

ĆWICZENIE NR 8

ADSORPCJA

Cel ćwiczenia:

Wyznaczenie ilości substancji zaadsorbowanej na wybranym adsorbencie

Rodzaje adsorpcji

Adsorpcja jest to zjawisko gromadzenia się substancji (gazu, pary, składnika roztworu) na powierzchni ciała stałego. W praktyce często zachodzi ona jednocześnie z **absorpcją**, która polega na pochłanianiu danej substancji przez całą objętość ciała stałego. Oba zjawiska nazywa się **sorpcją**. Substancja adsorbująca nosi nazwę **adsorbentu**, a adsorbowana - **adsorbatu**.

W zależności od rodzaju sił powodujących proces rozróżnia się adsorpcję fizyczną i chemisorpcję.

Adsorpcja fizyczna zachodzi wskutek działania przyciągania międzycząsteczkowego (sił Van der Waalsa). Cząsteczki na powierzchni ciała stałego mają tylko częściowo wysyczone siły przyciągania międzycząsteczkowego. W rezultacie ciało stałe może gromadzić na swojej powierzchni cząsteczki adsorbentu. Oczywiście im większa powierzchnia, tym adsorbuje się na niej większa ilość substancji. Różnego rodzaju pęknięcia, pory, kanaliki itp. zwiększają znacznie powierzchnię adsorbentu. W adsorpcji nie uczestniczy jednak cała powierzchnia adsorbentu, lecz tylko pewne jej obszary, zwane **centrami aktywnymi**, w których działające siły są szczególnie duże. Centrami są różnego rodzaju zagłębienia, kanaliki itd, w których stosunkowo słabe siły międzycząsteczkowe nakładają się na siebie.

Struktura kanalikowa (np. w węglu aktywnym) sprzyja nie tylko rozwinięciu powierzchni, lecz także znacznemu wzrostowi powierzchniowej gęstości centrów aktywnych. Dla orientacji można dodać, że powierzchnia rzeczywista 1 g węgla wynosi 500 m². Innymi silnymi adsorbentami są ziemia krzemkowa i żel krzemionkowy.

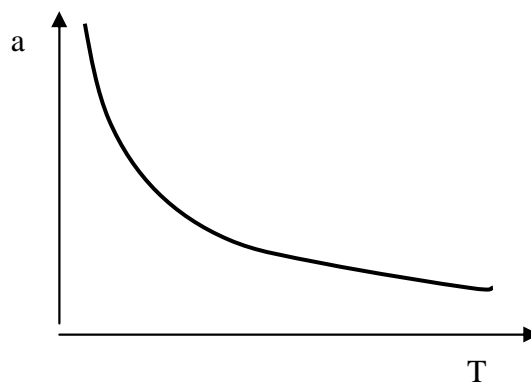
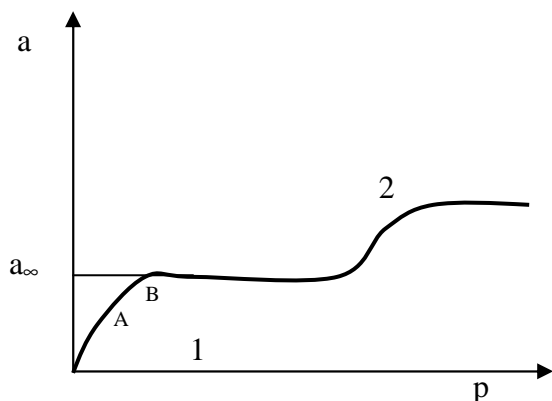
Jeżeli siły wiążące adsorbat na powierzchni adsorbentu mają naturę wiązania chemicznego (tzn. są realizowane z udziałem elektronów), mamy do czynienia z adsorpcją chemiczną (chemisorpcją). Centrami aktywnymi są różne wypukłości, krawędzie, naroża itd., gdzie znajdujące się atomy, cząsteczki lub jony nie mają w pełni wysyczonych wiązań. Chemisorpcja nie jest jednak reakcją chemiczną. Zaadsorbowana cząsteczka w zasadzie zachowuje swoją tożsamość. Ulega jedynie pewnym naprężeniom, co osłabia w niej wiązania i zwiększa jej reaktywność (obniża barierę energetyczną reakcji). Może to mieć związek z katalitycznym działaniem niektórych ciał stałych .

