

C w i c z e n i e 11

ADSORPCJA NA POWIERZCHNI FAZY STAŁEJ

Przybory i odczynniki

trzynaście kolbek na 250 ml
sześć flaszek z doszlifowanymi korkami na 200 ml
sześć lejków
pipety: na 100 ml, 50 ml, 25 ml, 20 ml, 10 ml, 5 ml
cylinder miarowy na 200 ml
dwie biurety
zlewka na 150 ml
sześć naczynek wagowych
statywy na pipety i biurety
roztwory: 0,1 n NaOH, 2 n CH_3COOH , fenolftaleina
słoik z węglem aktywnym

Wstęp

Na powierzchni zetknięcia dwu faz, na przykład ciała stałego z gazem lub cieczą itp. występują zawsze pola nie wysyconych sił (wiązań atomowych, jonowych, van der Waalsa). W wyniku oddziaływania tych sił substancja rozpuszczona w roztworze stykającym się z fazą stałą lub pozostająca w fazie gazowej może być gromadzona selektywnie na powierzchni fazowej. Stężenie tej substancji na powierzchni fazowej osiąga więc większą wartość niż wreszcie roztworu. Zjawisko to nazywa się adsorpcją. Oprócz opisanej adsorpcji dodatniej (wzrost stężenia na powierzchni fazowej) znane są przypadki adsorpcji ujemnej (spadek stężenia na powierzchni fazowej).

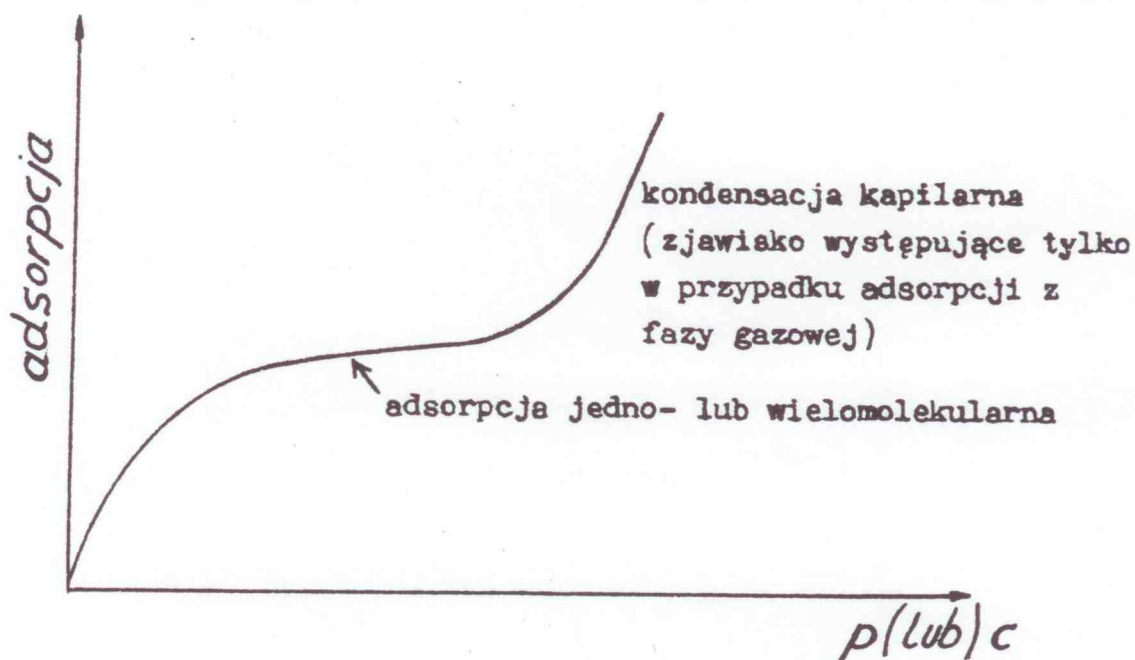
Zjawiska związane z adsorpcją są złożone. Oto niektóre z przyczyn:

- a) rodzaje sił występujących na powierzchniach faz stałych są różne,
- b) rozkład tych sił na powierzchni adsorbenta jest zwykle niejednorodny;

c) zaadsorbowane cząstki posiadają resztkowe siły przyciągające, za pomocą których mogą adsorbować dalszą warstwę cząsteczek, ta następna itd.; powstają w ten sposób wielocząsteczkowe warstwy zaadsorbowane.

