

WYZNACZANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ WĘGLA AKTYWNEGO ZA POMOCĄ ADSORPCJI KWASU OCTOWEGO

1. Wprowadzenie

Adsorpcja definiowana jest, jako zjawisko zagęszczania danej substancji na powierzchni ciała stałego bądź cieczy, natomiast absorpcja wiąże się z wchłanianiem danej substancji w całej objętości ciała stałego lub cieczy. Terminem wymiana jonowa określa się chemiczne procesy, na skutek których dany sorbent pochłania z roztworu wodnego jony, w wyniku czego do roztworu przechodzi równoważna ilość jonów pochodzących od sorbenta. Wymiana jonowa jest procesem stechiometrycznym i odwracalnym. Pojęcie sorpcja dotyczy zarówno adsorpcji, absorpcji jak i wymiany jonowej. Czynnikiem, który determinuje proces adsorpcji są siły oddziaływujące pomiędzy powierzchnią adsorbentu, a adsorbatem, dlatego też wyróżnia się adsorpcję fizyczną (fizysorpcję) oraz chemiczną (chemisorpcję). Zjawisko adsorpcji fizycznej związane jest z oddziaływaniami niespecyficznymi: typu van der Waalsa, wiązania wodorowe, a chemisorpcja z oddziaływaniami chemicznymi. Adsorpcja fizyczna dotyczy bardzo zróżnicowanych substancji i może występować na powierzchni wszystkich ciał stałych. Jej warstwa adsorpcyjna może być rzędu kilku średnic cząsteczek adsorbentu. Ogranicza ją przede wszystkim szybkość dyfuzji adsorbentu ku powierzchni i towarzyszy jej nieznaczny efekt egzoenergetyczny, dlatego ze wzrostem temperatury następuje proces desorpcji, co dowodzi, że adsorpcja fizyczna jest procesem odwracalnym. Chemisorpcja jest procesem specyficznym, egzoenergetycznym, o dużym cieple adsorpcji, który dotyczy wybranych adsorbentów i adsorbatów, pomiędzy którymi wytwarza się wiązanie chemiczne. W wyniku chemisorpcji na powierzchni adsorbentu tworzy się tylko mononuklearna warstwa.

Adsorpcja składników roztworu ciekłego na ciele stałym i adsorpcja gazu lub pary mają podobny charakter. Ilościowe różnice są związane z adsorpcją rozpuszczalnika, która zmniejsza ilość zaadsorbowanego składnika rozpuszczonego w roztworze. Adsorpcja substancji rozpuszczonej zależy od jej rozpuszczalności, im gorzej rozpuszcza się w danym rozpuszczalniku tym silniej adsorbuje. Ilość zaadsorbowanego rozpuszczalnika związana jest z jego zdolnością zwilżania adsorbentu, np. woda źle zwilża węgiel aktywny, dlatego z roztworu wodnego adsorbuje się głównie substancja rozpuszczona. Adsorpcja słabych elektrolitów (np. kwasu octowego, kwasu szczawiowego) ma podobny przebieg jak dla nieelektrolitów. Na adsorpcję mocnych elektrolitów znaczący wpływ ma oddziaływanie ładunków elektrycznych jonów. Na powierzchni ciała stałego adsorbują się jony tego samego znaku, ładując elektrycznie adsorbent, zakłócając przy tym zasadę elektroodporności. Samorzutne skompensowanie ładunku możliwe jest poprzez nagromadzenie jonów znaku przeciwnego (np. ujemnych) na warstwie

zaadsorbowanych jonów (tzn. dodatnich). Ten rodzaj adsorpcji nazywa się specyficzną. Drugim sposobem jest oddanie przez adsorbent do roztworu równoważnej ilości innych jonów tego samego znaku. Ten typ adsorpcji, zwanej wymienną, zachodzi na powszechnie stosowanych jonitach (kationitach i anionitach).

Procesy sorpcji zachodzące na granicy faz ciało stałe – ciecz opisują równania izotermy Freundlicha, Langmuira. Izotermy adsorpcji będące zależnością ilości zaadsorbowanej substancji od jej stężenia w roztworze, przy stałej temperaturze wykorzystuje się w analizie procesów sorpcyjnych, które ustają, gdy ustala się równowaga pomiędzy ilością adsorbatu, który pozostał w roztworze i jego ilością zaadsorbowaną.

Empiryczne równanie Freundlicha ma postać:

$$a = b \cdot c_e^{1/n},$$

gdzie:

a – ilość zaadsorbowanej substancji,

b, n – współczynniki wyznaczone empirycznie,

c – stężenie adsorbatu w stanie równowagi.