Charakterystyka adsorpcji fizycznej i chemicznej

Adsorpcja fizyczna	Chemisorpcja
Efekty cieplne	
Około 40 kJ/mol adsorbentu	Około 400 kJ/mol adsorbentu
Bariera energetyczna	
Niska- proces przebiega stosunkowo szybko nawet w niskich temperaturach	Wysoka - proces przebiega z obserwowalną szybkością w wyższych temperaturach
Liczba warstw adsorbentu	
Jedna lub kilka warstw	Tylko jedna warstwa
Rodzaj sił powodujących adsorpcję	
Przyciąganie międzycząsteczkowe	Zbliżone do wiązania chemicznego

2. Izoterma adsorpcji

Ilość zaadsorbowanego gazu lub pary jest tym większa, im wyższe są temperatury wrzenia i krytyczna adsorbentu. W stałej temperaturze ($T = \text{const}$) ilość substancji zaadsorbowanej a (np. w molach adsorbentu na 1 kg adsorbentu) zwiększa się w zależności od ciśnienia p (rys.1). Początkowo wielkość a wzrasta niemal liniowo, przybierając pod odpowiednio dużymi ciśnieniami stałą wartość a_∞ . Podwyższenie temperatury zmniejsza wielkość a (rys..2). Wzrasta bowiem energia cząsteczek adsorbentu, co utrudnia ich utrzymanie na powierzchni adsorbentu zarówno w przypadku adsorpcji fizycznej, jak i chemisorpcji.



Rys. 1. Izoterma adsorpcji gazów i par.

Rys. 2. Ilość adsorbentu w funkcji temperatury

1 - adsorpcja jednocząsteczkowa, 2 - adsorpcja kolejnych warstw

W zakresie ciśnień odpowiadających krzywoliniowej części A-B (rys.5.1) zależności $a = f(p)$ jest spełnione empiryczne równanie H.Freundlicha (1902)

$$a = Kp^n \quad (1)$$

gdzie K i n - stałe.

W szerszym przedziale ciśnień izotermę wyraża równanie *Langmuira* (1918)

$$a = a_\infty \frac{p}{B + p} \quad (2)$$

gdzie: a_∞ - maksymalna ilość adsorbentu odpowiadająca całkowitemu pokryciu powierzchni, B - stała.

Wzór (1) jest lepiej spełniany w przypadku adsorpcji fizycznej, a zależność (2) - dla chemisorpcji.

Powyższe zależności $a = f(p)$ są spełnione dla stosunkowo małych ciśnień, gdy adsorbat tworzy warstwę monomolekularną. Pod dużymi ciśnieniami para może ulegać ponownej adsorpcji, co przedstawia izoterma na rysunku 5.1. Na pierwszej warstwie, której cząsteczki mają częściowo niewysyczone siły międzycząsteczkowe, adsorbują się druga warstwa substancji, na niej trzecia itd.

Zagadnienie wielowarstwowej adsorpcji ujmuje teoria *BET* (*Brunauer, Emmett, Teller, 1938*). Według niej wielkość a wynosi

$$a = a_\infty \frac{K \left(\frac{p}{p_0} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_0} \right) \left[1 + (K - 1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (3)$$

gdzie: p_0 - ciśnienie pary nasyconej adsorbentu w temperaturze adsorpcji, K - stała.

3. Adsorpcja z roztworu

Adsorpcja składników roztworu ciekłego na ciele stałym i adsorpcja gazu lub pary zjawiskowo mają podobny charakter. Ilościowe różnice są spowodowane adsorpcją rozpuszczalnika, co zmniejsza ilość zaadsorbowanego składnika rozpuszczonego w roztworze. Izotermę adsorpcji wyraża równanie Freundlicha

$$a = Kc^n \quad (4)$$

lub w postaci logarytmicznej:

$$\lg a = \lg K + n \lg c \quad (5)$$

gdzie c - jest stężeniem roztworu po ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej (oznaczane dalej jako c_2 w odróżnieniu od stężenia początkowego c_1).

