

Ćwiczenie nr IV

WYZNACZANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ WĘGLA AKTYWNEGO

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie powierzchni właściwej węgla aktywnego metodą badania adsorpcji kwasu octowego na węglu aktywnym.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Pojęcie adsorpcji (adsorpcja fizyczna, adsorpcja chemiczna).
2. Równowaga adsorpcyjna.
3. Teorie adsorpcji:
 - a) równanie Henry'ego,
 - b) równanie izotermy adsorpcji Freundlicha,
 - c) teoria i równanie izotermy adsorpcji Langmuira,
 - d) teoria potencjałowa adsorpcji,
 - e) teoria wielowarstwowa adsorpcji Brunauera, Emmeta i Tellerera (BET).
4. Adsorbenty i ich podział.
5. Najważniejsze parametry charakteryzujące adsorbenty:
 - a) średni promień porów,
 - b) powierzchnia właściwa,
 - c) całkowita objętość porów.
6. Metody pomiaru powierzchni właściwej ciał stałych:
 - a) metoda adsorpcji oparta na równaniu izotermy adsorpcji Langmuira.
 - b) metody adsorpcyjne wykorzystujące równanie BET.

Literatura obowiązuja:

1. J. Ościk, „*Adsorpcja*”, PWN Warszawa, 1979, str. 57–81.
2. R. Brdicka, „*Podstawy chemii fizycznej*”, PWN Warszawa, 1970, 579–590.
3. L. Hołysz, W. Stefaniak, „*Wyznaczanie powierzchni właściwej żelu krzemionkowego*”, teoria do ćwiczenia nr III, str. 36–52.
4. J. Bronsztejn, K. A. Siemiendajew, „*Matematyka – poradnik encyklopedyczny*”, PWN Warszawa, 1968, str. 812–814.

III. Część teoretyczna

III. 1. Adsorpcja na granicy faz ciało stałe-gaz i ciało stałe-ciecz

Zjawisko występujące na granicy dwóch faz, a polegające na powstawaniu różnic pomiędzy przeciętnym składem wnętrza faz a składem warstw przylegających do powierzchni rozdziału nazywamy **adsorpcją**. Substancja ulegająca adsorpcji (**adsorbat**) najczęściej znajduje się praktycznie tylko w jednej z faz objętościowych (fazie gazowej lub ciekłej) i dlatego proces adsorpcji opisuje się tylko jako podział danej substancji pomiędzy jedną fazę objętościową i fazę powierzchniową. Adsorpcja zachodzi prawie zawsze w przypadku zetknięcia się gazów lub cieczy z fazą stałą (**adsorbentem**).

W zależności od rodzaju sił utrzymujących cząsteczki zaadsorbowane na powierzchni ciała stałego rozróżniamy:

- **adsorpcję fizyczną** uwarunkowaną siłami oddziaływań międzycząsteczkowych (van der Waalsa),
- **adsorpcję chemiczną** – chemisorpcję, adsorpcję specyficzną, zachodzącą pod wpływem sił chemicznych.

Adsorpcję fizyczną charakteryzuje przede wszystkim niewielkie ciepło procesu adsorpcji, odwracalność i w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury, tworzenie się warstw adsorpcyjnych o grubości odpowiadającej kilku średnicom cząsteczek adsorbatu.

Adsorpcję chemiczną cechuje natomiast duże ciepło adsorpcji, tego samego rzędu co ciepło reakcji chemicznej, bardzo trudne usunięcie warstw adsorpcyjnych, będących z reguły jednocząsteczkowymi.

III. 2. Równowaga adsorpcyjna

W procesie adsorpcji dochodzi po pewnym czasie do ustalenia się równowagi, zależnej od warunków zewnętrznych. **Równowagę adsorpcyjną** można opisać za pomocą funkcji:

$$f(a, p, T) = 0 \text{ lub } f(a, c, T) = 0 \quad (1)$$

w przypadku zetknięcia się gazu z powierzchnią adsorbentu i dla adsorpcji z roztworu, gdzie a oznacza ilość substancji zaadsorbowanej na jednostkę masy adsorbentu, p – prężność równowagową gazu w fazie objętościowej, c – stężenie równowagowe substancji adsorbowanej w fazie objętościowej i T – temperaturę bezwzględną.

