ADSORPCJA

**Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest doświadczalne wyznaczenie izotermy adsorpcji kwasu octowego na węglu aktywnym oraz sprawdzenie stosowalności równań Freundlicha i Langmuira do opisu badanego procesu.

##### Wprowadzenie

Na powierzchni zetknięcia się dwóch faz zawsze występuje pewne pole niewysyconych sił przyciągających (sił niewysyconych wiązań chemicznych, sił Van der Waalsa itp.), które we wnętrzu fazy kompensują się. W wyniku oddziaływania tych sił substancje pozostające w fazie gazowej nad cieczą lub ciałem stałym oraz substancje rozpuszczone w roztworze mogą być selektywnie gromadzone w pobliżu granicy faz lub też odpychane z tej przestrzeni. W konsekwencji mogą występować różnice stężeń pomiędzy średnim składem ośrodka gazowego lub ciekłego, a składem warstw przyległych do granicy faz. Zjawisko to nazwano **adsorpcją**.

Jeśli na powierzchni granicznej występuje wzrost stężenia danej substancji - mówimy o adsorpcji dodatniej, jeśli natomiast stężenie substancji na granicy faz jest mniejsze od stężenia we wnętrzu fazy ciekłej lub gazowej - o adsorpcji ujemnej.

Adsorpcja jest zjawiskiem złożonym. Na jej przebieg wpływa przede wszystkim niejednorodność powierzchni adsorbentów (defekty punktowe, defekty jedno-, dwu- i trójwymiarowe). W zależności od geometrycznego ułożenia atomów na powierzchni ciała stałego oraz od rodzaju tych atomów, w różnych punktach powierzchni adsorbentu działają siły o różnej naturze i wartości. Na skutek tego na powierzchni istnieją miejsca różniące się wartościami energii wiązania danego adsorbentu z adsorbatem, a więc miejsca o różnej aktywności w procesie adsorpcji i o różnym cieple adsorpcji. Te miejsca aktywne nazwano centrami aktywnymi.

Ponadto cząsteczki zaadsorbowane wykazują resztkowe siły przyciągające, które mogą powodować adsorbowanie kolejnych cząsteczek i tworzenie się wielocząsteczkowych warstw zaadsorbowanej substancji.

W zależności od natury sił działających pomiędzy powierzchnią ciała adsorbującego (adsorbentu) a cząsteczkami ciała adsorbowanego (adsorbatu) rozróżniamy **adsorpcję fizyczną** i **chemiczną (chemisorpcję).** W przypadku adsorpcji fizycznej siły działające mają charakter słabych oddziaływań międzycząsteczkowych (siły Van der Waalsa), natomiast w przypadku chemisorpcji - znacznie silniejszych oddziaływań chemicznych.

Dla jednocząsteczkowej warstwy substancji zaadsorbowanej zależności ilości substancji zaadsorbowanej od parametrów opisujących układ (temperatura, ciśnienie lub stężenie substancji, rodzaj adsorbentu, adsorbatu itp.) są stosunkowo proste i łatwe do interpretacji. Dla adsorpcji wielowarstwowej zależności te mają jakościowo podobny charakter, jednak interpretacja wyników jest znacznie bardziej złożona.

W celu scharakteryzowania procesów adsorpcyjnych podaje się najczęściej **izobary i izotermy adsorpcji**.

Jednym z najprostszych jest, podane przez Freundlicha, empiryczne równanie izotermy adsorpcji:

 (1)

gdzie: *x* – liczba moli substancji zaadsorbowanej przez 1 gram adsorbentu, *p* i *c* – odpowiednio ciśnienie cząstkowe i stężenie roztworu w stanie równowagi adsorpcyjnej, *k* i *n* - parametry zależne od temperatury, charakterystyczne dla adsorbentu i adsorbatu. Dla adsorpcji gazów wartości współczynnika *n* są zwykle zawarte w granicach 0,2 - 0,9; a w przypadku adsorpcji z roztworu 0,2 - 0,5 i rosną ze wzrostem temperatury dążąc do jedności. Wartości współczynnika *k* zmieniają się znacznie w zależności od rodzaju adsorbentu i substancji adsorbowanej, zależą od temperatury oraz w dużym stopniu od wielkości i stanu powierzchni adsorbentu.

Izoterma Freundlicha jest zależnością o charakterze czysto empirycznym i ma ograniczony zakres stosowalności. Nie można jej stosować dla bardzo niskich (brak proporcjonalności), ani zbyt wysokich ciśnień, gdyż matematycznie opisana krzywa rośnie nieograniczenie, podczas gdy w rzeczywistości występuje zjawisko nasycenia.