Prawa adsorpcji są proste, jeżeli następuje tworzenie tylko jednocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej. W miarę wzrostu ciśnienia gazu lub stężenia ciała rozpuszczonego w roztworze, maleje wolna powierzchnia adsorbenta i wreszcie dochodzi do stanu nasycenia, odpowiadającego całkowitemu pokryciu powierzchni przez zaadsorbowane cząsteczki. Dalszy wzrost ciśnienia gazu czy też stężenia roztworu nie zmienia stanu rzeczy. W przypadku adsorpcji wielowarstwowej zależność ilości substancji zaadsorbowanej od ciśnienia lub stężenia ma jakościowo podobny przebieg, jednakże jej ilościowa interpretacja jest bardziej złożona.

Niekiedy podczas adsorpcji gazów na substancjach silnie porowatych obserwuje się zjawisko tak zwanej kondensacji kapilarnej. Wiąże się ono z tym, że prężność pary nasyconej nad silnie wklęsłym meniskiem (powstającym w kapilarach w przypadku zwilżania ciała stałego przez ciecz) jest mniejsza niż nad płaską powierzchnią cieczy. Tak więc, jeśli w wyniku adsorpcji zostanie osiągnięte w kapilarach odpowiednie stężenie cząstek, wówczas może mieć tam miejsce kondensacja gazu.



Rys. 11.1. Izoterma adsorpcji

Na rysunku 11.1 pokazano schematycznie przebieg zależności ilości zaadsorbowanego gazu od jego ciśnienia.

Freundlich stwierdził empirycznie, że zależność pomiędzy ilością substancji zaadsorbowanej x (na jednostkę powierzchni lub częścią na jednostkę masy adsorbenta m), a jej stężeniem* p w układach gazowych, c w roztworach można przedstawić za pomocą równania paraboli:

$$\frac{x}{m} = K p^n \quad \text{lub} \quad \frac{x}{m} = K c^n. \quad (1)$$

K oraz n są to stałe (dla $t^0 = \text{const}$), charakterystyczne dla danego rodzaju substancji adsorbowanej i adsorbującej, n jest mniejsze od jedności. Langmuir wyprowadził w przypadku adsorpcji jednowarstwowej równanie:

$$Z = \frac{p}{K+p} \quad \text{lub} \quad Z = \frac{c}{K+c}. \quad (2)$$

Z oznacza tu ułamek powierzchni zajętej przez cząstki zaadsorbowane, K jest to stała (dla $t^0 = \text{const}$) charakterystyczna dla układu.

Istnieje również wyprowadzone przez Brunnauera, Emmetta i Tellera ogólne równanie (tzw. równanie BET) adsorpcji wielowarstwowej, posiadające bardziej złożoną postać.

$$\frac{p}{\frac{x}{m} (K_1 - p)} = K_2 + K_3 p \quad (3)$$

Zasadniczą różnicą pomiędzy równaniami Freundlicha i Langmuira jest to, że pierwsze z nich sugeruje ciągły wzrost ilości substancji zaadsorbowanej ze wzrostem jej stężenia w roztworze, drugie zaś wskazuje na istnienie granicy $\lim Z = 1$, gdy $c \rightarrow \infty$.

* p oraz c oznaczają stężenie w układzie będącym w równowadze z adsorbentem.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest doświadczalne stwierdzenie, czy w badanym procesie (adsorpcja kwasu octowego na węglu) w zadanym zakresie stężeń stosuje się równania Freundlicha oraz Langmuira. W przypadku stwierdzenia stosowalności jednego z tych równań (lub obydwu) należy wyznaczyć, posługując się metodą graficzną, współczynniki równań.

Wykonanie ćwiczenia

Do sześciu kolbek wlewa się roztwory kwasu octowego otrzymane przez rozcieńczenie wodą destylowaną 2 n CH_3COOH . Rozcieńczenie wykonuje się według poniższej tabeli:

T a b e l a 11.I

Sporządzanie roztworów do adsorpcji

Nr kolbki	1	2	3	4	5	6
Ilość ml 2 n CH_3COOH	1,2	2,5	5,0	7,0	15	25
Ilość wody destylowanej	200	200	200	150	130	100
Stężenie otrzymanego roztworu (w przybliżeniu) c	0,012n	0,025n	0,05n	0,1n	0,2n	0,4n

