

1

ADSORPCJA

Zagadnienia teoretyczne

Definicja adsorpcji, rodzaje adsorpcji (adsorpcja fizyczna, chemiczna, jonowymienna, kondensacja kapilarna). Charakterystyka adsorbentu, budowa, powierzchnia właściwa. Oddziaływanie adsorbent – adsorbat. Parametry wpływające na wielkość adsorpcji (temperatura, stężenie, ciśnienie). Izotermy adsorpcji Freundlicha i Langmuira. Desorpcja i jej przyczyny. Jonity: budowa kationitu i anionitu. Procesy wymiany jonowej.

Sprawdzono w roku 2017 przez A. Halkę-Grysińską

Teoria

Wielka liczba procesów fizycznych i chemicznych przebiega na powierzchni graniczących ze sobą faz, np. fazy stałej i fazy ciekłej. Poznanie tych zjawisk ma zasadnicze znaczenie dla wyjaśnienia istoty tych procesów. Jeden z procesów, nazywany **procesem adsorpcji** – prowadzi do zmiany stężenia substancji na granicy dwóch faz. Biorąc pod uwagę rodzaj graniczących ze sobą faz, możemy rozpatrywać proces adsorpcji w następujących układach:

faza stała	–	faza gazowa,
faza stała	–	faza ciekła,
faza ciekła	–	faza ciekła
faza ciekła	–	faza gazowa.

W stanie równowagi, która ustala się pomiędzy fazą gazową, a powierzchnią adsorbentu, stężenie gazu w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni jest inne niż wewnątrz fazy gazowej, bez względu na naturę gazu i powierzchnię adsorbentu.

Proces, w którym na powierzchni granicznej dwóch faz (ciało stałe – gaz, ciało stałe - ciecz i nawet ciecz - ciecz) ma miejsce gromadzenie się określonej substancji nazywamy **adsorpcją** tej substancji.

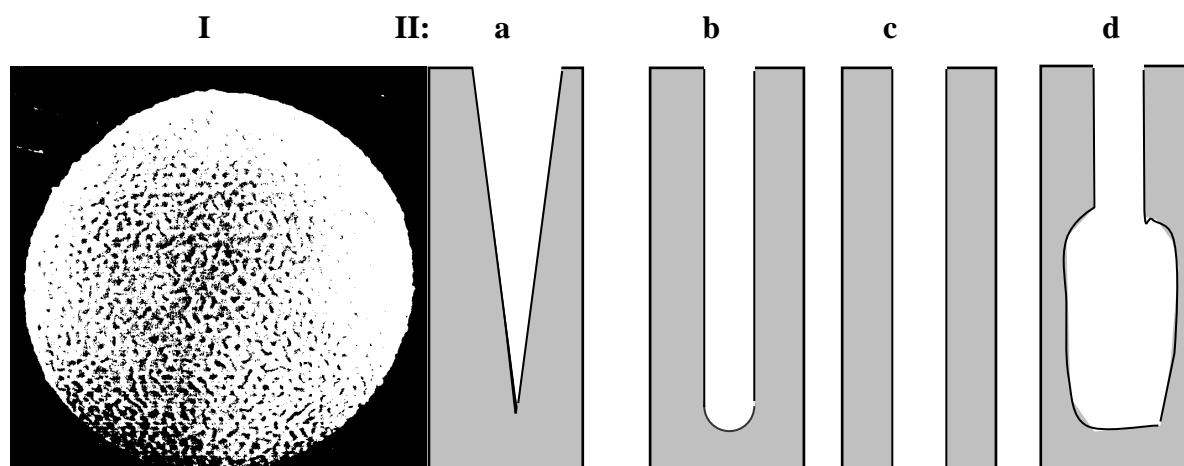
Adsorbenty – struktura i właściwości

Do grupy adsorbentów zaliczamy ciała stałe, porowate, o silnie rozwiniętej powierzchni, nierozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Najczęściej stosowanymi adsorbentami są:

żel krzemionkowy – SiO_2 ,
tlenek glinu – Al_2O_3 ,
węgiel aktywny,
poliamid,
glinokrzemiany.

W praktyce adsorbenty stosuje się w postaci ziarnistej (kulki, ziarna, granule), przy czym rozmiary ziaren są najczęściej w granicach od **0,1 do 2 mm**.