Podczas badania równowag adsorpcyjnych jeden z parametrów utrzymuje się niezmienny i wówczas, w zależności od tego, którą zmienną pozostawia się na stałym poziomie otrzymuje się odpowiednio:

- **izotermę adsorpcji** ($T = \text{const}$):

$$a = f(p)_T \quad (2)$$

- **izobarę adsorpcji** ($p = \text{const}$):

$$a = f(T)_p \quad (3)$$

- **izosterę adsorpcji** ($a = \text{const}$):

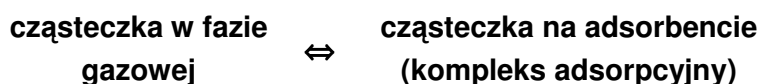
$$a = f(T)_a \quad (4)$$

W przypadku adsorpcji na granicy faz ciecz-ciało stałe przy $c = \text{const}$ na określenie zależności, odpowiadającej izobarze adsorpcji, nie wprowadzono specjalnego terminu. Najczęściej stosowaną zależnością w badaniu równowag adsorpcyjnych jest **izoterma adsorpcji**, gdyż stanowi ona najwygodniejszą formę przedstawiania danych doświadczalnych, a także jest w największym stopniu opracowana teoretycznie.

III. 3. Adsorpcja na jednorodnej powierzchni adsorbentu

III. 3.1. Równanie Henry'ego

W przypadku adsorpcji gazu równowagę adsorpcyjną można przedstawić następująco:



Przy małym ciśnieniu gazu wielkość jego adsorpcji a (na 1 g adsorbentu) lub a^s (na jednostkę powierzchni adsorbentu – stężenie powierzchniowe substancji zaadsorbowanej) jest proporcjonalna do stężenia lub ciśnienia w fazie objętościowej:

$$a = K_{a,p} p \quad (5)$$

lub

$$a^s = K_{a^s,p} p \quad (6)$$

gdzie: K jest wielkością stałą w danej temperaturze. Są to zależności analogiczne do równania Henry'ego opisującego rozpuszczalność gazów w cieczach i przedstawiają najprostsze równanie izotermy adsorpcji zwane **równaniem Henry'ego dla izotermy adsorpcji**. Często zamiast całkowitej zaadsorbowanej ilości substancji a często

wygodniej jest stosować wielkość θ , wyrażającą **stopień pokrycia powierzchni adsorbentu**:

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{a^s}{a_m^s} \quad (7)$$

gdzie: a_m i a_m^s oznaczają wielkości odpowiadające całkowitemu pokryciu powierzchni jednocząsteczkową warstwą adsorbentu.

Równanie Henry'ego dla izotermy adsorpcji można zapisać wprowadzając pojęcie stopnia pokrycia:

$$\theta = \frac{K_{a,p}}{a_m} p = \frac{K_{a^s,p}}{a_m^s} p \quad (8)$$

Tak więc pokrycie powierzchni w obszarze Henry'ego jest proporcjonalne do ciśnienia substancji w fazie gazowej.

III. 3.2. Równanie izotermy adsorpcji Freundlicha

W 1895 r. Boedeker podał po raz pierwszy empiryczne równanie izotermy adsorpcji w postaci:

$$a = k p^{1/n} \quad (9)$$

gdzie: k i n są stałymi. Równanie to zwane jest równaniem **izotermy adsorpcji Freundlicha**, gdyż Freundlich przypisał temu równaniu wielkie znaczenie i rozpowszechnił jego stosowanie. Aby wyznaczyć wartości współczynników k i n , charakterystycznych dla danej izotermy adsorpcji, należy zlogarytmować równanie (9):

$$\log a = \frac{1}{n} \log c + \log k \quad (10)$$

W równaniu (10) $\log a$ jest liniową funkcją $\log c$, dlatego wartość n można wyznaczyć z kąta nachylenia prostej do osi odciętych, $\log k$ stanowi natomiast rzędną początkową prostej.

III. 3.3. Równanie izotermy adsorpcji Langmuira

Inne równanie izotermy adsorpcji wyprowadził teoretycznie Langmuir w 1916 r. Równanie to szczególnie dobrze opisuje adsorpcję chemiczną, w przypadku której substancja zaadsorbowana tworzy na powierzchni fazy stałej warstwą jednocząsteczkową oraz w przypadku adsorpcji z roztworów stosunkowo dużych cząstek takich jak barwniki. Izoterma adsorpcji Langmuira jest podstawowym równaniem adsorpcji, które można uważać za równanie wyjściowe dla szeregu bardziej szczegółowych opracowań.