Stężenie kwasu octowego c oznacza się dokładnie przez miareczkowanie 0,1 n NaOH wobec fenolftaleiny. Do miareczkowania należy pobrać pipetą:

- z kolbek nr 1 do 3 po 50 ml roztworu
- z kolbki nr 4 25 ml "
- z kolbki nr 5 10 ml "
- z kolbki nr 6 5 ml "

Do pomiaru adsorpcji pobiera się po 100 ml roztworu z poszczególnych kolbek. Do badanych roztworów dodaje się po 3,0 g węgla aktywnego (odważonego na wadze aptekarskiej) i wstrząsa w przeciągu 10 minut (czas ten wystarcza dla ustalenia się równowagi adsorpcyj-

nej) we flaszkach z doszlifowanymi korkami, po czym wszystkie roztwory przesącza się przez bibułę*.

Z przesączów pobiera się próbki w tej samej ilości, co przy miareczkowaniu początkowym i oznacza stężenie kwasu octowego jak poprzednio.

Otrzymane oraz przeliczone wyniki należy notować w tabeli sporządzonej według podanego niżej schematu:

T a b e l a 11.II

Tabela wyników

Poz.	Nr kolbki	1	2	3	4	5	6
1	Ilość ml pobranych do miareczkowania (przed adsorpcją)	50	50	50	25	10	5
2	Ilość ml NaOH (0,1 n) potrzebna do zobojętnienia próbki						
3	Stężenie roztworu przed adsorpcją moli/litr c_1						
4	Ilość ml pobranych do miareczkowania po adsorpcji						
5	Ilość ml NaOH 0,1 n potrzebna do zobojętnienia próbki						
6	Stężenie roztworu po adsorpcji** moli/litr c_2						
7	Ilość kwasu octowego zaadsorbowana na jednostkę masy węgla moli/g - x/m						

Opracowanie wyników

1. Celem lepszego zorientowania się w przebiegu zależności na podstawie danych zawartych w tabeli należy wykreślić krzywą adsorpcji:

$$\frac{x}{m} = f(c_2).$$

*Roztwór sączy się przez suchy sącdek do suchego naczynia lub przemywa się układ kilku mililitrami przesączu, które następnie wylewa się.

**Przyjmuje się, że czas adsorpcji był wystarczająco długi dla ustalenia się równowagi pomiędzy roztworem i adsorbentem, c_2 jest więc stężeniem równowagowym, o którym mowa w równaniach (1), (2).

2. Wykorzystując zawarte w tabeli dane doświadczalne należy stwierdzić, czy równanie Freundlicha opisuje zadowalająco badany proces. Jest to możliwe po przekształceniu równania (1) w postać logarytmiczną:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + n \log c. \quad (4)$$

Jak wynika z równania (4), w przypadku stosowalności równania Freundlicha do opisu badanego przypadku adsorpcji, logarytm $\frac{x}{m}$ jest liniową funkcją logarytmu c_2 . Możliwe jest wówczas graficzne wyznaczenie współczynników równania Freundlicha.

3. Wykorzystując zawarte w tabeli dane doświadczalne należy stwierdzić, czy równanie Langmuira opisuje zadowalająco badany proces. Konieczne jest w tym celu przekształcenie równania (2). Wielkość Z jest niedostępna dla bezpośrednich pomiarów. Pamiętając o założeniu jednowarstwowej adsorpcji można ją określić ułamkiem $Z = x/x_0$; x_0 oznacza masę substancji zaadsorbowanej w przypadku całkowitego pokrycia powierzchni adsorbenta, x oznacza tu masę substancji zaadsorbowanej (najczęściej na jednostkę masy adsorbenta) ($x = x_0$; $Z = 1$):

$$Z = \frac{x}{x_0} = \frac{c_2}{K + c_2}. \quad (5)$$

Przekształcając równanie (5) można uzyskać:

$$\frac{c_2}{x} = \frac{K}{x_0} + \frac{c_2}{x_0}. \quad (6)$$

Jak wynika z równania (6), w przypadku stosowalności równania Langmuira do opisu badanego przypadku adsorpcji, c_2/x jest liniową funkcją c_2^* . Możliwe jest wówczas wyznaczenie współczynników równania Langmuira.

Należy przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników.

*Równanie (5) prostuje się również w układzie współrzędnych $\frac{1}{x} = f\left(\frac{1}{c_2}\right)$.