Substancja rozpuszczona tym silniej się adsorbuje, im gorzej rozpuszcza się w danym rozpuszczalniku. O ilości zaadsorbowanego rozpuszczalnika decyduje jego zdolność zwilżania adsorbenta, np. woda źle zwilża węgiel aktywny i dlatego z roztworu wodnego adsorbuje się głównie substancja rozpuszczona.

Adsorpcja słabych elektrolitów (CH_3COOH , $(\text{COOH})_2$) przebiega podobnie jak dla nieelektrolitów. W przypadku adsorpcji mocnych elektrolitów dużą rolę odgrywają zjawiska związane z oddziaływaniem ładunków elektrycznych jonów. Na powierzchni ciała stałego adsorbują się tylko jony tego samego znaku, ładując elektrycznie adsorbent, co zakłóca zasadę elektroodporności. Układ dąży więc do samorzutnego skompensowania tego ładunku. Może to osiągnąć dwoma sposobami. Jedną z możliwości jest 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).

4. Wskazówki do wykonania ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie ilości substancji zaadsorbowanej z roztworu w zależności od jego stężenia oraz wyznaczenie stałych K i n z równania Freundlicha.

1. Przygotować w kolbkach miarowych (100 cm^3) kilka roztworów kwasu octowego lub szczawiowego o stężeniach c_1 podanych przez prowadzącego zajęcia.
2. Odważyć do kolbek „erlenmajerek” węgiel aktywny w ilościach (g) podanych przez prowadzącego zajęcia (ważenie wykonać na wadze technicznej z dokładnością do $0,01 \text{ g}$)
3. Do „erlenmajerek” z odważonym węglem aktywnym wlać sporządzone roztwory o objętościach (V) podanych przez prowadzącego zajęcia.
4. Do „erlenmajerek” z węglem i badanym roztworem wstawić mieszadło elektryczne i mieszać każdą próbkę około 10 min.
5. Jeśli poleci prowadzący zajęcia, podczas mieszania próbek wykonać następujące oznaczenia:
 - a) stosując roztwór kwasu (np. HCl) o znanym stężeniu ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) wyznaczyć metodą miareczkowania stężenie (miano) wodnego roztworu zasady sodowej (zwykle bywa podane),
 - b) Posługując się zasadą sodową (przygotowaną wg pkt. a) wyznaczyć metodą miareczkowania stężenia (c_1) sporządzonych roztworów kwasu (vide pkt.1).
6. Po zakończeniu mieszania przesączyć zawartość „erlenmajerek” przez bibułę na lejek.
7. Pobrać z przesączu próbkę o określonej objętości V_k (podanej przez asystenta) i zmiareczkować ją zasadą sodową (o znanym mianie c_z) w celu wyznaczenia stężenia równowagowego kwasu (c_2).
8. Obliczyć ilość substancji zaadsorbowanej a (w molach) na 1 kg węgla:

$$a = \frac{(c_1 - c_2) \cdot V}{g} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] \quad (6)$$

(nawagę węgla g należy podać w kg a V w dm^3).

9. Wyniki miareczkowania i obliczeń zestawić w tabeli.
10. Na papierze milimetrowym podać wartości $\lg a$ w zależności od $\lg c_2$. Odrzucić ewentualnie wartości obarczone zbyt dużym błędem. Zgodnie z równaniem (5) zależność ta jest liniowa. Odczytać z wykresu wartości n i K .
11. Przyjmując $\lg a = Y$ i $\lg c_2 = X$, obliczyć metodą najmniejszych kwadratów wartości $a = n$ i $b = \lg K$, a następnie K (vide Skrypt pkt.2)
12. Sporządzić wykres $a = f(c)$ w oparciu o równanie Freundlicha z wykorzystaniem wyznaczonych stałych.

Tabela

Adsorbent.....

Adsorbat.....

c_z (miano zasady)=.....mol/dm³

L.p.	g [kg]	c_1 [mol/dm ³]	V_k [cm ³]	V_z [cm ³]	c_2 [mol/dm ³]	a [mol/kg]	$\lg a$
1							
2							
3							
4							
5							

n =.....

K =.....