Dla jej wyprowadzenia Langmuir założył, że na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba **miejsc aktywnych**. Na każdym z tych miejsc może zaadsorbować się **tylko jedna cząsteczka adsorbentu**. Zgodnie z tym założeniem, na granicy faz powinna utworzyć się **jednocząsteczkowa (monomolekularna) warstwa adsorpcyjna**. Siły wiążące adsorbat z adsorbentem mogą być natury fizycznej lub chemicznej, jednak na tyle silne, aby cząsteczki nie mogły przemieszczać się po powierzchni – **adsorpcja zlokalizowana**. Gdy p , $T = \text{const}$, ustala się równowaga adsorpcyjna:

cząsteczka adsorbowana w fazie objętościowej + **wolne miejsca na powierzchni adsorbentu** = **zlokalizowany kompleks adsorpcyjny**

Równanie na stałą równowagi powyższego procesu można zapisać:

$$K = \frac{a^s}{p a_o^s} = \frac{\theta}{p \theta_o} \quad (11)$$

gdzie: a_o^s – stężenie powierzchniowe wolnych miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu, $\theta_o = a_o^s / a_m^s$ – stopień pokrycia powierzchni adsorbentu wolnymi miejscami aktywnymi.

Ponieważ:

$$a^s + a_o^s = a_m^s \text{ lub } \theta + \theta_o = 1 \quad (12)$$

zależność (11) można przedstawić w następującej postaci:

$$K = \frac{a^s}{p (a_m^s - a^s)} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (13)$$

a po przekształceniu:

$$\theta = \frac{K p}{1 + K p} \quad (14)$$

lub

$$a^s = \frac{a_m^s K p}{1 + K p} \quad (15)$$

oraz

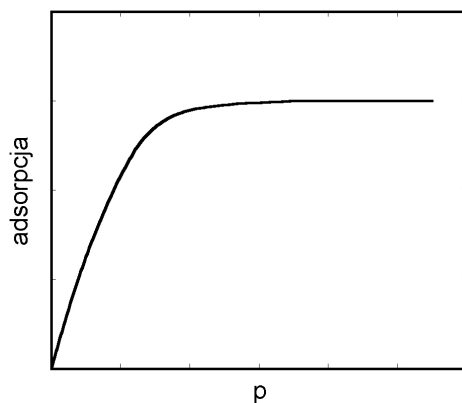
$$a = \frac{a_m K p}{1 + K p} \quad (16)$$

Wyrażenia (14–16) przedstawiają różne postacie **równania izotermi adsorpcji Langmuira**.

W obszarze małych ciśnień w fazie gazowej, gdy $K_p \ll 1$, równanie Langmuira przechodzi w równanie Henry'ego, które jest najprostszym równaniem izotermi ad-

sorpcji. W tym przypadku adsorpcja jest proporcjonalna do p . Jeżeli natomiast $K_p \gg 1$, adsorpcja osiąga stałą wartość i następuje tzw. wysycenie powierzchni adsorbentu.

Wykres izotermy adsorpcji Langmuira przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Izoterma adsorpcji Langmuira.

Równanie izotermy adsorpcji Langmuira np. równanie (16) można przedstawić w postaci równania prostej:

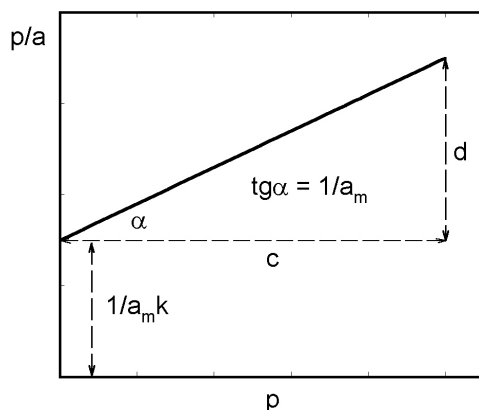
$$a = \frac{a_m K p}{1 + K p} \quad (17)$$

$$a (1 + K p) = a_m K p \quad (18)$$

$$1 + K p = \frac{a_m K p}{a} \quad (19)$$

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m} p + \frac{1}{a_m K} \quad (20)$$

Na Rys. 2. przedstawiono **liniową postać równania izotermy adsorpcji Langmuira**, umożliwiającą wyznaczenie stałych a_m i K .