Adsorbenty charakteryzują się bardzo różną porowatością, a pory (kapilary) mogą różnić się zarówno rozmiarami, jak i kształtem. Na **Rys. 1** przedstawiono w dużym powiększeniu ziarno porowatego adsorbentu (**I**) i pory o różnym kształcie (**II**).



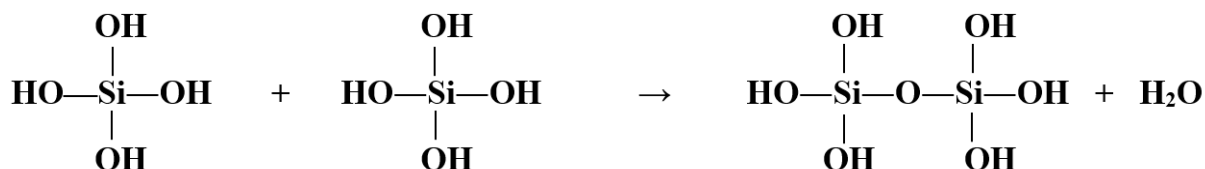
Rys. 1. I. Ziarno adsorbentu z widocznymi porami, II. Różne kształty porów: a - stożkowy, b - cylindryczny, c - cylindryczny otwarty, d - butelkowy

W wielu przypadkach najważniejszym kryterium pozwalającym na ocenę porowatości adsorbentów jest nie kształt, ale średnica porów (kapilar). Przyjmuje się cylindryczny kształt porów, których średnice mieszczą się w granicach od **2** do **200 nm** ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, lub $1 \text{ nm} = 0.000\ 001 \text{ mm}$). Porowaty charakter adsorbentów, których ziarna przypominają pułeksy powoduje, że mają one bardzo silnie rozwiniętą powierzchnię. Miarą rozwinięcia powierzchni jest **powierzchnia właściwa adsorbentu** odpowiadająca powierzchni (w m^2), jaką posiada **1 g** adsorbentu. Powierzchnia właściwa w przypadku dobrych adsorbentów mieści się w granicach **od 100 do 1000 m^2/g** (dla porównania: powierzchnia dość dużego mieszkania wynosi od 50 do 100 m^2).

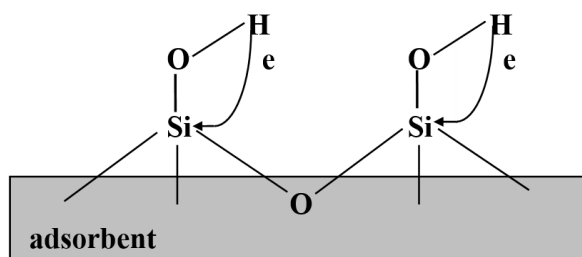
Struktura powierzchni adsorbentów

Pomiędzy cząsteczkami znajdującymi się w każdym ze stanów skupienia działają siły Van der Waalsa. Siły te ujawniają się dopiero wówczas, gdy cząsteczki znajdują się w odległości kilku nanometrów od siebie. W głębi ciała stałego lub cieczy, siły te są zrównoważone, ponieważ na cząsteczki działają takie same siły ze wszystkich stron; w przypadku warstwy powierzchniowej, atomy leżące na powierzchni są silniej przyciągane przez wewnętrzne warstwy adsorbentu niż przez atomy lub cząsteczki znajdujące się w fazie ciekłej lub gazowej. Wypadkowe tych sił są skierowane prostopadle do płaszczyzny powierzchni granicznej: ciało stałe – gaz lub ciało stałe – ciecz, natomiast równowaga tych sił zostaje częściowo przywrócona dzięki adsorpcji cząsteczek na powierzchni ciała stałego.

