

Ćwiczenie VIII:

ADSORPCJA - PROCES ZACHODZĄCY NA POWIERZCHNI CIAŁ SKONDENSOWANYCH

Opracowanie: Barbara Stypuła

Wprowadzenie

Celem ćwiczenia jest poznanie zjawiska adsorpcji i analizy ilościowej procesu.

Nagromadzenie się cząsteczek na powierzchni fazy skondensowanej (cieczy, ciała stałego) nazywamy **adsorpcją**. Substancję, która ulega adsorpcji nazywana jest **adsorbatem**, a substancja na której ten proces zachodzi – **adsorbentem** lub podłożem. Adsorbenty są to najczęściej ciała stałe o bardzo rozwiniętej powierzchni. Na powierzchnię czynną adsorbentu składają się również różne pory i kanaliki. Zależnie od stopnia rozdrobnienia adsorbentu zwiększa się jego powierzchnia właściwa. Powierzchnią właściwą nazywamy powierzchnię jednego grama ciała wyrażoną w $[\text{cm}^2]$ lub w $[\text{m}^2]$.

Do często stosowanych adsorbentów należą między innymi różne gatunki (specjalnie preparowanego węgla aktywnego). Powszechnie wiadomo, że węgiel aktywny pochłania niektóre gazy oraz usuwa niektóre substancje (zanieczyszczenia) rozpuszczone w wodzie.

Oprócz **adsorpcji**, polegającej na powierzchniowym zagęszczaniu adsorbatu, występuje zjawisko absorpcji, polegające na równomiernym pochłanianiu adsorbatu przez całą masę adsorbentu. Zjawisko adsorpcji i absorpcji nazwano ogólnie **sorpcją**.

Adsorpcja fizyczna (fizysorpcja)

Cząsteczki lub atomy mogą gromadzić się na powierzchni na dwa sposoby w procesie **adsorpcji fizycznej** lub **chemicznej**.

W procesie adsorpcji fizycznej pomiędzy adsorbatem i adsorbentem zachodzą oddziaływania van der Waalsa (w wyniku sił dyspersyjnych lub oddziaływań dipolowych). Siły van der Waalsa słabymi oddziaływaniami, ale o długim zasięgu. Energia uwalniana w trakcie adsorpcji fizycznej jest tego samego rzędu co entalpia kondensacji

Entalpię adsorpcji można wyznaczyć mierząc wzrost temperatury próbki o znanej pojemności cieplnej. Typowe jej wartości wynoszą od kilku do około 20kJ/mol. Ta niewielka zmiana entalpii zwykle nie wystarcza do zerwania wiązań. Zaadsorbowana fizycznie cząsteczka zachowuje więc swoją tożsamość, choć w wyniku oddziaływań z powierzchnią może ulegać deformacji (odkształceniom).

Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja)

W procesie adsorpcji chemicznej (chemisorpcji) cząsteczki lub atomy łączą się z powierzchnią tworząc wiązania chemiczne (najczęściej kowalencyjne}. Entalpia chemisorpcji jest o rząd wielkości wyższa od entalpii fizysorpcji i wynosi ok. 200 kJ/mol.

Zaadsorbowana cząsteczka na powierzchni może ulec rozpadowi w wyniku oddziaływania, niewysycanych walencyjnie, atomów powierzchniowych. Rozpad ten (fragmentacja) cząstek zaadsorbowanych jest jedną z przyczyn katalitycznego oddziaływania powierzchni ciał stałych w reakcjach chemicznych.

Chemisorpcja, z reguły jest procesem egzotermicznym. Od reguły tej istnieją wyjątki, jeśli adsorbat ulega dysocjacji, a powstałe fragmenty odznaczają się dużą ruchliwością na powierzchni, np. w przypadku adsorpcji cząsteczek wodoru na powierzchni szkła.

Adsorpcja może zachodzić na różnych granicach faz: ciecz – gaz, ciecz – ciecz, ciało stałe – ciecz lub ciało stałe – gaz.

Proces adsorpcji substancji rozpuszczonej na powierzchni swobodnej roztworu opisuje równanie Gibbsa.

Adsorpcję gazu na powierzchni ciał stałych opisuje teoria adsorpcji jednowarstwowej Langmuira i teoria adsorpcji wielowarstwowej BET (skrót od nazwisk autorów).

Adsorpcję na granicy ciało stałe roztwór opisywana jest za pomocą empirycznego równania Freundlicha.

