

Ćwiczenie nr XI

WYZNACZANIE STAŁYCH W RÓWNANIU IZOTERMY ADSORPCJI FREUNDLICHACHA

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie parametrów w równaniu izotermy Freundlicha na podstawie wielkości adsorpcji aniliny w cykloheksanie na żelu krzemionkowym metodą statyczną.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Pojęcie adsorpcji:
 - a) adsorpcja fizyczna,
 - b) 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 Tellera (BET).

Literatura obowiązuująca:

1. J. Ościk, „*Adsorpcja*”, PWN Warszawa, 1979, str. 57–81.
2. R. Brdička, „*Podstawy chemii fizycznej*”, PWN Warszawa, 1970, 579–590.

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 zatrzymaniu (gromadzeniu się) substancji w tym obszarze, w ilości większej niż we wnętrzu faz 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 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 tym większym stopniu, im większa jest powierzchnia właściwa ciała stałego. Możliwe jest również pochłanianie gazu w objętości ciała stałego i wówczas proces ten określa się jako **absorpcję**. Często trudno jest wykazać różnicę pomiędzy adsorpcją i absorpcją, stąd często używa się również terminu **sorpcja**.

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 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. W przypadku zetknięcia się gazu z powierzchnią adsorbentu i dla adsorpcji z roztworu **równowagą adsorpcyjną** można opisać za pomocą funkcji:

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

gdzie: a – ilość substancji zaadsorbowanej na jednostkę masy adsorbentu, p – ciśnienie równowagowe gazu w fazie objętościowej, c – stężenie równowagowe substancji adsorbowanej w fazie objętościowej i T – temperatura bezwzględna.

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

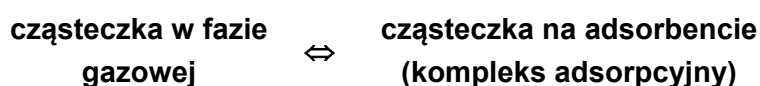
$$a = f(T)_a \quad (4)$$

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**. Często zamiast całkowitej zaadsorbowanej ilości substancji

a 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 adsorbentu jednocząsteczkową warstewką 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):

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

W równaniu (10) $\log a$ jest liniową funkcją $\log p$, dlatego wartość n można wyznaczyć z kąta nachylenia prostej do osi odciętych, $\log k$ stanowi natomiast rzędną początkową prostej. Wartość n leży w granicach 0.2 do 0.9 i rośnie wraz ze wzrostem temperatury, dążąc do jedności. Wartość k zmienia się w szerokich granicach w zależności od rodzaju adsorbentu i substancji zaadsorbowanej. W odróżnieniu od uzasadnionej teoretycznie izotermy Langmuira, jak wspomniano wcześniej, izoterma Freundlicha jest prawidłowością o charakterze czysto empirycznym. Izoterma Freundlicha różni się od izotermy Langmuira również ograniczonym zakresem zastosowań. Nie można stosować jej ani do prostoliniowej części izotermy występującej dla niskich ciśnień, gdyż trzeba by wówczas przyjąć wartość $n = 1$, ani dla wysokich ciśnień, ponieważ krzywa wzrasta nieograniczenie, podczas gdy powierzchnia ma wartość skończoną, a co za tym idzie musi nastąpić stan wysycenia.

III. 3.3. Równanie izotermy adsorpcji Langmuira

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

Przy jej wyprowadzaniu 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 + **wolne miejsca na** = **zlokalizowany**
w fazie objętościowej + **powierzchni adsorbentu** = **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:

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

zależność (11) można przedstawić w następującej postaci:

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

a po przekształceniu:

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

lub

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

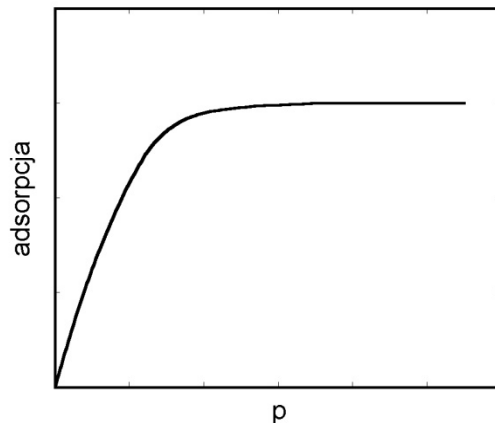
oraz

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

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

III. 3.4. Potencjałowa teoria adsorpcji

Podstawowym założeniem teorii Langmuira jest przyjęcie monomolekularnego charakteru adsorpcji. Równocześnie Eucken i Polanyi opracowali teorię polimolekularnej warstwy adsorpcyjnej, zwaną też **teorią potencjałową**. Polanyi założył, że przy powierzchni adsorbentu znajduje się pole sił, zwane **polem 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:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (17)$$