Langmuir zaproponował model dla adsorpcji, w wyniku której powstaje warstwa. Przyjął istnienie określonej liczby jednakowych centrów adsorpcji na powierzchni adsorbenta, które mogą adsorbować tylko po jednej cząsteczce, a warstwa mononuklearna tworzy się na skutek całkowitego obsadzenia tych centrów. Założył tworzenie się silnego oddziaływania adsorbatu z adsorbentem, uniemożliwiającego przemieszczanie zaadsorbowanych na powierzchni cząsteczek. Poniżej przedstawiono wzór umożliwiający wyznaczenie stopnia pokrycia powierzchni adsorbentu, który definiuje się jako ilość substancji zaadsorbowanej na próbce w danym momencie (a) do maksymalnej ilości adsorbatu, która może ulec sorpcji na badanym materiale (a_m):

$$\theta = \frac{a_e}{a_m},$$

Równanie izotermy adsorpcji Langmuira ma postać:

$$a_e = \frac{a_m K C_e}{1 + K C_e}$$

gdzie:

K – stała równowagowa,

C_e – stężenie równowagowe roztwór,

Znając wielkość a_m , czyli całkowitą ilość cząsteczek zaadsorbowanych w monowarstwie (tzw. pojemność monowarstwy) można łatwo wyznaczyć powierzchnię właściwą:

$$S = a_m \cdot \omega \cdot N_A,$$

gdzie:

N_A – liczba Avogadro,

ω – powierzchnia siadania cząsteczka, czyli powierzchnia jaką zajmuje jedna cząsteczka w monowarstwie.

2. Cel ćwiczenia:

- wyznaczenie izotermy adsorpcji kwasu octowego na węglu aktywnym,
- określenie parametrów izotermy Freundlicha,
- określenie parametrów izotermy Langmuira,
- wyznaczenie powierzchni właściwej adsorbenta.

3. Sprzęt i odczynniki:

- zlewka o pojemności 50 cm³
- parownicza
- 6 kolb miarowych pojemności 100 cm³
- 6 pojemników plastikowych z nakrętkami (pojemn. 100 cm³ do przeprowadzenia adsorpcji)
- 9 kolb stożkowe pojemności 250 cm³
- biureta z lejkiem
- pipeta jednomiarowa o pojemności 50 cm³
- pipety wielomiarowe o pojemności 2 cm³, 10 cm³, 20 cm³, 25 cm³,
- 6 lejków do sączenia
- pompka do pipet
- statyw
- łapy
- mufy
- tryskawka
- termometr
- suszarka
- bibuła
- węgiel aktywny
- 1 mol/dm³ CH₃COOH
- 1 mol/dm³ NaOH
- fenoloftaleina

4. Wykonanie eksperymentu

A. Przygotowanie węgla aktywnego do adsorpcji:

Odważyć na wadze technicznej około 10 g węgla, następnie umieścić w parownicy i suszyć w suszarce, w temperaturze około 100°C przez 20 minut.

B. Przygotowanie serii roztworów kwasu octowego:

Mając do dyspozycji wyjściowy wodny roztwór kwasu octowego o stężeniu 1 mol/dm³ należy sporządzić w kolbach miarowych o pojemności 100 cm³ sześć roztworów o stężeniach wybranych przez prowadzącego z poniższej tabeli numer 1:

0,5	0,45	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,12
0,1	0,09	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02	0,015	0,01

C. Adsorpcja kwasu octowego na węglu aktywnym:

Na wadze technicznej należy odważyć po około 1 g węgla aktywnego (masę należy zanotować) do 6 plastikowych pojemników. Następnie do każdego z pojemników należy dodać po 50 cm³ sporządzonych wcześniej roztworów (do każdego pojemnika dodajemy roztwór o jednym z sześciu stężeń). Przygotowane układy reakcyjne należy zamknąć i umieścić na wytrząsarce na 20 minut. Zanotować temperaturę w układach reakcyjnych.

D. Wyznaczanie miana wyjściowego roztworu kwasu octowego:

Do trzech elenmajerek o pojemności 250 cm³ należy pobrać pipetą po 20 cm³ wyjściowego wodnego roztworu kwasu octowego o stężeniu 1 mol/dm³ i miareczkować wodnym roztworem wodorotlenku sodu o podanym stężeniu wobec fenoloftaleiny. Obliczyć miano roztworu kwasu octowego i dokładne stężenie sporządzonych 6 roztworów tego kwasu.

E. Wyznaczanie miana roztworów kwasu octowego użytych do adsorpcji:

Należy odsączyć na sączku karbowanym węgiel aktywny z każdej z sześciu plastikowych pojemników. Do elenmajerki o pojemności 250 cm³ należy poprać pipetą 20 cm³ przesączu i miareczkować wodnym roztworem wodorotlenku sodu o podanym stężeniu wobec fenoloftaleiny. Miareczkowanie należy powtórzyć 2 razy dla każdego przesączu!

5. Opracowanie wyników

- Należy obliczyć procentowy ubytek (R [%]) kwasu octowego w każdym z przesączy w oparciu o wzór:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%, \text{ gdzie:}$$

C_0 – stężenie początkowe [mol/dm³],

C_e – stężenie równowagowe [mol/ dm³],

a następnie sporządzić wykres zależności procentowego ubytku kwasu octowego R od stężenia początkowego C_0 .