Dużą rolę w procesie adsorpcji odgrywiają **centra adsorpcji** na powierzchni adsorbentu. Centrami adsorpcji są najczęściej grupy funkcyjne (np. —OH , =C=O , O^{2-} , itp.) występujące na powierzchni adsorbentów. W przypadku żelu krzemionkowego powstają one w sposób następujący: żel krzemionkowy otrzymuje się w wyniku kondensacji kwasu ortokrzemowego:



Podczas kondensacji, powierzchniowe grupy —OH nie wchodzi w reakcję i w ten sposób cała powierzchnia żelu krzemionkowego pokryta jest grupami —OH chemicznie związanymi z atomami krzemu. Należy podkreślić, że nie są to **takie same** grupy —OH , jak np. w NaOH lub CH_3OH . Wodór w grupie —OH żelu krzemionkowego jest sprotonizowany (protonizowanie atomu wodoru polega na przesunięciu elektronów od atomu wodoru w kierunku atomu krzemu (patrz strzałka na **Rys. 3**) i z tego względu żel krzemionkowy nazywany jest kwasem stałym.



Rys. 3. Centra adsorpcji (grupy —OH) na powierzchni żelu krzemionkowego oraz mechanizm protonizacji atomów wodoru

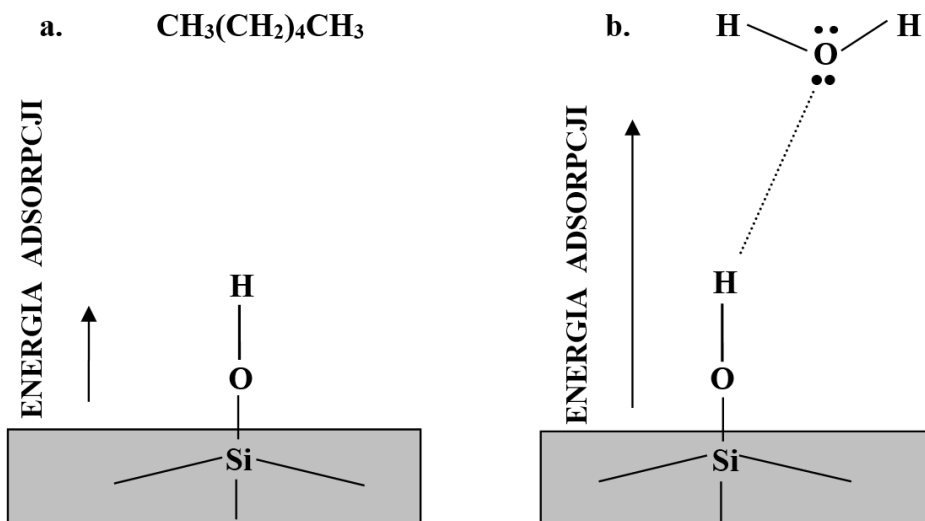
Centrami adsorpcji na powierzchni tlenku glinu są grupy —OH, jony O^{2-} lub Al^{3+} . Obecność poszczególnych typów grup funkcyjnych na powierzchni zależy od sposobu przygotowania adsorbentu (Al_2O_3).

Węgłe aktywne należą do adsorbentów grafitowych. Elementarne kryształy węgla aktywnych zbudowane są z nieregularnie ułożonych, sześciocłonowych pierścieni zbudowanych z atomów węgla, kształtem przypominających cząsteczkę benzenu. Bardzo często na powierzchni węgla aktywnego, w wyniku oddziaływania z tlenem występują także grupy $=C=O$.

Oddziaływania adsorbent – adsorbat

Jak już wspomniano, w wyniku adsorpcji na powierzchni adsorbentu następuje zagęszczenie substancji adsorbowanej, tzn. **adsorbatu**. Zagęszczenie to jest wynikiem silnego oddziaływania między centrami adsorpcji występującymi na powierzchni adsorbentu, a cząsteczkami adsorbatu znajdującymi się w fazie gazowej lub ciekłej. Oddziaływania te są oddziaływaniami Van der Waalsa i energetycznie są znacznie słabsze, niż wiązania chemiczne.

Energia oddziaływania adsorbent – adsorbat zależy zarówno od charakteru powierzchni adsorbentu, jak i budowy strukturalnej cząsteczek adsorbatu, np. energia adsorpcji niepolarniej cząsteczki heksanu na powierzchni żelu krzemionkowego jest znacznie niższa niż energia adsorpcji polarnej acetonu lub silnie polarnej wody.