W obszarze powierzchniowym można przeprowadzić powierzchnie ekwipotencjalne o tej samej wartości 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:

$$V^s = a V_m \quad (18)$$

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 izoterm adsorpcji. W pewnym sensie zostaje ono zastąpione krzywą charakterystyczną adsorpcji obrazującą zależność:

$$\varepsilon = f(V^s) \quad (19)$$

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 izoterm Langmuira, można otrzymać wyrażenie na pokrycie powierzchni θ :

$$\theta = \frac{C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]} \quad (20)$$

lub

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]} \quad (21)$$

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

Równanie (20) lub (21) jest **równaniem izoterm wielowarstwowej adsorpcji pary Brunauera, Emmeta i Tellera**.

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura: spektrofotometr SPEKTROFOTOMETR UV–VIS Helios γ .
2. Sprzęt:
 - kuwety kwarcowe,
 - kolbka miarowa o pojemności 10 cm^3 – 1 szt.,
 - szklane buteleczki z nakrętkami o pojemności 15 cm^3 – 6 szt.,
 - pipeta o pojemności 25 cm^3 – 1 szt.,
 - pipeta automatyczna o pojemności 0–20 μl ,
 - lejek do wsypywania żelu krzemionkowego.
3. Odczynniki:
 - wysuszony żel krzemionkowy Si-100 o uziarnieniu 0,063–0,2 mm i o masie ok. 1 g w szklanych ampułkach,
 - roztwór aniliny w cykloheksanie o stężeniu 0,5 M w butelce z dozownikiem,
 - roztwór aniliny **do krzywej wzorcowej** o stężeniach:
 $0,5 \cdot 10^{-4}$; $1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,5 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $3,5 \cdot 10^{-4}$ i $4 \cdot 10^{-4}$ M.

B. Program ćwiczenia

1. Sporządzić roztwory aniliny w cykloheksanie do adsorpcji.
2. Zważyć na wadze analitycznej próbki żelu krzemionkowego i wsypać przez suchy lejek do przygotowanych roztworów.
3. Przeprowadzić proces adsorpcji w czasie 60 min., kilkakrotnie mieszając zawartość buteleczek tak, aby żel nie pozostawał na ściankach.
4. Zmierzyć przy pomocy spektrofotometru **UV–VIS Helios γ** absorbancję roztworów aniliny o znanych stężeniach do krzywej wzorcowej, a następnie roztworów znad adsorbentu (roztwory po adsorpcji).

C. Obsługa przyrządów

SPEKTROFOTOMETR UV-VIS Helios γ



Przygotowanie przyrządu do pracy

1. Uruchomić przyrząd przyciskiem znajdującym się z tyłu obudowy.
2. Po zakończeniu testów optycznych, wcisnąć przycisk **MENU** i wybrać **METODY**, zatwierdzić **ENTER**.
3. Wybrać metodę **XI** i zatwierdzić **ENTER**. Wybrać **WCZYTAJ** i zatwierdzić **ENTER**. Skanowanie odbywa się od długości fali 220 do 320 nm.
4. Kuwetę z cykloheksanem umieścić w komorze pomiarowej pod przykrywką, wyzerować aparat wciskając przycisk **ZERO BASE**.

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Kuwetę z pierwszym roztworem (o najmniejszym stężeniu) do sporządzenia krzywej wzorcowej umieścić w komorze pomiarowej pod przykrywką. Wcisnąć przycisk **RUN**, aparat rozpocznie rysowanie widma. Po zakończeniu skanowania wcisnąć **POKAŻ WYNIKI**, zanotować absorbancję **ABS (A)** oraz długość fali **DŁ Fali (nm)**. Pomiar powtórzyć dla wszystkich roztworów do krzywej wzorcowej.

Pomiar adsorpcji po adsorpcji

1. Z pomiarów **ABS (A)** dla krzywej wzorcowej wybrać długość fali odpowiadającą drugiemu maksimum (wybrana długość musi powtórzyć się we wszystkich pomiarach krzywej wzorcowej ewentualne odstępstwo nie może przekraczać 0,5 nm).
2. Wcisnąć przycisk **HOME**, następnie **λ (nm)** i wprowadzić wybraną długość fali z klawiatury, zatwierdzić **ENTER**.
3. Przeprowadzić pomiary absorbancji roztworów z żelu krzemionkowego po adsorpcji.

