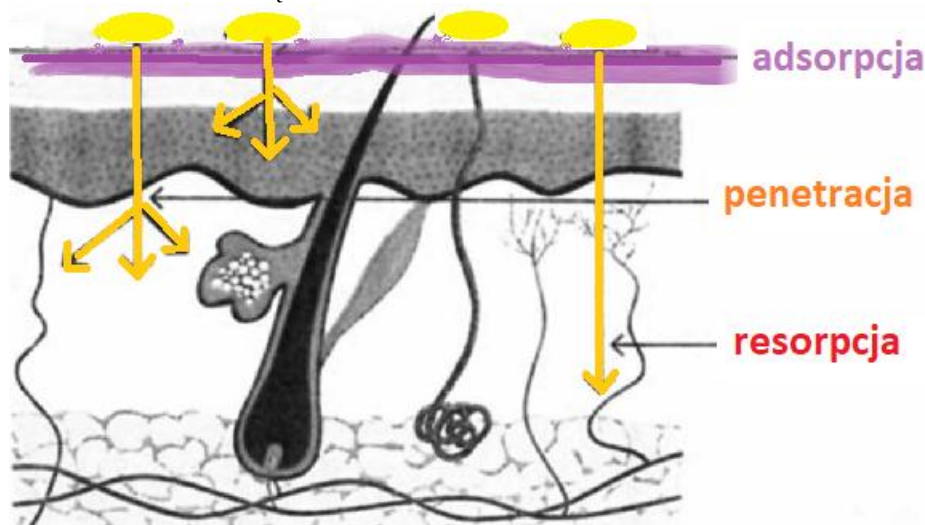


Ćwiczenie 17. Adsorpcja kwasu octowego na węglu aktywowanym - badanie selektywności adsorpcji.

Zjawiska powierzchniowe

Granica faz między gazem i ciałem stałym, cieczą i gazem oraz cieczą i ciałem stałym jest miejscem, w których zachodzi wiele procesów prowadzących do wysycenia powierzchni granicznej znajdujących się w jej pobliżu cząsteczkami substancji. Procesy te często określa się mianem sorpcji powierzchniowej lub adsorpcji.

Każdy proces nakładania (aplikowania) kosmetyku na skórę wymaga od kosmetologa wiedzy na temat oddziaływania nanoszonej fazy (stałej lub płynnej) na powierzchnię skóry. Aby substancje czynne zawarte w kosmetyku mogły spełnić swoje funkcje muszą przeniknąć przez skórę w trzech etapach (ryc.). Na początku gromadzą się na powierzchni skóry, gdzie ulegają adsorpcji w warstwie rogowej naskórka, następnie penetrują tkanki na etapie śródskórnym i finalnie docierają do tkanek położonych głębiej, gdzie ulegają resorpcji do komórek docelowych lub naczyń włosowatych. W przypadku preparatów kosmetycznych wskazane jest aby oddziaływały one z komórkami na wszystkich trzech etapach, natomiast w przypadku preparatów leczniczych wskazane jest aby jak najwięcej substancji aktywnych dotarło do układu krążenia.



Adsorpcja

Adsorpcja to zjawisko polegające na gromadzeniu się substancji rozpuszczonych w cieczy lub obecnych w fazie gazowej na powierzchni ciała stałego lub cieczy. Przyczyną adsorpcji jest specyficzny stan cząsteczek znajdujących się na powierzchni. We wnętrzu fazy stałej siły międzycząsteczkowego przyciągania są całkowicie wysyczone, podczas gdy na powierzchni wysycenie ich jest tylko częściowe. Dla zmniejszenia energii układu powierzchnia ciała stałego absorbuje z otoczenia cząsteczki par i gazów.