Równanie adsorpcji powierzchniowej Gibbsa

Gibbs (1978) wyprowadził matematyczne równanie adsorpcji cząsteczek substancji rozpuszczonej (związków organicznych, alkoholi, kwasów tłuszczowych) na powierzchni cieczy. W opisie tym posługuje się pojęciem **nadmiaru powierzchniowego**, oznaczonym symbolem Γ , który wyraża różnicę między liczbą moli substancji nagromadzonej w fazie powierzchniowej o jednostkowej powierzchni, a ilością tejże substancji zawartej w równoważnej ilości fazy objętościowej.

Równanie to zazwyczaj przedstawiane jest w postaci:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a} \right)_{T,p}$$

gdzie: Γ – nadmiar powierzchniowy,

a – aktywność substancji rozpuszczonej w roztworze,

σ – napięcie powierzchniowe,

R – stała gazowa,

T – temperatura.

Nadmiar powierzchniowy może być dodatni i ujemny.

Równanie adsorpcji Gibbsa wiąże adsorpcję cząstek substancji rozpuszczonej na powierzchni rozpuszczalnika ze zmianą napięcia powierzchniowego. Gdy cząsteczki substancji rozpuszczonej gromadzą się na powierzchni swobodnej roztworu, powodują obniżenie napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika, tj., gdy:

$$\Gamma > 0, \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a} \right)_{T,p} < 0$$

natomiast cząsteczki substancji podwyższających napięcie powierzchniowe „uciekają” z powierzchni do wnętrza cieczy.

Izoterma adsorpcji Langmuira

Langmuir podał model adsorpcji prowadzącej do wytworzenia jednej monowarstwy. Model ten opiera się na następujących założeniach:

- powierzchnia stałych adsorbentów ma na swej powierzchni szczególnie aktywne miejsca zwane centrami aktywnymi, którymi mogą być określone ściany mikrokrystalitów, defekty sieciowe, lub w przypadku adsorbentów złożonych, granice faz,
- proces adsorpcji zachodzi na centrach aktywnych
- każde centrum może zaadsorbować tylko jedną cząstkę, czyli adsorbent pokrywa się warstwą monomolekularną
- cząsteczki zaadsorbowane na centrach adsorpcji nie oddziałują wzajemnie na siebie
- proces adsorpcji ma charakter dynamicznej równowagi pomiędzy adsorpcją i procesem odwrotnym do adsorpcji – **desorpcją**.

Stopień pokrycia powierzchni Θ lub inaczej, **ułamek zapelnienia powierzchni** określa wyrażenie:

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

gdzie: n - liczba moli substancji zaadsorbowanej przez daną masę adsorbentu (liczba zajętych centrów adsorpcyjnych),
 n_m - liczba moli przy której następuje zapelnienie wszystkich centrów adsorpcyjnych

Zgodnie z tą definicją: $0 < \Theta < 1$.

Szybkość adsorpcji jest proporcjonalna do ciśnienia gazu i do ułamka powierzchni nie obsadzonej:

$$r_{ads} = k (1 - \Theta) p$$

Szybkość desorpcji jest proporcjonalna do ułamka powierzchni pokrytej:

$$r_{\text{ads}} = k' \Theta$$

W stanie równowagi, szybkość adsorpcji i desorpcji są sobie równe.

$$k(1 - \Theta)p = k' \Theta$$

Po prostych przekształceniach otrzymujemy związek między stopniem pokrycia powierzchni, a ciśnieniem w postaci:

$$\Theta = \frac{bp}{(1 + bp)}$$

gdzie: $b = \frac{k'}{k}$ – współczynnik adsorpcji.

Uwzględniając definicję stopnia obsadzenia:

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

$$n = n_m \frac{bp}{(1 + bp)} \quad [\text{mol}]$$

lub, oznaczając przez: **a – liczbę moli substancji zaadsorbowanej przez jednostkową masę adsorbentu:**

$$a = \frac{n}{m}$$

i odpowiednio:

$$a_m = \frac{n}{m_m}$$

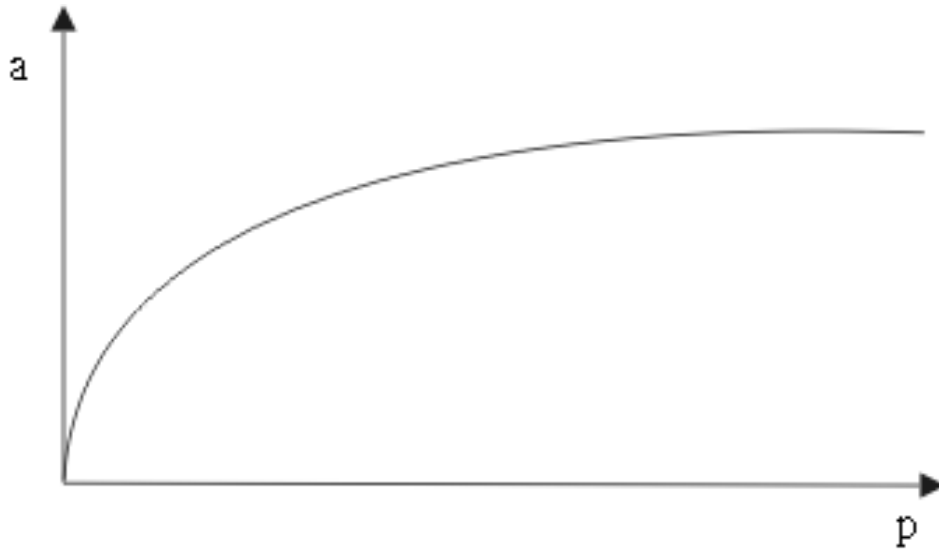
otrzymujemy:

$$a = a_m \frac{bp}{(1 + bp)} \quad [\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}]$$

Zależność powyższa nosi nazwę izotermy Langmuira. Przebieg tej zależności przedstawia rysunek 1. $a = f(p)$.

Stałe a_m i b w równaniu Langmuira można wyznaczyć w prosty sposób z danych doświadczalnych, przekształcając równanie do postaci:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m \cdot b} \cdot \frac{1}{p} + \frac{1}{a_m}$$



Rys.1. Izoterma Langmuira.

Kreśląc zależność $a_m = f(1/p)$, otrzymujemy linię prostą o nachyleniu $\frac{1}{a_m \cdot b}$, przecinającą oś rzędnych w punkcie $\frac{1}{a_m}$. Znając a_m , można obliczyć liczbę centrów aktywnych na powierzchni 1g lub 1kg adsorbentu.

Wpływ temperatury na ilość substancji zaadsorbowanej pod stałym ciśnieniem, tkwi w zależności b czyli $\left(\frac{k}{k'}\right)$ od temperatury.

Zależność ta jest taka jak stałej równowagi $K(T)$, a więc, jak $\exp\left(\frac{\mu^0 - \mu^{0'}}{RT}\right)$, gdzie μ^0 i $\mu^{0'}$ są odpowiednio standardowymi potencjałami chemicznymi substancji adsorbowanej w fazie gazowej i powierzchniowej.

Zatem:

$$\left(\frac{\partial \ln b}{\partial T}\right)_p = \frac{-\Delta H_{\text{des}}^0}{RT^2} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT^2}$$

lub:

$$b = B \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT}\right)$$

gdzie: B – jest pewna stałą,

ΔH_{ads}^0 – standardowym molowym ciepłem adsorpcji pod ustalonym ciśnieniem.

Wielkość ta jest zawsze ujemna (adsorpcja jest procesem egzotermicznym), toteż współczynnik adsorpcji zawsze maleje ze wzrostem temperatury.

Izoterma Langmuira, opisuje dobrze przypadki chemisorpcji, natomiast w przypadku adsorpcji fizycznej na ogół zawodzi. W przypadku adsorpcji fizycznej dochodzi do tworzenia się warstw wielomolekularnych. Dzieje się tak dlatego, że ten sam rodzaj sił, jakie odpowiedzialne są za adsorpcję fizyczną pierwszej warstwy adsorbentu, działa też pomiędzy nią a dalszymi, zbliżającymi się do powierzchni adsorbentu cząsteczkami.

