ADSORPCJA NA GRANICY FAZ: CIAŁO STAŁE – CIECZ. WYZNACZANIE IZOTERMY ADSORPCJI NA WĘGLU AKTYWNYM

WSTĘP

Adsorpcja jako zjawisko powierzchniowe związana jest z istnieniem niewysyconych sił międzycząsteczkowych działających na granicy faz. Stąd, cząsteczki znajdujące się na powierzchni fazy mają inny stan energetyczny aniżeli cząsteczki w głębi tej fazy. Adsorpcja może być dodatnia, gdy stężenie określonego składnika w głębi fazy jest mniejsze od jego stężenia w warstwie granicznej i ujemna w sytuacji odwrotnej. Substancje ulegające zjawisku powierzchniowemu nazywa się **substancjami powierzchniowo czynnymi** lub aktywnymi. Zjawisku zmiany powierzchniowego zagęszczania towarzyszyć może też pochłanianie cząsteczek w całej objętości fazy, czyli tzw. absorpcja.

Substancjami adsorbującymi (adsorbentami) mogą być substancje naturalne (np. zeolity, pumeks), bądź otrzymane drogą preparatywną (sadze grafitowe, węgiel aktywny, żele krzemionkowe, aktywny Al_2O_3, jonity syntetyczne i półsyntetyczne). Adsorbenty mogą być nieporowate (np. wytrącony osad $BaSO_4$, zmielone szkliste lub krystaliczne ciała stałe, sadze grafitowe) i porowate.

Adsorbenty - jeśli rozpuszczalnikiem jest woda - dzielą się na:

A. *Hydrofobowe* - źle zwilżalne przez wodę - np. węgiel aktywny, kwasy organiczne, alkohole (substancje rozpuszczone w wodzie dobrze się adsorbują),

B. *Hydrofilowe* - dobrze zwilżalne przez wodę - np. silikażele, elektrolity, cukry, białka, gliceryna (substancje rozpuszczone adsorbują się bardzo trudno - może zachodzić nawet zjawisko adsorpcji ujemnej).

O własnościach adsorpcyjnych decydują:

- **stopień rozwinięcia powierzchni** (tzw. powierzchnia właściwa - np. u adsorbentów nieporowatych wynosi do 10 m^2/g, Al_2O_3 ma 100 - 200 m^2/g, węgle aktywne mają powierzchnie 400 – 3000 m^2/g),
- **struktura przestrzenna** (średnica i stopień jednorodności por: makropory o wymiarach 80 - 100 nm, pory przejściowe ok. 10 nm, mikropory ok. 1 nm),
- **charakter chemiczny** absorbenta.

Istnieją dwa zasadnicze rodzaje adsorpcji: adsorpcja fizyczna i chemiczna (chemisorpcja). Różnią się one charakterem sił wiążących cząsteczki adsorbatu (substancji adsorbowanej) z powierzchniowymi cząsteczkami adsorbentu.

W przypadku **adsorpcji fizycznej** za adsorpcję odpowiedzialne są międzycząsteczkowe siły van der Waals'a, wiązania mostka wodorowego itp. Charakteryzuje się ona stosunkowo małym ciepłem adsorpcji, ok. 50 kJ/mol - tego samego rzędu co ciepło parowania, jest odwracalna, stosunkowo szybka i wielowarstwowa, zależy w większym stopniu od adsorbatu.

Chemisorpcja, nazywana często adsorpcją aktywowaną, jest uwarunkowana występowaniem oddziaływań chemicznych (przejście elektronów). Ciepło adsorpcji jest rzędu 100 - 400 kJ/mol (rząd ciepła reakcji chemicznej). Chemisorpcja jest jednowarstwowa (jednocząsteczkowa), zależy od wielu czynników, zarówno od adsorbentu, jak i adsorbatu, rodzaju i wielkości powierzchni, ilości miejsc aktywnych itp.

Adsorpcja może występować na granicy faz: ciało stałe - gaz, ciało stałe - ciecz, ciecz - ciecz, ciecz - gaz.