Rys. 2. Wyznaczenie stałych równania izotermy adsorpcji Langmuira.

Wielkość a_m oznacza ilość adsorbentu (mol/g) pokrywającego powierzchnię adsorbentu warstwą monomolekularną i nazywana jest **pojemnością monowarstwy**. Wielkość ta pozwala obliczyć powierzchnię właściwą adsorbentu S , jeżeli znana jest powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę w monowarstwie, czyli ω_m :

$$S = a_m N \omega_m \quad (21)$$

gdzie N jest liczbą Avogadro.

III. 3.4. Potencjałowa teoria adsorpcji

Podstawowym założeniem teorii Langmuira jest przyjęcie monomekularnego charakteru adsorpcji. Równocześnie Euckea i Polanyi opracowali teorię polimolekularnej warstwy adsorpcyjnej, zwaną też **teorią potencjałową**. Polanyi założył, że przy powierzchni adsorbentu znajduje się pole sił, zwane **połem potencjału adsorpcyjnego**. Siły adsorpcyjne działają na odległościach znacznie przewyższających wymiary pojedynczej cząsteczki i nie są ekranowane przez pierwszą warstwę adsorpcyjną. W wyniku tego powstaje polimolekularna warstwa adsorpcyjna mająca charakter dyfuzyjny, której gęstość zmienia się w zależności od odległości od powierzchni. Podstawowymi pojęciami teorii potencjałowej są dwie funkcje: **potencjał adsorpcyjny ε** i **objętość warstwy adsorpcyjnej V^s** .

Potencjał adsorpcyjny oznacza zmianę molowej swobodnej energii związaną ze zmianą ciśnienia pary p_0 (prężność pary nad czystą fazą ciekłą) do ciśnienia równowagowego p , przy danym wypełnieniu warstwy powierzchniowej:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (22)$$

W obszarze powierzchniowym można przeprowadzić powierzchnie ekwipotencjalne o tej samej wielkości potencjału adsorpcyjnego. W miarę oddalania się od powierzchni wartość potencjału adsorpcyjnego maleje, wzrasta natomiast objętość V^s warstwy powierzchniowej. Przyjmując bardzo proste założenie, że gaz wskutek adsorpcji skrapla się (co zachodzi w odpowiednio niskich temperaturach) można obliczyć objętość warstwy powierzchniowej:

$$V^s = a V_m \quad (23)$$

gdzie: a – wielkość adsorpcji w molach na gram adsorbentu, V_m – objętość molowa cieczy (w danej temperaturze), której para jest adsorbowana.

Teoria potencjałowa nie podaje określonego równania izotermy adsorpcji. W pewnym sensie zostaje ono zastąpione krzywą charakterystyczną adsorpcji przedstawioną zależnością:

$$\varepsilon = f(V^s) \quad (24)$$

III. 3.5. Teoria wielowarstwowej adsorpcji par Brunauera, Emmeta i Tellera (BET)

W 1938 r. Brunauer, Emmet i Teller (BET) opracowali **teorię adsorpcji wielowarstwowej**. Zgodnie z tą teorią cząsteczka pary trafiająca na zajęte miejsce powierzchni adsorbentu nie opuszcza go natychmiast, lecz tworzy krótkotrwały kompleks adsorpcyjny. Gdy ciśnienie pary p zbliża się do ciśnienia pary nasyconej p_0 , zmniejsza się ilość nie zajętych miejsc na powierzchni adsorbentu, wzrasta natomiast liczba podwójnych, potrójnych itd. kompleksów adsorpcyjnych. Przeprowadzając podobne rozważania, jak w przypadku wyprowadzenia izotermy Langmuira, można otrzymać wyrażenie na pokrycie powierzchni θ .

$$\theta = \frac{C \frac{P}{p_0}}{\left(1 - \frac{P}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{P}{p_0}\right]} \quad (25)$$

lub

$$a = \frac{a_m C \frac{P}{p_0}}{\left(1 - \frac{P}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{P}{p_0}\right]} \quad (26)$$

gdzie: C – stała związana z różnicą między ciepłem adsorpcji pierwszej warstwy Q_1 i ciepłem kondensacji Q_k i wyrażona zależnością $2.3 \log C = Q_1 - Q_k$.