Od adsorpcji zachodzącej na powierzchni, odróżnić należy zjawisko absorpcji, polegające na wchłanianiu jakiejś substancji przez całą objętość cieczy lub ciała stałego. Pary benzenu ulegają adsorpcji na węglu aktywnym (mikrokryształiczna odmiana węgla o bardzo rozwiniętej powierzchni i ziarnach 0,1 - 4 mm) podczas gdy CO₂ przepuszczany przez roztwór NaOH ulega absorpcji w tym roztworze. W sytuacji kiedy trudno określić, z którym z dwu wymienionych zjawisk mamy do czynienia mówimy krótko o sorpcji.

W zależności od sił jakie działają pomiędzy powierzchnią ciała adsorbującego (adsorbentu), a cząsteczkami ciała adsorbowanego (adsorbatu), wyróżniamy adsorpcję fizyczną oraz adsorpcję chemiczną (chemisorpcję). W przypadku **adsorpcji fizycznej** mamy do czynienia z oddziaływaniami mającymi charakter sił międzycząsteczkowych bądź elektrostatycznych (jak np. siły van der Waalsa, oddziaływania typu jon-dipol, dipol-dipol, dipol-dipol indukowany). W przypadku **adsorpcji chemicznej** siły działające pomiędzy powierzchnią adsorbentu, a cząsteczkami adsorbatu mają charakter wiązań chemicznych. Często taki charakter wykazuje adsorpcja gazów i cieczy na stałych adsorbentach. Cząsteczki zaadsorbowane tworzą wtedy z stałym podłożem pewnego rodzaju związek chemiczny lub kompleks powierzchniowy.

Proces chemisorpcji odgrywa szczególnie istotną rolę w reakcjach katalitycznych, w których rolę katalizatora spełnia powierzchnia określonego ciała stałego. Ten rodzaj katalizy nosi nazwę katalizy kontaktowej. Jest to szczególny przypadek katalizy wielofazowej (heterogenicznej)- katalizator stanowi odrębną fazę w stosunku do reagentów. Kataliza kontaktowa znajduje szerokie zastosowanie przemysłowe. Adsorpcją chemiczną tłumaczy się np. reakcje uwodornienia na niektórych metalach (Pt, Pd, Cu, Ni). Na powierzchni metalu tworzą się w tym procesie związki o charakterze zbliżonym do wodorków. Wiązania adsorpcyjne osłabia wiązanie pomiędzy atomami wodoru tak, że w pewnych przypadkach może dojść do jego zerwania. Prowadzi to do wzrostu aktywności chemicznej zaadsorbowanego gazu. Inne zastosowania katalizy kontaktowej to np. synteza amoniaku lub trójtlenku siarki, czy też katalityczna przeróbka węglowodorów niskooktanowych i trudno lotnych w wysokooktanową benzynę.

Wielkością, która opisuje zdolność danego rodzaju powierzchni do adsorpcji określonego związku jest ciepło adsorpcji H_{ads} . Wielkość ta jest zawsze ujemna, co oznacza że adsorpcja jest procesem egzotermicznym. Także zmiana entropii ma wartości ujemne. Energia wydzielona przy adsorpcji fizycznej jest niewielka - rzędu kilku-kilkunastu kJ/mol. Ciepło chemisorpcji jest znacznie większe i porównywalne z efektem cieplnym przeciętnej reakcji chemicznej, tzn. rzędu kilkuset kJ/mol. Świadczy to o powstawaniu wiązań chemicznych w czasie adsorpcji.

Kinetyka i szybkość adsorpcji zależą od jej rodzaju. Adsorpcja fizyczna jest zwykle procesem szybkim (kilka do kilkunastu sekund), natomiast chemisorpcja przebiega wolniej

i niekiedy wymaga wstępnego nakładu energii, tzw. energii aktywacji. Mówimy wówczas o adsorpcji aktywowanej.