Stosunkowo prosty model procesu adsorpcji został zaproponowany przez Langmuira. Opierając się na następujących założeniach:

1. powierzchnia adsorbentu zawiera ustaloną liczbę miejsc dla adsorbowanych cząsteczek (centra aktywne)
2. każde takie miejsce, może być obsadzone przez jedną cząsteczkę (może się wytworzyć tylko warstwa jednocząsteczkowa),
3. ciepło adsorpcji jest stałe, niezależne od stopnia pokrycia powierzchni
4. ustala się dynamiczna równowaga: adsorpcja – desorpcja.

otrzymał zależność znaną jako równanie izotermy Langmuira:

. (2)

gdzie *θ* - stopień pokrycia powierzchni (ułamek miejsc zajętych przez cząsteczki zaadsorbowane), *xo* – liczba moli substancji zaadsorbowanej przez jednostkową masę adsorbentu w stanie pełnego obsadzenia jego powierzchni warstwą jednocząsteczkową (wszystkie centra aktywne zajęte), *x* – liczba moli substancji zaadsorbowanej przez jednostkową masę adsorbentu z fazy gazowej o równowagowym ciśnieniu cząstkowym *p* lub stężeniu molowym *c*, *k* – stała zależna od temperatury.

##### Wykonanie ćwiczenia

1. W dziesięciu kolbkach o pojemności 500 ml sporządzamy roztwory kwasu octowego o różnym stężeniu (wg Tabeli 1).
2. Oznaczamy dokładne stężenie kwasu octowego w poszczególnych roztworach *c1* przez miareczkowanie ich roztworem 0,1M NaOH wobec fenoloftaleiny. Dla każdego roztworu miareczkowanie wykonujemy trzy razy, pobierając w tym celu pipetą objętości próbek wyszczególnione w Tabeli 2.
3. Do pomiarów adsorpcji pobieramy po 150 ml roztworu z poszczególnych kolbek i wprowadzamy do butelek z doszlifowanymi korkami. Po dodaniu po 4,5g węgla aktywnego do każdej kolbki, wstrząsamy je co najmniej przez 15 min. Następnie wszystkie roztwory przesączmy przez bibułę.
4. Z każdego przesączu pobieramy po 3 próbki w ilości wg Tabeli 2 i oznaczamy stężenie kwasu octowego po adsorpcji *c2*. Jeśli czas adsorpcji był wystarczająco długi do ustalenia się w danej temperaturze równowagi adsorpcyjnej pomiędzy roztworem a adsorbentem, to wyznaczone wartości c2 są równowagowymi stężeniami kwasu octowego. Otrzymane wyniki pomiarów i obliczeń należy zamieścić w Tabeli 2.

**Opracowanie wyników**

1. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślić izotermę adsorpcji kwasu octowego na węglu aktywnym, tzn. zależność ilości kwasu octowego zaadsorbowanego przez jednostkę masy adsorbentu *x* od stężenia roztworu po osiągnięciu stanu równowagi *c2*. Na wykresie należy nanieść punkty doświadczalne oraz wielkość niepewności pomiarowych.
2. Sprawdzić stosowalność równań Freundlicha i Langmuira do opisu badanego procesu adsorpcji kwasu octowego na węglu aktywnym.

W tym celu zlogarytmować równanie Freundlicha:

. (3)

i przedstawić wyniki doświadczalnie w układzie współrzędnych logx = f(logc2).

Metodą najmniejszych kwadratów obliczyć wartości współczynników *k* i *n* w równaniu (3) oraz ich średnie błędy kwadratowe.

Analogicznie, w celu sprawdzenia stosowalności równania Langmuira, przekształcić równanie izotermy Langmira do postaci :

, (4)

a następnie na podstawie danych doświadczalnych sporządzić wykres w układzie współrzędnych (c2/x)=f(c2) lub (1/x)=f(1/c2). Metodą najmniejszych kwadratów obliczyć wartości współczynników *k* oraz *xo* w równaniu (4) oraz ich średnie błędy kwadratowe.

3. Sporządzić wykres izotermy adsorpcji w układzie x=f(c2) w następujący sposób:

* punkty odpowiadające uzyskanym wynikom doświadczalnym, należy nanieść razem z obliczonymi wielkościami niepewności pomiarowych
* wykreślić linią ciągłą izotermę Freundlicha w oparciu o wyznaczone współczynniki
* wykreślić linią przerywaną izotermę Langmuira w oparciu o wyznaczone współczynniki.

4. Przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników.

# Zagadnienia do opracowania

1. Cechy charakterystyczne adsorpcji fizycznej i chemicznej.

2. Izobara i izotermy adsorpcji - wyprowadzenie równania izotermy Langmuira, izoterma Freundlicha, inne rodzaje izoterm (BET).

1. Energia aktywacji oraz ciepło procesu adsorpcji.
2. Praktyczne zastosowania procesów adsorpcji.

##### Literatura

1. Atkins P.W., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2001.
2. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1986.
3. Barrow G., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1978.
4. Brdička R, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 1970.
5. Bursa S., Chemia fizyczna, PWN 1976.



**Rys.1.** Izotermy adsorpcji Freundlicha i Langmuira

## Tabela 1. Sporządzanie roztworów do adsorpcji

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Nr kolbki | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Ilość  2M CH3COOH/  cm3 | 1,8 | 3,5 | 7,5 | 11 | 12 | 18 | 22,5 | 32 | 38,5 | 40 |
| Ilość wody destylowanej/  cm3 | 300 | 280 | 295 | 280 | 230 | 220 | 200 | 200 | 185 | 160 |
| Przybliżone stężenie  otrzymanego roztworu/  mol/dm3 | 0,012 | 0,025 | 0,050 | 0,75 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,275 | 0,35 | 0,40 |
| Objętość otrzymanego roztworu/ cm3 | 302 | 283 | 302 | 291 | 242 | 238 | 222 | 230 | 223,5 | 200 |

**Tabela 2**

| Nr  pomiaru | Nr  kolbki | Ilość roztworu  pobranego  do miare-czkowania  przed  adsorpcją/  cm3 | Ilość  0.1M NaOH  potrzebna  do zoboję-tnienia próbki  przed adsorpcją/  cm3 | Stężenie  roztworu  przed  adsorpcją  c1/  mol/dm3 | Ilość  roztworu  pobranego  do miare-czkowania  po  adsorpcji/  cm3 | Ilość cm3  0.1M NaOH  potrzebna  do zoboję-tnienia  próbki  po adsorpcji/  cm3 | Stężenie  roztworu  po  adsorpcji  c2/  mol/dm3 | Ilość  CH3COOH  zaadsorbo-wana  z objętości V roztworu  (150 cm3)  n=V(c1-c2)  mol | Ilość  CH3COOH  zaadsorbo-wana  przez 1g  adsorbenta  (m-masa adsorbentu)  x=n/m  mol/g | log c2 | logx | c2/x |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1.  2.  3. | I | 50 |  |  | 50 |  |  |  |  |  |  |  |
| 4.  5.  6. | II | 50 |  |  | 50 |  |  |  |  |  |  |  |
| 7.  8.  9. | III | 50 |  |  | 50 |  |  |  |  |  |  |  |
| 10.  11.  12. | IV | 25 |  |  | 25 |  |  |  |  |  |  |  |
| 13.  14.  15. | V | 20 |  |  | 20 |  |  |  |  |  |  |  |

**Tabela 2 cd.**

| Nr  pomiaru | Nr  kolbki | Ilość roztworu  pobranego  do miare-czkowania  przed  adsorpcją/  cm3 | Ilość  0.1M NaOH  potrzebna  do zoboję-tnienia próbki  przed adsorpcją/  cm3 | Stężenie  roztworu  przed  adsorpcją  c1/  mol/dm3 | Ilość  roztworu  pobranego  do miare-czkowania  po  adsorpcji/  cm3 | Ilość cm3  0.1M NaOH  potrzebna  do zoboję-tnienia  próbki  po adsorpcji/  cm3 | Stężenie  roztworu  po  adsorpcji  c2/  mol/dm3 | Ilość  CH3COOH  zaadsorbo-wana  z objętości V roztworu  (150cm3)  n=V(c1-c2)  mol | Ilość  CH3COOH  zaadsorbo-wana  przez 1g  adsorbenta  (m-masa adsorbentu)  x=n/m  mol/g | log c2 | logx | c2/x |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 16.  17.  18. | VI | 15 |  |  | 20 |  |  |  |  |  |  |  |
| 19.  20.  21. | VII | 15 |  |  | 20 |  |  |  |  |  |  |  |
| 22.  23.  24. | VIII | 10 |  |  | 10 |  |  |  |  |  |  |  |
| 25.  26.  27. | IX | 5 |  |  | 10 |  |  |  |  |  |  |  |
| 28.  29.  30. | X | 5 |  |  | 10 |  |  |  |  |  |  |  |