Rys. 4. Przykłady adsorpcji: heksanu (a) i wody (b) na powierzchni żelu krzemionkowego. Kropki między sprotonizowanym atomem wodoru powierzchniowej grupy —OH (centrum adsorpcji) a tlenem cząsteczki wody oznaczają wiązanie wodorowe

Wynika to z faktu, że między grupami hydroksylowymi żelu krzemionkowego a atomem tlenu w cząsteczce acetonu lub wody, występują silne oddziaływania **wiązania wodorowego**, natomiast między cząsteczkami heksanu i centrami adsorpcji na powierzchni żelu krzemionkowego występują znacznie słabsze (o mniejszej energii) **oddziaływania dyspersyjne**.

Adsorpcja heksanu, acetonu lub wody na żelu krzemionkowym jest przykładem **adsorpcji fizycznej**. W tym przypadku między adsorbentem a adsorbentem występują oddziaływania Van der Waalsa (tzn. oddziaływania indukcyjne, orientacyjne, dyspersyjne) i wiązania wodorowe. Zdarza się również czasami, że pomiędzy adsorbentem a adsorbentem występują silne oddziaływania prowadzące do utworzenia **wiązania chemicznego** między adsorbentem a cząsteczką adsorbentu. Taki proces nazywa się **adsorpcją chemiczną** lub **chemisorpcją**. Wiązania chemiczne powstające w wyniku adsorpcji chemicznej nie różnią się od zwykłych wiązań chemicznych. Rozróżnienie rodzaju adsorpcji – chemicznej lub fizycznej nie następuje większych trudności.

Najważniejszymi kryteriami, na których można oprzeć rozróżnienie obu procesów, są:

Adsorpcja fizyczna	Adsorpcja chemiczna
ciepło adsorpcji - mniejsze niż 40 kJ/mol adsorbentu,	ciepło adsorpcji - większe niż 80 kJ/mol adsorbentu,
odwracalność procesu – substancję zaadsorbowaną można dość łatwo usunąć (desorbować) z powierzchni,	odwracalność procesu – usunięcie warstwy zaadsorbowanej z powierzchni adsorbentu jest bardzo trudne i wymaga drastycznych środków,
wpływ temperatury – adsorpcja fizyczna zachodzi głównie w niskich temperaturach (w wysokich temperaturach zachodzi desorpcja),	wpływ temperatury – chemisorpcja zachodzi w wysokich temperaturach,
adsorbent może utworzyć na swojej powierzchni jedno-, dwu- lub trójcząsteczkową warstwę adsorpcyjną.	na powierzchni adsorbentu tworzy się tylko jedna warstwa adsorbentu.

Równania opisujące izotermy adsorpcji

Po zetknięciu się cząsteczek adsorbentu z powierzchnią adsorbentu, po pewnym czasie ustala się stan równowagi, który opisują empiryczne równania izoterm adsorpcji. Pierwszym z nich jest proste i wygodne w użyciu równanie Freundlicha opisujące adsorpcję adsorbentu z fazy gazowej na ciele stałym:

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

w którym: x – jest ilością adsorbentu (w milimolach) zaadsorbowaną na m gramach adsorbentu, p – jest ciśnieniem wywieranym przez adsorbent, zaś k i n są stałymi.

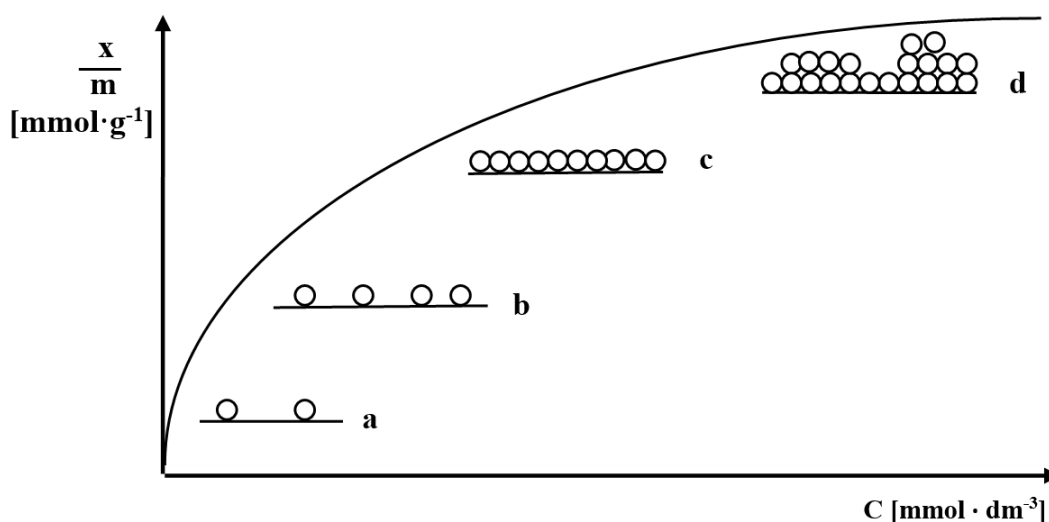
Jeżeli adsorpcja zachodzi z fazy ciekłej na stałym adsorbencie (np. adsorpcja kwasu octowego z jego wodnego roztworu na węglu aktywnym), to równanie Freundlicha można