Spośród wielu różnic pomiędzy omawianymi rodzajami adsorpcji należy zwrócić uwagę na fakt, że adsorpcja fizyczna ma na ogół charakter wielowarstwowy. Po całkowitym pokryciu powierzchni adsorbenta pojedynczą warstwą, siły międzycząsteczkowe są nadal czynne i mogą, zwłaszcza w przypadku cząsteczek biegunowych lub polaryzowanych, prowadzić do adsorpcji wielowarstwowej. Np. para wodna tworzy na powierzchni metali lub szkła warstwy o grubości kilkudziesięciu cząsteczek. W przypadku adsorpcji chemicznej mamy do czynienia z adsorpcją jednowarstwową warstwą adsorbentu. Nawet wzrost ciśnienia gazu (bądź stężenia roztworu) nie powoduje zwiększenia ilości zaadsorbowanej substancji.

Ilość gazu zaadsorbowanego przez adsorbent zależy nie tylko od natury adsorbenta i adsorbentu ale także od wartości temperatury (T) i ciśnienia (p) gazu. Na ogół obserwuje się zmniejszenie adsorpcji fizycznej na skutek wzrostu temperatury (reguła przekory), natomiast w przypadku adsorpcji chemicznej w miarę wzrostu temperatury zwiększa się wielkość adsorpcji (dostarczamy energii aktywacji).

Badanie procesu adsorpcji polega najczęściej na wyznaczeniu zależności między ilością gazu zaadsorbowanego przez daną masę adsorbenta, a ciśnieniem gazu. Pomiar taki wykonuje się zwykle w stałej temperaturze, a wyniki przedstawia się graficznie w postaci izotermy adsorpcji obrazującej zależność:

$$x/m = f(p) \quad (3) \quad \text{przy } T = \text{const.}$$

gdzie: x - liczba moli substancji zaadsorbowanej,
 m - masa adsorbenta,
 p - ciśnienie.

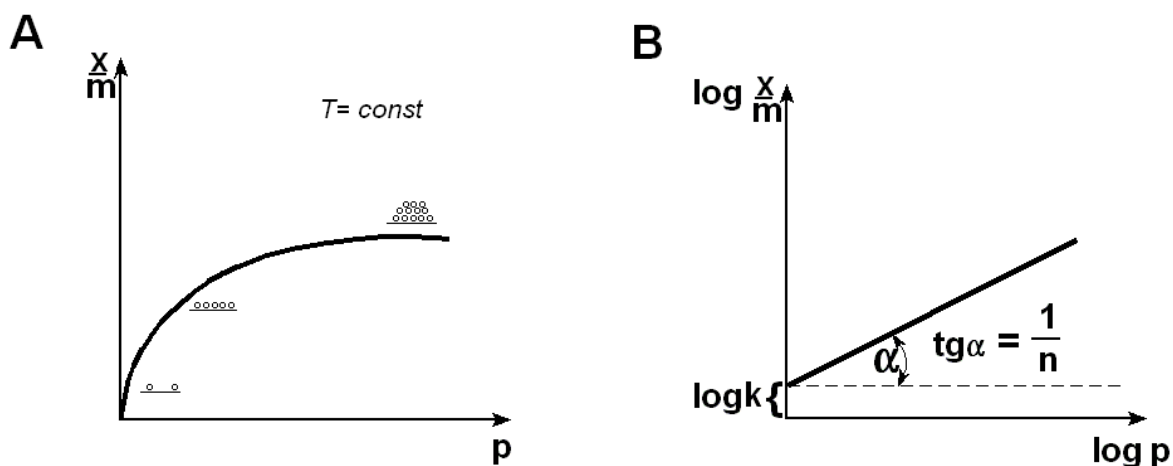
Krzywa ilustrująca jak w danej temperaturze zmienia się ilość cząsteczek zaadsorbowanej substancji w zależności od ciśnienia gazu (lub stężenia w przypadku adsorpcji z roztworu) nosi nazwę *izotermy adsorpcji*. Kształt otrzymanej krzywej w różnych przypadkach bywa różny i zależy od rodzaju adsorbowanego gazu, rodzaju adsorbenta oraz temperatury. Istnieje szereg izoterm, teoretycznie uzasadnionych, które bardziej wnikliwie opisują procesy adsorpcji. Jedną z pierwszych takich prób podjął Freundlich (1907 r.) podając empirycznie równanie izotermy adsorpcji (rys. 1a) dość dobrze opisujące adsorpcję gazów, stosowane także w przypadku adsorpcji z roztworów:

$$y = \frac{x}{m} = k p^{1/n} \quad (4)$$

gdzie k i n oznaczają stałe charakterystyczne dla danego adsorbenta i adsorbowanego gazu. Równanie to po zlogarytmowaniu:

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log p \quad (5)$$

można przedstawić graficznie w postaci linii prostej (ryc. 1b), co pozwala wyznaczyć wartość stałych. Współczynnik kierunkowy prostej równy jest tangensowi kąta, jaki tworzy ta prosta z dodatnim kierunkiem osi odciętych, pomnożonemu przez odpowiedni współczynnik równy stosunkowi modułów skal funkcyjnych (modułem skali funkcyjnej nazywamy długość odcinka odpowiadającego jednej jednostce zmiennej, np. 1 cm/jedną jednostkę zmiennej itp.) Izotermę Freundlicha spełniają układy, w których zachodzi adsorpcja głównie typu fizycznego.



Ryc. 1. Izoterma adsorpcji Freundlicha (A). Wyznaczanie stałych współczynników z zlogarytmowanego równania Freundlicha (B).

Dobrym przykładem izotermi wykorzystywanej do opisu zjawiska chemisorpcji może być równanie **Langmuira** (1916 r.), wyprowadzone przy założeniu, że pole sił, którymi powierzchnia ciała stałego oddziałuje na cząsteczki gazu lub pary jest krótkozasięgowe, wskutek czego adsorbent może zostać pokryty tylko jednocząsteczkową warstwą adsorbentu. Równowaga adsorpcyjna ma charakter dynamiczny, tzn. w jednostce czasu tyle samo cząsteczek adsorbentu opuszcza powierzchnię (desorpcja), ile jednocześnie zostaje zaadsorbowane. Szybkość desorpcji (v_1) jest proporcjonalna do części powierzchni już pokrytej (θ):

$$v_1 = k_1 \cdot \theta \quad (6)$$

Szybkość adsorpcji jest proporcjonalna zarówno do ciśnienia gazu p , jak i do ułamka powierzchni jeszcze nie zajętej ($1 - \theta$)

$$v_2 = k_2 \cdot p \cdot (1 - \theta) \quad (7)$$

W stanie równowagi $v_1 = v_2$, więc:

$$k_1 \cdot \theta = k_2 \cdot p \cdot (1 - \theta) \quad (8)$$

$$(k_1 + k_2 p) \theta = k_2 p$$

$$\theta = \frac{k_2 p}{k_1 + k_2 p} \quad (9)$$

Podstawiając za k_2/k_1 wartość a uzyskamy:

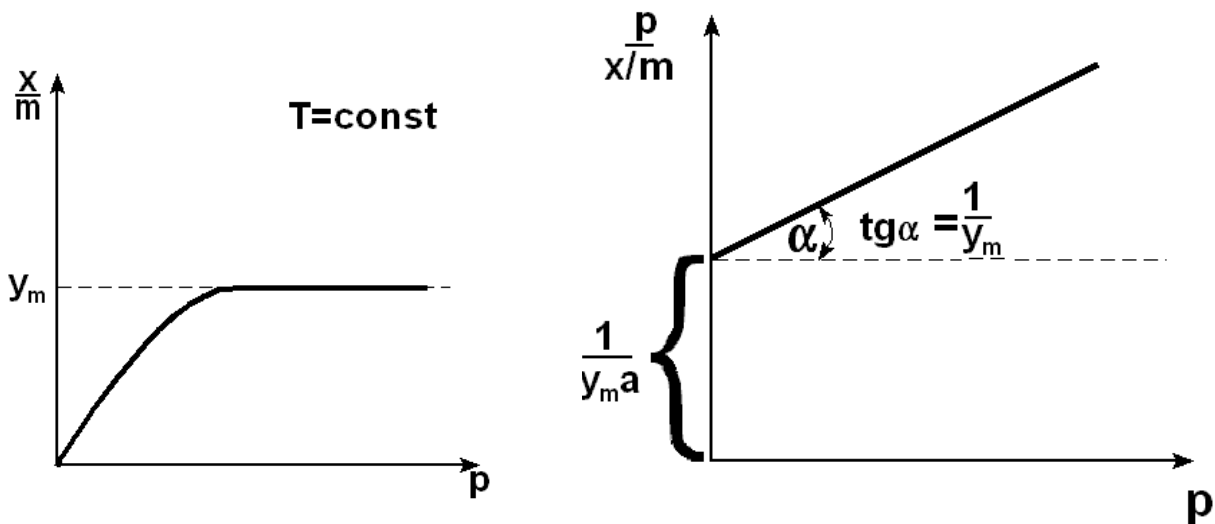
$$\theta = \frac{ap}{1+ap} \quad (10)$$

Jeżeli przez y_m oznaczamy masę gazu zaadsorbowaną przez gram adsorbenta w warunkach gdy cała powierzchnia adsorbenta pokryje się warstwą jednocząsteczkową, to $\theta = y/y_m$. Wówczas równanie przyjmie postać:

$$y = \frac{x}{m} = \frac{y_m ap}{1+ap} \quad (11)$$

Jest to równanie izotermi Langmuira (ryc. 2a). Podobnie, jak w przypadku izotermi Freundlicha można sprawdzić je do równania prostej po przekształceniu (odwrócenie i obustronne pomnożenie przez p). Stałe y_m i a wyznaczamy graficznie (ryc. 2b)

$$\frac{p}{y} = \frac{1}{y_m a} + \frac{p}{y_m} \quad (12)$$



Ryc. 2. Izoterma adsorpcji Langmuira (po lewej - A). Graficzne wyznaczanie stałych (po prawej - B).

W układach rzeczywistych, gdzie pierwsza warstwa adsorpcyjna może być podłożem dla dalszej adsorpcji (np. fizycznej) wymagane są inne modele. Najczęściej spotykaną izotermą opisującą adsorpcje wielowarstwową jest **izoterma BET**, wyprowadzona przez Stephena Brunauera, Paula Emmeta i Edwarda Tellera (1938 r.).

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]}$$

gdzie:

a - całkowita objętość zaadsorbowanego gazu pod ciśnieniem p ;

p_0 - prężność pary nasyconej adsorbentu;

a_m - pojemność monowarstwy (objętość zaadsorbowanego gazu dla monowarstwy);

C - stała równowagi adsorpcji.

Równanie BET można zapisać w postaci liniowej $y = b + a \cdot x$.

gdzie:

$$y = p/a(p_0-p),$$

$$b = 1/a_m C,$$

$$a = (C-1)/(a_m C).$$

$$\frac{(p/p_0)}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \left(\frac{C-1}{a_m C}\right) \frac{p}{p_0}$$

Stałe a_m i C mogą być wyznaczone doświadczalnie. Gdy $C \gg 1$ i $p \ll p_0$, równanie adsorpcji BET przechodzi w postać izoterm adsorpcji Langmuira. Równanie BET wykazuje charakter liniowy w dość wąskim zakresie ciśnień względnych p/p_0 (0,05 – 0,3). Pomimo tego liniowa forma równania BET jest powszechnie stosowana do wyznaczania powierzchni właściwej wielu adsorbentów w badaniach procesu adsorpcji.

Adsorpcja z roztworu

Jeden gram adsorbenta może zaadsorbować do 100 milimoli z fazy gazowej, natomiast zaledwie do 10 milimoli z fazy ciekłej. Adsorpcja składników roztworu na powierzchni ciała stałego jest złożonym procesem. Składniki roztworu niejednokrotnie konkurują ze sobą o miejsce w fazie powierzchniowej. Dodatkowo adsorpcji ulega także rozpuszczalnik. Powoduje to zmniejszenie adsorpcji innych substancji obecnych w roztworze.