Proces adsorpcji, gdy po pewnym czasie ustali się równowaga adsorpcji pomiędzy obiema fazami, ilościowo ujmują tzw. **izotermy adsorpcji** (krzywe), które mogą mieć różny kształt w zależności od tego czy adsorpcja jest jedno-, czy wielowarstwowa. Wyrażają one zależność masy (m), objętości lub stężenia powierzchniowego (np. gazu zaadsorbowanego) od jego ciśnienia w stałej temperaturze.

W przypadku adsorpcji jednowarstwowej najlepiej opisuje ją **równanie Langmuira**. Założył on, że na powierzchni adsorbentu istnieje określona liczba jednakowych centrów adsorpcji, z których każde, zdolne jest do zaadsorbowania tylko jednej cząsteczki adsorbatu. Wiązanie z adsorbentem może być chemiczne lub

fizyczne, na tyle silne, by cząsteczki nie przemieszczały się. Stan maksymalnej adsorpcji odpowiada obsadzeniu wszystkich centrów, tj. wytworzeniu na powierzchni adsorbentu monomolekularnej warstwy adsorbatu.
Oznaczając liczbę moli substancji zaadsorbowanej przez daną masę adsorbentu jako n, przez n_m liczbę moli, gdy obsadzone są wszystkie centra, można zdefiniować stopień obsadzenia powierzchni, Θ:

$$\Theta = \frac{n}{n_m} \tag{1}$$

Podczas adsorpcji cząsteczek gazu, jej szybkość jest proporcjonalna do ciśnienia gazu p oraz ułamka powierzchni nieobsadzonej $(1-\Theta)$. Natomiast szybkość desorpcji jest proporcjonalna do ułamka powierzchni pokrytej adsorbatem Θ. W stanie równowagi szybkości obu procesów się zrównują:

$$k(1-\Theta)p = k'\Theta \tag{2}$$

Po przekształceniu powyższego równania otrzymujemy równanie opisujące, zależność stopnia obsadzenia od ciśnienia gazu tzw. izotermę adsorpcji:

$$\Theta = \frac{bp}{1+bp} \tag{3}$$

Gdzie: $b = k/k'$, zwane jest współczynnikiem adsorpcji.

Adsorpcję wielowarstwową opisuje tzw. równanie wielomolekularnej adsorpcji Brunauera, Emmeta i Tellera, zwane **równaniem BET**. Gdy adsorpcji ulega gaz jednoskładnikowy klasyczne równanie BET ma postać:

$$\Theta_{BET} = \frac{a}{a_m} = \frac{C\frac{p}{p_o}}{\left(1-\frac{p}{p_o}\right)\left[1+(C-1)\frac{p}{p_o}\right]} \tag{4}$$

W równaniu tym a – ilość zaadsorbowanej substancji, a_m – ilość substancji przypadająca na teoretyczną monowarstwę, p/p_o to ciśnienie względne w stałej temperaturze w której odbywa się adsorpcja, $\boldsymbol{C}$ zaś stałą zależną wykładniczo od temperatury, określoną przez różnicę pomiędzy ciepłem adsorpcji w tej warstwie ΔH^o_{ads} i ciepłem (przyjęto, że skroplenia) w dalszych warstwach ΔH^o_{skr}:

$$c = e^{\frac{\Delta H^o_{ads} - \Delta H^o_{skr}}{RT}} \tag{5}$$

Izotermy BET mogą przybierać różny kształt w zależności od wielu czynników, między innymi od różnicy $\Delta H^o_{ads} - \Delta H^o_{skr}$.

Adsorpcja na granicy faz **ciało stałe - roztwór** jest procesem bardziej złożonym od adsorpcji gazów. Adsorpcji ulegają bowiem zarówno składniki roztworu, jak i cząsteczki rozpuszczalnika.

W stałej temperaturze wielkość i szybkość adsorpcji zależą od:
- ilości składników w roztworze,
- rodzaju, wielkości i struktury cząsteczek rozpuszczalnika,
- rodzaju i stanu powierzchni adsorbentu.

Silniej adsorbują się cząsteczki większe, oraz substancje, które słabiej rozpuszczają się w danym roztworze. Jeśli substancja adsorbowana ma charakterystyczne grupy funkcyjne, to może wykazywać duże powinowactwo w stosunku do określonej fazy stałej. Charakterystyczną cechą adsorpcji składników roztworu jest wzajemne szeregowanie się cząsteczek w warstwie adsorpcyjnej. Szybkość adsorpcji zależy również od szybkości dyfuzji cząsteczek w roztworze i w głębi kapilar ciała porowatego. Mieszanie lub wytrząsanie roztworu z adsorbentem przyspiesza proces.

Adsorpcję z roztworów opisuje dobrze, omówione wcześniej, równanie Langmuira, a w obszarze środkowych odcinków izotermy Langmuira, znane wcześniej empirycznie równanie, zwane **równaniem Freundlicha**. Równanie to początkowo stosowano do adsorpcji gazów na ciele stałym. Ma wtedy postać:

$$\frac{x}{m} = kp^{\frac{1}{n}} \qquad \text{lub} \qquad \frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}} \tag{6}$$

Gdzie:

- x - ilość moli substancji zaadsorbowanej,
- m - masa adsorbentu,
- p - ciśnienie substancji adsorbowanej w fazie gazowej w stanie równowagi procesu,
- c - stężenie molowe substancji adsorbowanej w roztworze w stanie równowagi procesu,
- k i n - stałe współczynniki, charakterystyczne dla danego adsorbentu i adsorbatu

Iloraz *x/m* jest miarą stężenia powierzchniowego substancji zaadsorbowanej, odniesioną do jednostki masy adsorbentu. Po zlogarytmowaniu równania otrzymuje się zależność prostoliniową:

$$\log\frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n}\log c \tag{7}$$

Adsorpcję składników roztworu na stałym adsorbencie można oznaczyć metodą statyczną i dynamiczną.

Metoda statyczna polega na określeniu różnicy stężeń składników w roztworach przed i po adsorpcji. W tym celu do określonej objętości roztworu wprowadza się znaną ilość adsorbentu i po wymieszaniu pozostawia w stałej temperaturze aż do chwili osiągnięcia równowagi procesu. Skład roztworu przed i po adsorpcji oznacza się odpowiednią metodą analityczną lub fizykochemiczną. Pomiary wykonuje się dla kilu różnych roztworów. Z różnicy stężeń przed i po adsorpcji oblicza się ilość substancji zaadsorbowanej. Następnie przedstawia się graficznie zależność stężenia powierzchniowego substancji adsorbowanej od jej stężenia w roztworze w stanie równowagi, wyznacza stałe współczynniki i określa równanie adsorpcji.

Metoda dynamiczna natomiast polega na przepuszczeniu roztworu wieloskładnikowego przez nieruchomą warstwę stałego adsorbentu. Składniki, które słabo adsorbują się szybko przenikają warstwy, mocniej zaś wiązane osadzają się na powierzchni adsorbentu i wysycają centra adsorpcyjne. Następuje podział mieszaniny wieloskładnikowej wzdłuż warstwy adsorbentu. Metoda ta jest podstawą procesów chromatografii adsorpcyjnej.

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie współczynników równania izotermy adsorpcji Freundlicha dla procesu adsorpcji barwnika z roztworu na węglu aktywnym.

APARATURA

Spektrofotometr SPECOL z przystawką podstawową i kuwetami (grubość 1 cm).
Wytrząsarka.
Wirówka.
Waga analityczna.
Suszarka.

SZKŁO

Buteleczki (20 cm^3) z nakrętkami - 6 szt.
Kolba miarowa poj. 100 cm^3 – 1 szt.
Kolba miarowa poj. 10 cm^3 – 5 szt.
Zlewka 200 cm^3 - 1 szt.
Zlewka 50 cm^3 - 1 szt.
Pipety szklane 10 cm^3 - 2 szt.,
5 cm^3 - 2 szt.
Łopatka metalowa.
Probówki do wirowania z korkami polietylenowymi – 8 szt.

ODCZYNNIKI

- Roztwór barwnika: zieleń bromokrezolowa $5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} w wodzie,
- Węgiel aktywny o powierzchni właściwej 400 m^2/g.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Wyznaczanie współczynników *k* oraz *n* w równaniu izotermy adsorpcji Freundlicha polega na pomiarze ilości zaadsorbowanego barwnika (*x*) oraz jego stężenia po adsorpcji (*c*), przy znanej masie adsorbentu (*m*).
W tym celu w 6 szklanych fiolkach umieszcza się naważki węgla aktywnego o ściśle określonej masie. Do fiolek nalewa się równą, znaną objętość roztworu barwnika o tym samym stężeniu. Układ adsorbent - roztwór barwnika wytrząsa się w celu przyspieszenia procesu adsorpcji. Po zakończonym procesie adsorpcji, za pomocą pomiaru absorbancji, wyznacza się stężenie barwnika (*c*), który nie uległ adsorpcji, a więc pozostał w roztworze. Znając wyjściowe stężenie barwnika oraz stężenie barwnika w roztworze po zakończeniu procesu adsorpcji wyznaczyć można ilość moli barwnika (*x*), która zaadsorbowana została przez naważkę (*m*) adsorbenta.

Wyznaczanie stężenia roztworu dokonuje się za pomocą pomiaru absorbancji spektrofotometrem SPECOL. W tym celu najpierw należy wyznaczyć zależność absorbancji od stężenia $A = f(c)$ i wykreślić krzywą wzorcową.

1. **Wyznaczanie krzywej wzorcowej**
   a. Przygotować roztwór podstawowy:

      Do kolbki miarowej o pojemności 100 cm^3 pobrać 5 cm^3 roztworu zieleni bromokrezolowej o stężeniu $5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

   b. Przygotować roztwory robocze:

Do kolejno oznaczonych kolbek miarowych odpipetować 10 cm^3, 8 cm^3, 4 cm^3, 2 cm^3 oraz 1 cm^3 roztworu podstawowego i uzupełnić wodą do 10 cm^3.

c. Wykonać pomiary absorbancji:

Zmierzyć absorbancję roztworów roboczych przy λ = 615 nm (dla zieleni bromokrezolowej)

d. Wykreślić krzywą wzorcową A = f (c_0) - zależność absorbancji od stężenia roztworów roboczych.

2. Wyznaczenie ilości zaadsorbowanego barwnika:

Do 6 umytych i wysuszonych buteleczek odważyć wskazane przez prowadzącego ilość węgla aktywnego. Do każdej kolbki wlać po 10 cm^3 roztworu podstawowego. Buteleczki zamknąć zakrętkami i wytrząsać ok. 10 minut na wytrząsarce. Po zakończeniu wytrząsania przelać do probówek polietylenowych, włożyć do wirówki i odwirować (liczbę obrotów i czas wirowania podaje prowadzący ćwiczenia). Po odwirowaniu pobrać pipetą ze strzykawką klarowny roztwór znad osadu do kuwety i zmierzyć jego absorbancję przy długości fali, dla której wykonana została krzywa wzorcowa. Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie roztworu barwnika po procesie adsorpcji.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Wykreślić krzywą wzorcową $A = f(c_o)$.
2. Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie roztworów po adsorpcji.
3. Wyniki zestawić w tabeli:
   Stężenie prób wyjściowych przed adsorpcją (c_o),
   Stężenie prób po adsorpcji (c),
   Stężenie substancji zaadsorbowanej $x = c_o - c$,
   Masę odważek m, x/m, log c, log x/m.
4. Wykonać wykresy funkcji $x/m = f(c)$ oraz w logarytmicznym układzie współrzędnych $\log(x/m) = f(\log c)$.
5. Wyznaczyć wartości współczynników n i k graficznie i metodą najmniejszych kwadratów. Sformułować równanie adsorpcji.

Wzór tabeli i opracowania wyników.

…….. *Wydział* ……. *Kierunek* *Studia stacjonarne/niestacjonarne*	…… *Imię i Nazwisko studenta*	……... *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …….. *Nr zespołu:* …….	……..…… *Nr ćwiczenia:*	……. *Nazwisko Prowadzącego:*

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Wstęp teoretyczny:
4. Pomiary:
5. Obliczenia:
6. Wykresy:
7. Wnioski:

template
wzór

…….. *Wydział* ……. *Kierunek* *Studia stacjonarne/niestacjonarne*	…… *Imię i Nazwisko studenta*	……... *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …….. *Nr zespołu:* …….	……..…… *Nr ćwiczenia:*	……. *Nazwisko Prowadzącego:*