D. Sposób wykonania ćwiczenia

Z roztworu podstawowego aniliny w cykloheksanie o stężeniu $0,5 \text{ M/dm}^3$ pobrać 1 cm^3 roztworu i wlać do kolbki miarowej o pojemności 10 cm^3 , a następnie uzupełnić cykloheksanem do kreski. Roztwór z kolbki przelać do szklanej buteleczki oznaczonej nr 1. Analogicznie przygotować następne roztwory pobierając kolejno: **2, 4, 6, 8, 10 cm^3** roztworu podstawowego aniliny w cykloheksanie. Są to roztwory do adsorpcji o stężeniu c_0 (stężenia należy policzyć przy opracowywaniu wyników).

Na wadze analitycznej zważyć ampułki z wysuszonym żelem, następnie żel przez suchy lejek wsypać do odpowiedniego roztworu i ponownie zważyć puste ampułki z korkami.

Proces adsorpcji przeprowadza się w czasie 1 godz. mieszając zawartość co pewien czas. Po ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej należy pobrać pipetą automatyczną $10 \mu\text{l}$ roztworu i przenieść do kolbki miarowej o pojemności 10 cm^3 i uzupełnić cykloheksanem do kreski. Następnie zmierzyć absorbancję roztworów przy pomocy spektrofotometru UV–VIS Helios γ .

Gdy ustala się równowaga adsorpcyjna należy wykonać pomiary absorbancji roztworów o stężeniach:

$$0,5 \cdot 10^{-4}; 1,0 \cdot 10^{-4}; 1,5 \cdot 10^{-4}; 2 \cdot 10^{-4}; 2,5 \cdot 10^{-4}; 3 \cdot 10^{-4}; 3,5 \cdot 10^{-4}; 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

do sporządzenia krzywej wzorcowej. Pomiary absorbancji należy wykonać według instrukcji spektrofotometru.

Po skończonych pomiarach należy wylać roztwory po adsorpcji (bez żelu) do pojemnika z napisem „**ZLEWKI – aniliny i cykloheksanu**”. Do buteleczek z żelem wlać wody i zawartość przelać do pojemnika „**ZLEWKI – żelu z aniliną**”. Buteleczki przepłukać niewielką ilością acetonu, który wylać do pojemnika „**ZLEWKI acetonu**”.

E. Opracowanie wyników

1. Na podstawie zmierzonej absorbancji dla drugiego piksu sporządzić wykres krzywej kalibracyjnej $A = f(c_I)$ i wyznaczyć równanie prostej metodą najmniejszych kwadratów.
2. Korzystając z krzywej kalibracyjnej policzyć z równania prostej wartości stężenia roztworów znad adsorbentu dla poszczególnych stężeń aniliny na podstawie zmierzonych wartości absorbancji roztworów równowagowych (c). Należy pamiętać, że do pomiarów absorbancji roztwory rozcieńczano 1000 razy ($10 \mu\text{l}$ do 10 cm^3).
3. Obliczyć całkowitą ilość aniliny, n^s zaadsorbowaną, dla poszczególnych stężeń, na 1 g adsorbentu korzystając ze wzoru:

$$n^s = \frac{V(c_0 - c)}{m} \quad (22)$$

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 żelu krzemionkowego (g).

- Sporządzić wykres izotermy adsorpcji aniliny z cykloheksanu, na żelu krzemionkowym $n^s = f(c)$.
- Metodą graficzną wyznaczyć stałe k i n w równaniu izotermy adsorpcji Freundlicha. W tym celu sporządzić wykres zależności $\log n^s = f(\log c)$, który powinien być linią prostą. Z kąta nachylenia tej prostej (θ) wyznaczyć n korzystając z zależności:

$$\frac{1}{n} = \text{tg } \theta \quad \text{czyli} \quad n = \frac{1}{\text{tg } \theta}$$

a z punktu przecięcia prostej z osią rzędnych $\log k$.

- Wyniki przedstawić w tabelach:

Tabela I. Krzywa kalibracyjna

Nr	1	2	3	4	5	6	7	8
Stężenie, $c_1 \cdot 10^{-4}$ (mol/dm^3)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Absorbancja								

Tabela II. Izoterma adsorpcji

Nr kolbki	c_o (mol/dm^3)	Absorbancja po adsorpcji	c (mol/dm^3)	Masa żelu (g)	Wielkość adsorpcji n^s (mol/g)	$\log c$	$\log n^s$
1							
2							
3							
4							
5							
6							

- Podać obliczone wartości n i k .
- Do opracowania dołączyć wszystkie otrzymane wykresy.