- Należy obliczyć ilość kwasu zaadsorbowanego a_e [mol/g] w danym roztworze na 1 gram adsorbenta w oparciu o wzór:

$$a_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \text{ gdzie:}$$

C_0 – stężenie początkowe [mol/ dm³],

C_e – stężenie równowagowe [mol/ dm³],

V – objętość roztworu [dm³],

m – masa adsorbenta [g],

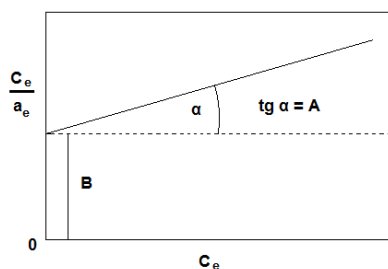
a następnie sporządzić wykres zależności a_e od C_e , który jest izotermą adsorpcji Langmuira w postaci:

$$a_e = \frac{a_m K C_e}{1 + K C_e}$$

Należy sporządzić wykres zależności $\frac{C_e}{a_e}$ od C_e . Metodą regresji liniowej należy dopasować prostą $y = Ax + B$. W oparciu o wyznaczone parametry A i B należy obliczyć pojemność monowarstwy a_m oraz stałą adsorpcji K korzystając z liniowej postaci izoterm adsorpcji Langmuira:

$$\frac{C_e}{a_e} = \frac{1}{a_m} C_e + \frac{1}{K a_m}$$

Parametry A i B można wyznaczyć także w oparciu o wykres zależności $\frac{C_e}{a_e}$ od C_e :



- Należy obliczyć stopień pokrycia adsorbenta ze wzoru:

$$\theta = \frac{a_e}{a_m},$$

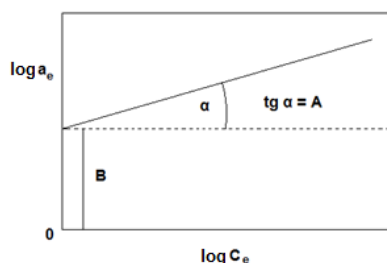
a następnie sporządzić wykres zależności θ od C_e w oparciu o zależność:

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e}$$

- Należy sporządzić wykres izoterm adsorpcji Freundlicha zależności $\log a_e$ od $\log C_e$. Metoda regresji liniowej należy dopasować prostą $y = Ax + B$. W oparciu o wyznaczone parametry A i B należy podać wartości $1/n$ oraz β korzystając z liniowej postaci izoterm adsorpcji Freundlicha:

$$\log a_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log \beta$$

Parametry A i B można wyznaczyć także w oparciu o wykres zależności $\log a_e$ od $\log C_e$:



- Należy przeanalizować jakość dopasowania obu modeli.
- Należy obliczyć powierzchnię właściwą adsorbenta S w oparciu o równanie:

$$S = a_m \cdot \omega \cdot N_A, \text{ gdzie:}$$

N_A – liczba Avogadro,

ω - powierzchnia siadania cząsteczki kwasu octowego równa 21 [Å²].

Tabela nr 1

Wyznaczanie stężenia roztworu wyjściowego kwasu octowego				
Nr	Objętość próbki [cm ³]	Objętość titranta [cm ³]	Stężenie titranta [mol/dm ³]	Stężenie kwasu octowego [mol/dm ³]
1				
2				
3				
4				
Średnie stężenie kwasu octowego [mol/dm ³]				

Tabela nr 2

Seria rozcieńczonych roztworów kwasu octowego			
Nr	Przewidywane stężenie kwasu octowego [mol/dm ³]	Objętość wyjściowego roztworu kwasu octowego [cm ³]	Rzeczywiste stężenie kwasu octowego [mol/dm ³]
1			
2			
3			
4			
5			
6			

Tabela nr 3

Oznaczanie stężenia kwasu octowego						
Nr	Objętość próbki roztworu kwasu octowego do analizy [cm ³]	Stężenie titranta [mol/dm ³]	Objętość titranta [cm ³]			Stężenie kwasu octowego C _e [mol/dm ³]
			1	2	średnia	
1						
2						
3						
4						
5						
6						

Tabela nr 4

Wyniki adsorpcji kwasu octowego							
Nr	C ₀ węglu aktywnego [mol/dm ³]	m Masa węgla [g]	V Objętość roztworu do adsorpcji [cm ³]	C _e [mol/dm ³]	R [%]	a _e [mol/g]	θ
1							
2							
3							
4							
5							

6							
---	--	--	--	--	--	--	--

Tabela nr 5

Podsumowanie					
Izoterma	Parametry				
	K	-----	R ²	a _m [mol/g]	S [m ² /g]
Langmuira		-----			
	β	n	R ²	-----	-----
Freundlicha				-----	-----

Sprawozdanie

- Przedyskutować otrzymane wyniki.

Literatura:

1. Z. Sorbak, „Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie”, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2000,
2. K. Pigoń, Z. Ruziewicz „Chemia fizyczna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007,
3. P. W. Atkins, „Chemia fizyczna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.