przedstawić następująco:

$$y = \frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

w którym c jest stężeniem adsorbentu w fazie ciekłej.

Graficznym obrazem równania (2) jest izoterma adsorpcji przedstawiona na **Rys. 5**.



Rys. 5. Izoterma adsorpcji Freundlicha oraz (a, b) – częściowe zapalenie powierzchni cząsteczkami adsorbentu, (c) – całkowite pokrycie powierzchni cząsteczkami adsorbentu, (d) – utworzenie kilku warstw adsorbentowych

Izoterma wyraża zależność liczby milimoli adsorbentu (x) zaadsorbowanego na (m) gramach adsorbentu od liczby moli adsorbentu w roztworze, w momencie uzyskania stanu równowagi adsorpcyjnej (np., jeżeli w roztworze było 50 milimoli kwasu octowego, z czego zaadsorbowało się 10 milimoli kwasu na 2 g adsorbentu to $x/m = 10 : 2$; w roztworze natomiast, pozostało $c = 50 - 10 = 40$ milimoli).

Uproszczoną interpretację izotermy adsorpcji można przeprowadzić następująco: przy małych stężeniach adsorbentu, kiedy większość centrów adsorpcji nie jest związana z cząsteczkami adsorbentu (stan **a** na **Rys. 5**), adsorpcja zachodzi bardzo łatwo i część cząsteczek ulega adsorpcji. W miarę pokrywania powierzchni adsorbentu cząsteczkami adsorbentu (stan **b** na **Rys. 5**), liczba centrów adsorpcji nie związanych z adsorbentem maleje. W końcu, cała powierzchnia adsorbentu pokryta jest jednocząsteczkową warstwą cząsteczek adsorbentu (sytuacja **c**) i dalsza adsorpcja może zachodzić tylko wtedy, kiedy cząsteczki adsorbentu adsorbują się na istniejącej już warstwie cząsteczek adsorbentu (sytuacja **d** na **Rys. 5**). Powstaje wtedy druga lub trzecia warstwa adsorpcyjna.

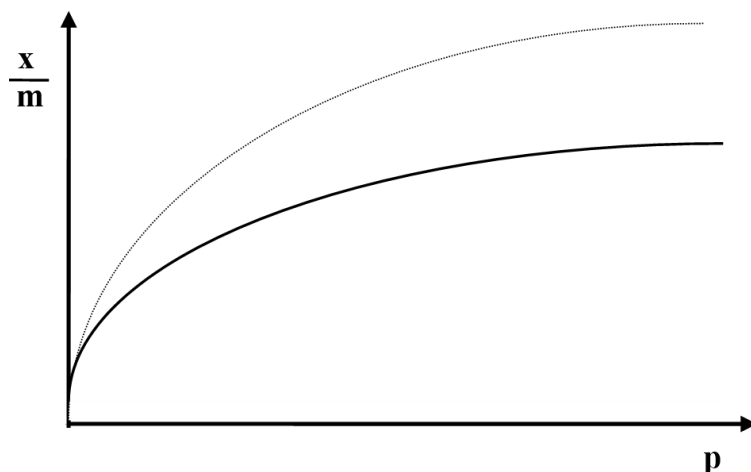
Izoterma adsorpcji Freundlicha, w odróżnieniu od izotermy Langmuira, opisuje adsorpcję wielowarstwową na powierzchni ciał stałych. Równanie adsorpcji Langmuira opisuje przypadek, kiedy na powierzchni adsorbentu tworzy się tylko jedna warstwa adsorpcyjna:

$$y = \frac{x}{m} = \frac{y_m \cdot ap}{1 + ap} \quad (3)$$

gdzie: – y jest masą zaadsorbowanego gazu przez 1 g adsorbentu przy ciśnieniu p w stałej temperaturze,
 – y_m jest masą zaadsorbowanego gazu przez 1 g adsorbentu w warunkach całkowitego wysycenia powierzchni adsorbentu (sytuacja **c** na **Rys. 5**), natomiast
 – a jest wielkością stałą.