Równanie opisujące ilość substancji zaadsorbowanej w takich warunkach przez jednostkową masę adsorbentu, jako funkcję ciśnienia gazu wyprowadzili S. Brunauer, H. Emmett, J. Teller. (1938r). Równanie to znane jest pod nazwą **BET**, od pierwszych liter nazwisk twórców. Równanie BET ma postać:

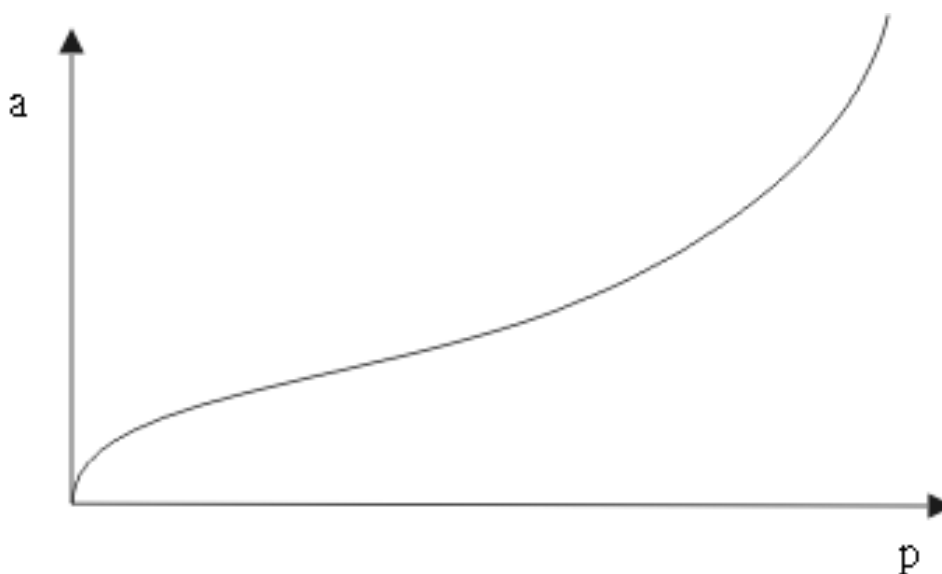
$$a = a_m \frac{C \frac{p}{p^0}}{(1+p) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p^0} \right]}$$

gdzie: a , a_m , p - mają znaczenie identyczne jak w równaniu Langmuira,

p^0 - jest prężnością pary nasyconej adsorbentu w temperaturze, w której odbywa się adsorpcja,

C - jest pewną funkcją temperatury, określoną przez różnicę pomiędzy ciepłem adsorpcji w pierwszej monomolekularnej warstwie i ciepłem skraplania.

Izotermę adsorpcji BET przedstawia rys.2.



Rys.2. Izoterma BET.

Jeżeli $C \gg 1$ i ciśnienie gazu zaadsorbowanego jest znacznie mniejsze od prężności pary nasyconej, równanie BET przechodzi w równanie Langmuira

Adsorpcja z roztworów

Adsorpcja na granicy faz ciało stał-roztwór ciekły, jest procesem bardziej złożonym od adsorpcji gazów. Wielkość adsorpcji zależy tutaj od oddziaływania pomiędzy adsorbentem, a każdym ze składników roztworu. Teoria dla tego układu nie jest opracowana do końca. Najczęściej stan równowagi adsorpcyjnej opisywany jest przez empiryczne równanie Freundlicha:

$$a = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

gdzie: a - liczba moli substancji zaadsorbowanej przez 1g adsorbentu,

c - stężenie molowe roztworu w stanie równowagi adsorpcyjnej,

k, n - wielkości stałe (zależne od temperatury, rodzaju adsorbentu i rodzaju substancji adsorbowanej), $n < 1$.

Często stosuje się postać równania, określającą masę substancji zaadsorbowanej i ułamkową wartość wykładnika potęgowego:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

gdzie: x - oznacza masę substancji zaadsorbowanej z roztworu przez m gramów adsorbentu,

k, c, n - pozostałe oznaczenia jak wyżej

Weryfikacja wyników doświadczalnych

Logarytmiczna postać równań izotermy adsorpcji Freundlicha, pozwala w prosty sposób sprawdzić czy wyniki doświadczalne spełniają to równanie.

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

Jeżeli wykres $\log \frac{x}{m} = f(\log c)$ ma przebieg prostoliniowy, proces adsorpcji przebiega według równania Freundlicha. Parametry tej prostej pozwalają wyznaczyć stałą k i n w tym równaniu.

Izoterma adsorpcji Langmuira w przypadku adsorpcji z roztworu na ciele stałym ma postać:

$$\frac{x}{m} = \frac{\left(\frac{x}{m}\right)_{\infty} \cdot kc}{1 + kc}$$

gdzie: k - stała,

$\left(\frac{x}{m}\right)_{\infty}$ - graniczna ilość substancji, jaka może być zaadsorbowana przez 1gram adsorbentu (przy założeniu, że tworzy się monomolekularna warstwa adsorpcyjna).