Równanie (25) lub (26) jest **równaniem izotermy wielowarstwowej adsorpcji pary Brunauera, Emmeta i Tellera**. Równanie (26) można zapisać w postaci liniowej:

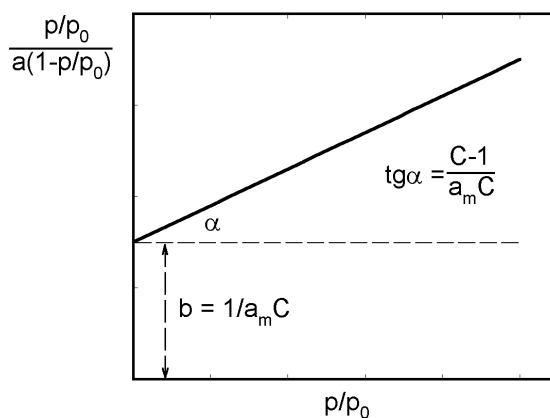
$$a = \frac{a_m C \frac{P}{p_0}}{\left(1 - \frac{P}{p_0}\right) \left[1 + (1-C) \frac{P}{p_0}\right]} \quad \Bigg/ \quad \left(1 - \frac{P}{p_0}\right) \left[1 + (1-C) \frac{P}{p_0}\right]} \quad (27)$$

$$a \left(1 - \frac{P}{p_0}\right) \left[1 + (1-C) \frac{P}{p_0}\right] = a_m C \frac{P}{p_0} \quad \Bigg/ \quad a \left(1 - \frac{P}{p_0}\right) \quad (28)$$

$$1 + (1-C) \frac{P}{p_0} = \frac{a_m C \frac{P}{p_0}}{a \left(1 - \frac{P}{p_0}\right)} \quad \Bigg/ \quad a_m C \quad (29)$$

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (30)$$

Przedstawiając izotermę adsorpcji w układzie współrzędnych $(p/p_0)/a(1-p/p_0)$ i p/p_0 można wyznaczyć stałe a_m i C z nachylenia prostej i punktu przecięcia jej z osią rzędną, czyli $\operatorname{tg} \alpha = C-1/a_m C$ a odcinek $b=1/a_m C$.



Rys. 3. Wyznaczanie stałych równania izotermi adsorpcji BET.

Znając wartość a_m można za pomocą równania (21) obliczyć powierzchnię właściwą badanego adsorbentu. Pomiar powierzchni właściwej adsorbentów metodą BET prowadzi się za pomocą niskotemperaturowej izotermi adsorpcji azotu, przyjmując $\omega_m = 0.162 \text{ nm}^2$.

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Sprzęt:
 - kolby miarowe o pojemności 25 cm³ – 6 szt.,
 - erlenmajerki o pojemności 50 cm³ – 6 szt.,
 - pipety miarowe o pojemności 5 i 10 cm³,
 - pipeta pełna o pojemności 5 cm³,
 - biureta o pojemności 10 cm³,
 - szklany lejek,
 - naczynie plastikowe.
2. Odczynniki:
 - roztwór CH₃COOH o stężeniu ok. 0.2 M,
 - roztwór NaOH o stężeniu 0.1 M i 0.05 M,
 - fenoloftaleina,
 - wysuszony węgiel aktywny – węgiel o masie ok. 0.5 g znajduje się szklanych buteleczkach.

B. Program ćwiczenia

1. Przygotowanie roztworów kwasu octowego do adsorpcji.
2. Przeprowadzenie procesu adsorpcji w czasie 60 min. (kilkakrotne mieszanie zawartości kolbek).
3. Oznaczenie molowości wodnego roztworu kwasu octowego.
4. Zmiareczkowanie wobec fenoloftaleiny pobranych próbek roztworu kwasu octowego po adsorpcji.

C. Sposób wykonania ćwiczenia

1. Przeprowadzenie adsorpcji

Z roztworu podstawowego kwasu octowego pobrać po **2.5, 5, 7.5, 10, 12.5** i **15 cm³** i przelać do kolbek o pojemności 25 cm³. Roztwory w kolbach uzupełnić wodą do kreski.

Przy obliczaniu stężenia roztworów uwzględnić wyznaczone miano podstawowego roztworu CH₃COOH.

Na wadze analitycznej zważyć buteleczki z węglem i przesypać zawartość buteleczek do kolbek z roztworami. Ponownie zważyć puste ampułki z korkami, a z różnicy mas obliczyć masę węgla aktywnego każdej próbki.

Kolbki zamknąć szczelnie korkami i pozostawić na ok. **60 min**, często nimi wytrząsając. Po adsorpcji pobrać z każdej kolbki 3 próbki po 5 cm³ roztworu i dodać

3 krople fenoloftaleiny. Każdą próbkę miareczkować 0.05 M roztworem NaOH. Obliczyć stężenie równowagowe roztworów CH_3COOH .

2. Oznaczenie molowości roztworu podstawowego kwasu octowego

W tym celu pobrać 3 próbki po 4 cm^3 roztworu kwasu octowego o stężeniu ok. 0.2 M i przelać do erlenmajerek. Tak przygotowane roztwory miareczkować roztworem NaOH o stężeniu 0.1 M wobec fenoloftaleiny. Wyznaczyć rzeczywiste stężenie roztworu podstawowego kwasu octowego.

D. Opracowanie wyników i wnioski

W przypadku adsorpcji kwasu octowego, z rozcieńczonych roztworów wodnych, na węglu aktywnym wydają się być spełnione odpowiednie warunki do powstania jednocząsteczkowej warstewki adsorpcyjnej. Przyjmując, że badana adsorpcja zachodzi zgodnie z teorią Langmuira, można wyznaczyć powierzchnię właściwą węgla aktywnego. W tym celu należy znaleźć metodą najmniejszych kwadratów najbardziej prawdopodobną wartość n_m^s , tj. liczbę moli kwasu octowego potrzebną do pokrycia powierzchni 1g węgla aktywnego monomolekularną warstewką.

Równanie izotermy adsorpcji Langmuira (równanie (14)) w przypadku adsorpcji z roztworów przyjmie postać:

$$\theta = \frac{K c}{1 + K c} \quad (32)$$

Jeżeli przez n^s oznaczyć liczbę moli substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbentu o masie m , to pokrycie powierzchni można zapisać w postaci w formie zależności:

$$\theta = \frac{n^s}{n_m^s} \quad (33)$$

Stąd liniową postać izotermy adsorpcji Langmuira (równanie (20)), można przedstawić w postaci:

$$\frac{c}{n^s} = \frac{1}{K n_m^s} + \frac{c}{n_m^s} \quad (34)$$

Wykreślenie c/n^s jako funkcji c daje linię prostą o współczynniku kątowym $1/n_m^s$ i rzędnej początkowej $1/K n_m^s$ czyli:

$$\frac{1}{n_m^s} = \text{tg } \alpha \quad \text{czyli} \quad n_m^s = \frac{1}{\text{tg } \alpha} \quad (35)$$

1. Obliczyć ilość kwasu octowego (n^s) zaadsorbowaną na 1 g węgla aktywnego, dla poszczególnych stężeń, korzystając z zależności:

$$n^s = \frac{V(c_o - c)}{m} \quad (36)$$

gdzie: V – objętość roztworu użytego do adsorpcji (dm^3), c_o – stężenie roztworu przed adsorpcją (mol/dm^3), c – stężenie równowagowe (mol/dm^3), m – masa węgla (g).

2. Na podstawie uzyskanych danych wykreślić izotermę adsorpcji, odkładając na osi odciętych stężenie równowagowe kwasu octowego c , a na osi rzędnych odpowiednie wartości n^s .
3. Dla każdego stężenia równowagowego obliczyć c/n^s i sporządzić wykres $c/n^s = f(c)$.
4. Z kąta nachylenia prostej wyznaczyć pojemność monowarstwy n_m^s – równanie (35).
5. Znając pojemność monowarstwy policzyć powierzchnię właściwą węgla aktywnego S , zakładając, że powierzchnia ω_m zajmowana przez jedną cząsteczkę CH_3COOH , zaadsorbowaną na węglu, wynosi $21 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ (21 \AA) według równania:

$$S = n_m^s N \omega_m \quad (37)$$

6. Uzyskane wyniki przedstawić w tabeli:

Nr naczynka	c_o [mol/dm ³]	Ilość cm ³ 0.05 M NaOH	c [mol/dm ³]	masa węgla [g]	n^s [mol/g]	c/n^s
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						