W stałej temperaturze wielkość i szybkość adsorpcji zależą od ilości składników w roztworze, od rodzaju, wielkości i struktury cząsteczek, od rodzaju rozpuszczalnika oraz od rodzaju i stanu powierzchni adsorbenta. Np. silniej adsorbowane są cząsteczki większe oraz substancje, które słabiej rozpuszczają się w danym roztworze. Obecność charakterystycznych grup funkcyjnych w cząsteczkach adsorbentu może wiązać się z dużym powinowactwem do określonej fazy stałej. Należy też pamiętać o tym, że poszczególne cząsteczki adsorbowane z roztworu mogą się wzajemnie rugować (usuwać) z warstwy adsorpcyjnej. Ogólnie szybkość adsorpcji z roztworu jest mniejsza niż szybkość adsorpcji gazów i wybitnie wzrasta na skutek mieszania lub wytrząsania. Ilościowo proces adsorpcji z roztworu opisuje dość dobrze izoterma Freundlicha w postaci:

$$\frac{X}{m} = k c^{1/n} \quad (13)$$

gdzie c - stężenie molowe substancji adsorbowanej w roztworze, w stanie równowagi procesu, tzn. po adsorpcji.

Adsorpcję składników z roztworu na stałym adsorbencie można określać metodą dynamiczną lub statyczną. W metodzie dynamicznej przepuszcza się roztwór wieloskładnikowy 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 więc podział mieszaniny wieloskładnikowej wzdłuż warstwy adsorbentu. Ta metoda stanowi podstawę procesów chromatografii adsorpcyjnej. Natomiast 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. Dla poprawnego wyznaczenia adsorpcji pomiary wykonuje się z kilkoma roztworami (o różnych stężeniach), stosując takie same objętości roztworu i jednakowe masy adsorbentu. Z różnicy stężeń przed i po adsorpcji oblicza się ilość substancji zaadsorbowanej. Następnie graficznie przedstawia się zależność stężenia powierzchniowego substancji adsorbowanej od jej stężenia w roztworze w stanie równowagi.

Zjawiska adsorpcji znalazły szerokie zastosowanie w analizie chemicznej, np. do rozdzielania różnych substancji wieloma metodami chromatografii: kolumnowej, gazowej, cienkowarstwowej i innymi. Przy wykorzystaniu tego zjawiska możliwe są wszelkie procesy oczyszczania, rozdzielania czy wyodrębniania substancji z roztworów. Proces adsorpcji wykorzystywany jest także przez człowieka w życiu codziennym, np. w procesie uzdatniania wody, oczyszczania powietrza i w medycynie (oznaczanie alkaloidów, antybiotyków, kwasowości soku żołądkowego; nośniki leków o przedłużonym działaniu). Również procesy z użyciem katalizatora są oparte na zjawisku adsorpcji.

Wykonanie ćwiczenia:

W ośmiu kolbkach miarowych o pojemności 100 cm^3 przyrządzić roztwory o składzie podanym w tabeli 1. W tym samym czasie przygotować 8 naważek po 2 g rozdrobnionego węgla aktywnego i przenieść je do kolbek stożkowych o pojemności 250 cm^3 .

Po sporządzeniu wszystkich roztworów przenieść je do kolb zawierających węgiel aktywny i wytrząsać przez 15 minut na wytrząsarce. Kolby powinny być zamknięte korkami. Obciążać wytrząsarkę równomiernie (ustawić kolby symetrycznie). Następnie otworzyć kolby i pozostawić roztwory z węglem w temperaturze pokojowej na ok. 15 min, aby proces adsorpcji osiągnął stan równowagi (w przypadku zamkniętych kolb wymagane jest odczekanie ok. 30 minut, aby został osiągnięty stan równowagi).

Podczas oczekiwania oznaczyć dokładnie miano kwasu octowego, który był użyty do przyrządzenia badanych roztworów. W tym celu należy zmiareczkować 2 cm^3 tego kwasu

w obecności 3-5 kropeł wskaźnika (fenoloftaleiny). Próby miareczkować 0,1 M roztworem NaOH do trwale utrzymującego się, lekko różowego zabarwienia. Wyliczyć dokładne stężenie kwasu octowego, i na tej podstawie obliczyć stężenie wyjściowe (C_0) w każdej z kolb (1-5).

Tabela 1. Skład roztworów przed adsorpcją

Nr kolby	1	1a	2	2a	3	3a	4	4a
Liczba cm ³ 1M CH ₃ COOH	50	50	25	25	10	10	5	5
Liczba cm ³ acetonu	-	5	-	5	-	5	-	5
Liczba cm ³ wody*	50	45	75	70	90	85	95	90

Roztwory po adsorbpcji sączyć do wysokich probówek przez zwykłe sączki bibułowe. Do dalszej analizy wymagane będzie 5-10 ml roztworu, więc nie jest wymagane sączenia całości. Z każdego przesączonego roztworu pobierać próbki (do kolbek stożkowych na 100 cm³) do miareczkowania w celu oznaczenia stężenia kwasu octowego. Z roztworów 1, 1a, 2, 2a pobrać próbki o pojemności 5 cm³, a z pozostałych roztworów po 10 cm³. Próbki miareczkować 0,1 M roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny do lekko różowego zabarwienia. Wyniki wpisać do tabeli 2. Na ich podstawie wyliczyć stężenie kwasu po adsorbpcji (C_r).

Tabela 2. Wyniki miareczkowania

Nr kolby (próbki)	1	1a	2	2a	3	3a	4	4a
Ilość cm ³ próby pobranej do miareczkowania	5	5	5	5	10	10	10	10
Ilość cm ³ zużytego NaOH								

$$C_1V_1 = C_2V_2 \text{ - do wyliczenia stężenia, gdzie } V_1 \text{ to objętość użytego kwasu, a } V_2 \text{ objętość zasady; } C_2 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$$

* uzupełniamy kolby miarowe wodą do uzyskania wymaganej objętości/kreski na kolbie – w tym przypadku 100 ml.

Opracowanie wyników

Na podstawie wyniku miareczkowania próbki zawierającej wyjściowy kwas octowy obliczyć stężenie początkowe (C_0) kwasu octowego w roztworach przed adsorpcją i stężenie (C_r) kwasu w roztworach po adsorpcji.

Stężenie początkowe wyliczamy na podstawie ustalonego stężenia kwasu, a następnie korzystając z zależności $C_1V_1 = C_2V_2$ wyliczyć stężenie początkowe we wszystkich próbkach. Stężenie początkowe w próbkach 1 i 1a będzie identyczne, podobnie jak w próbkach 2 i 2a, itd.

Z różnicy stężeń roztworów przed (C_0) i po adsorpcji (C_r) obliczyć liczbę moli kwasu octowego (x), która została zaadsorbowana przez 1 g węgla, czyli obliczyć wartość ilorazu x/m i wyrazić w $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Na podstawie wyników uzyskanych w dziesięciu (ośmiu) badanych roztworach wykonać wykres funkcji $x/m = f(C_r)$. Otrzymuje się dwie krzywe. Na jednej krzywej układają się wyniki uzyskane w roztworach 1, 2, 3, 4, 5, a na drugiej krzywej wyniki z kolb 1a, 2a, 3a, 4a, 5a. Należy porównać położenie izoterm adsorpcji kwasu octowego na węglu w roztworach wodnych i wodno-acetonowych, wyciągając odpowiednie wnioski.

Tabela 3. Wyniki obliczeń

C_0 [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]										
C_r [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]										
x [mol]										
x/m [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]										

W podsumowaniu odpowiedzieć na pytanie: w jaki sposób aceton wpływa na adsorpcję kwasu octowego przez węgiel aktywny?