W celu sprawdzenia, czy wyniki doświadczalne spełniają izotermę Langmuira, przedstawia się je w postaci liniowej:

$$\frac{c}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{k \left(\frac{x}{m}\right)_{\infty}} + \frac{c}{\left(\frac{x}{m}\right)_{\infty}}$$

Jeżeli wykres $\frac{c}{\frac{x}{m}} = f(c)$ ma przebieg prostoliniowy, parametry tej prostej pozwalają obliczyć

stałe k i $\frac{x}{m}$ w równaniu Langmuira.

Część doświadczalna

Odczynniki:

0,1M KOH, roztwory CH₃COOH: 0,5M; 0,25M; 0,1M; 0,05M; węgiel aktywny, alkoholowy roztwór fenoloftaleiny.

Aparatura: szkło laboratoryjne, biureta, waga

Wykonanie ćwiczenia

1. Oznaczyć dokładną zawartość kwasu w roztworach CH₃COOH przez miareczkowanie 0,1M KOH wobec fenoloftaleiny, biorąc do miareczkowania próbki po: 4 cm³ r-ru około 0,5M; 8 cm³ r-ru ok. 0,25M; 10 cm³ r-ru ok. 0,1M.
2. Do butelek z korkiem odważyć po 2g węgla aktywnego, wlać po 50cm³ roztworów CH₃COOH i wytrząsać przez ok. 10min.

3. Roztwory przesączyć przez sączi z bibuły filtracyjnej. Z każdego przesącza pobrać taką samą próbkę, jak do miareczkowania początkowego i oznaczyć zawartość kwasu octowego przez miareczkowanie wobec fenoloftaleiny.
4. Wyniki pomiarów zestawić w tabeli 1.

Opracowanie wyników

1. Na podstawie wyników miareczkowania obliczyć stężenie kwasu octowego w przygotowanych roztworach (próbkach) wyjściowych i po adsorpcji. Obliczenia zapisać na odwrocie sprawozdania.
2. Obliczyć masy kwasu CH_3COOH , zawartych w powyższych roztworach.
3. Obliczyć (dla każdego roztworu) masę CH_3COOH , która uległa adsorpcji ($m_1 - m_2$) oraz adsorpcję właściwą $\frac{x}{m} = \frac{m_1 - m_2}{m_w}$, gdzie m_w – masa węgla aktywnego .
4. Wyniki obliczeń przedstawić w Tabeli 2.
5. Narysować wykresy zależności: $\log \frac{x}{m} = f(c)$ oraz $\frac{c}{\frac{x}{m}} = f(c)$.
6. Na podstawie otrzymanych wykresów, ustalić czy adsorpcję kwasu octowego na węglu aktywnym opisuje izoterma adsorpcji Langmuira czy Freundlicha. Odpowiedź umieścić we wnioskach na formularzu sprawozdania.

Najważniejsze zagadnienia (pytania)

1. Zjawisko adsorpcji (pojęcia podstawowe).
2. Adsorpcja na powierzchni roztworu – równanie Gibbsa.
3. Adsorpcja gazu na powierzchni ciała stałego – izotermy Langmuira i BET.
4. Adsorpcja cieczy na powierzchni ciała stałego – izoterma Freundlicha

Literatura

P.W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 2001,
K. Pigoń, Z Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980

Wykonano w ramach pracy własnej nr 10.10.170.24580,

Sprawozdanie przygotować wg załączonego wzoru

ADSORPCJA - PROCES ZACHODZĄCY NA POWIERZCHNI CIAŁ SKONDENSOWANYCH

Nazwisko:	Wydział:	Data:
Imię:	Grupa:	Podpis prowadzącego:
	Zespół:	

Tabela 1. Wyniki miareczkowania

Roztwór	Miareczkowanie początkowe		Miareczkowanie końcowe	
	V_{NaOH} [cm ³]	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ [mol/dm ³]	V_{NaOH} [cm ³]	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ [mol/dm ³]
ok. 0,5M				
ok. 0,25M				
ok. 0,1M				

Tabela 2. Zestawienie wyników obliczeń.

Nr roztworu	m_1 [g]	m_2 [g]	$m_1 - m_2$ [g]	$\frac{x}{m}$	$\log \frac{x}{m}$	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ po adsorpcji [mol/cm ³]	$\log c$	$\frac{c}{\left(\frac{x}{m}\right)}$
1								
2								
3								

Wnioski: