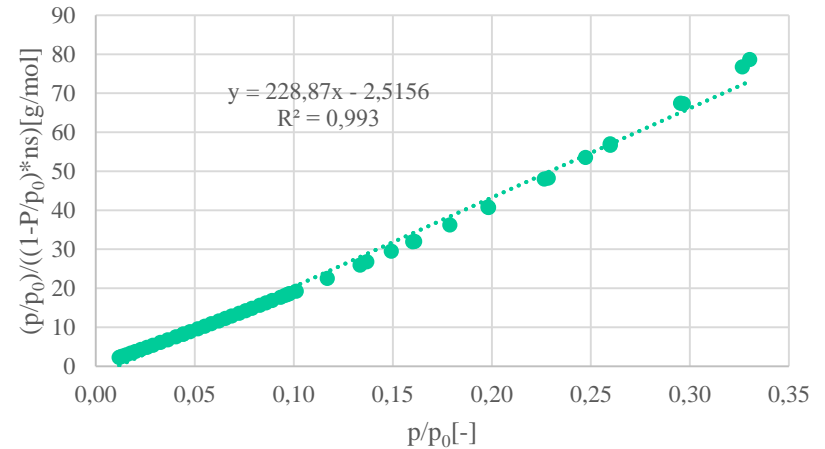
*ADSZORPCIÓS /  
 DESZORPCIÓS ÁG?*

Látható, hogy  $0 < p/p_0 < 0,76$  szakaszon megfelelő pontossággal illeszthető egyenes. Azaz a modell alkalmazható az adott mintára.

BET linearizált



BET linearizált-illesztés



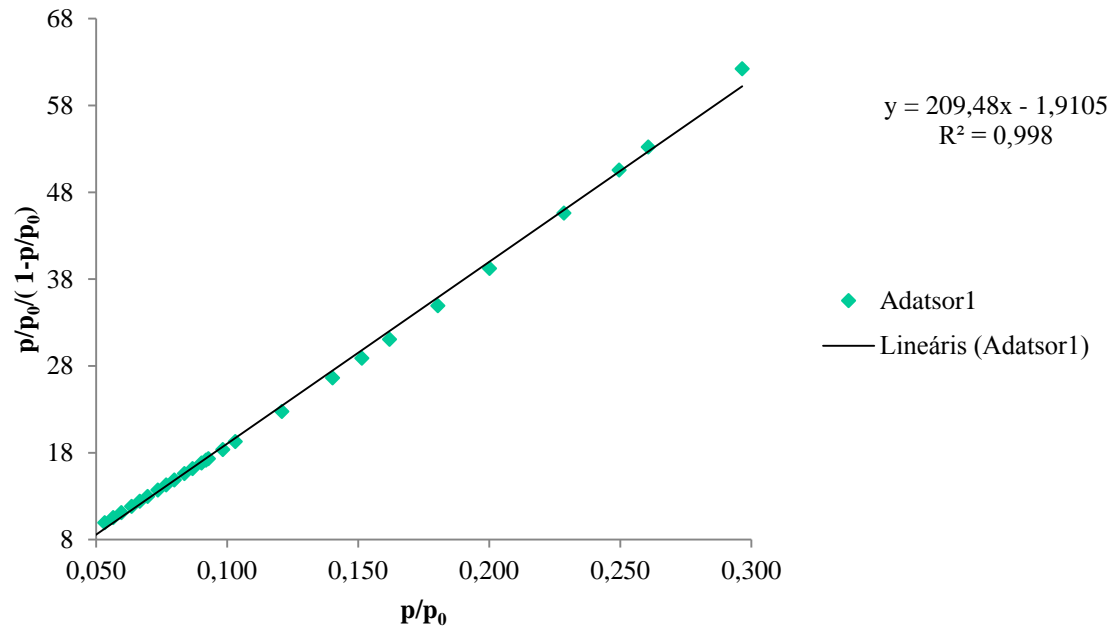
Látható, hogy  $0 < P/p_0 < 0,33$  szakaszon megfelelő pontossággal illeszthető egyenes.

Viszont az egyenes egyenletében szereplő tengelymetszet **negatív értéket** vesz fel

(szűkebb tartományra való illesztés esetén is). Tehát **nincsen fizikai értelme a kapott illesztésnek.**

Ez megfelel a várakozásaimnak, miszerint **a BET modell nem alkalmazható mikropórusos rendszer esetén.**

## Linearizált BET illesztés



*pontok kiválasztása?*

5. A megfelelő  $p/p_0$  tartományba eső pontok ábrázolásával a linearizált formulákat használva határozza meg a Langmuir és a BET modell paramétereit (az illesztéshez hozzátartozik az illesztési jószág  $R$  vagy  $R^2$  is)

$$A_s = 3,819 * 10^{-4} \frac{\text{mol}}{g_{\text{minta}}} * 6 * 10^{23} \frac{\text{molekula}}{\text{mol}} * 0,162 \frac{(\text{nm})^2}{\text{molekula}}$$
$$= 3,712 * 10^{19} \frac{(\text{nm})^2}{g} = \mathbf{37,12 \frac{m^2}{g}}$$

A tengelymetszet értéke: 21,499 g/mol

Ebből  $K$ :

$$K = \frac{1}{21,499 \frac{g}{mol} * 3,819 * 10^{-4} \frac{mol}{g}} = 121,796$$

Ki kell hangsúlyoznom, hogy a számítás során relatív nyomással dolgoztam, ezt  $10^5$  Pa-lal történő beszorzással lehetne tényleges nyomásra átszámítani.



$$C = 89,37$$

Fajlagos felület:

$$\begin{aligned} A_s &= n^m * N_A * a_s \\ &= 3,921 * 10^{-4} \frac{\text{mol}}{g_{\text{minta}}} * 6 * 10^{23} \frac{\text{molekula}}{\text{mol}} * 0,162 \frac{(\text{nm})^2}{\text{molekula}} \\ &= \mathbf{38,1 \text{ m}^2/\text{g}} \end{aligned}$$

Az egyenest  $p/p_0 < \dots$  pontokra illesztettem, mert a tapasztalat szerint ezen a szakaszon használható a Langmuir/BET modell.

7. Feltételezve, hogy hengeres geometriájú, két végükön nyitott pórusai vannak, végezzen modellszámítást az átlagos pórusátmérő meghatározására.

Langmuir

$$r_p = \frac{2 \cdot V_{liq}^S}{A_S} = \frac{2 \cdot 0,693 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{g}}{15424 \frac{m^2}{g}} = 8,986 \cdot 10^{-11} m = \mathbf{0,0899 nm}$$

**0,180 nm az átlagos pórusátmérő**

BET

$$r_p = \frac{2 \cdot V_{liq}^S}{A_S} = \frac{2 \cdot 0,693 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{g}}{606,81 \frac{m^2}{g}} = 2,284 \cdot 10^{-9} m = \mathbf{2,284 nm}$$

**4,568 nm az átlagos pórusátmérő**