Na **Rys. 6** porównano kształty izotermy Freundlicha i Langmuira. w przypadku izotermy Langmuira, mimo wzrostu ciśnienia nie następuje dalszy wzrost ilości substancji zaadsorbowanej, natomiast w przypadku izotermy Freundlicha dalszy wzrost ilości substancji zaadsorbowanej jest możliwy, jeżeli tworzy się druga lub trzecia warstwa adsorpcyjna.

Obydwa równania Freundlicha i Langmuira można przekształcić i otrzymać je w postaci równań linii prostej, co pozwala na wyznaczenie wartości stałych w obydwu równaniach (szczegóły w podręczniku A. Danka – **Chemia fizyczna**)

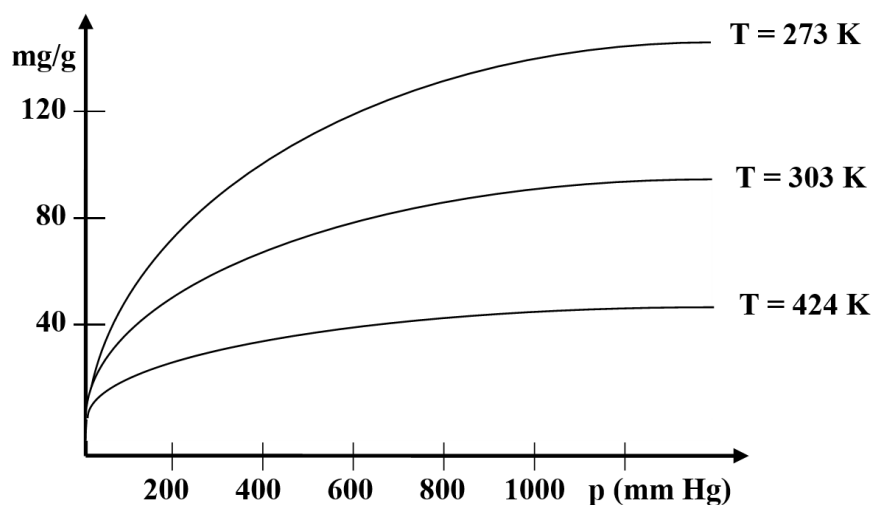


Rys. 6. Porównanie kształtu izotermy adsorpcji Freundlicha (linia przerywana) i Langmuira (linia ciągła).

Wpływ temperatury na adsorpcję

Adsorpcja jest procesem egzotermicznym i z tego względu podwyższenie temperatury prowadzi do zmniejszenia ilości substancji zaadsorbowanej. Na **Rys. 7** przedstawiono kilka izoterm adsorpcji CO_2 na węglu aktywnym w różnych temperaturach.

Z rysunku wynika, że ilość substancji zaadsorbowanej w temperaturze wyższej jest mniejsza niż w temperaturze niższej, co pozwala na desorpcję substancji zaadsorbowanej w wyniku podwyższenia temperatury (por. ilości zaadsorbowanej substancji przy ciśnieniu 600 mm Hg)

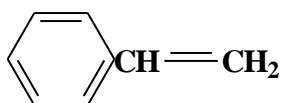


Rys. 7. Izotermy adsorpcji CO_2 na węglu aktywnym

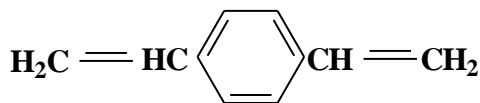
Wymieniacze jonowe (jonity)

Wymieniacze jonowe – podobnie jak inne adsorbenty nieorganiczne, nie powinny rozpuszczać się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, powinny też wykazywać dużą odporność na inne czynniki chemiczne.

Syntetyczne wymieniacze jonowe otrzymuje się przez polimeryzację styrenu (a) i diwinylobenzenu (b):

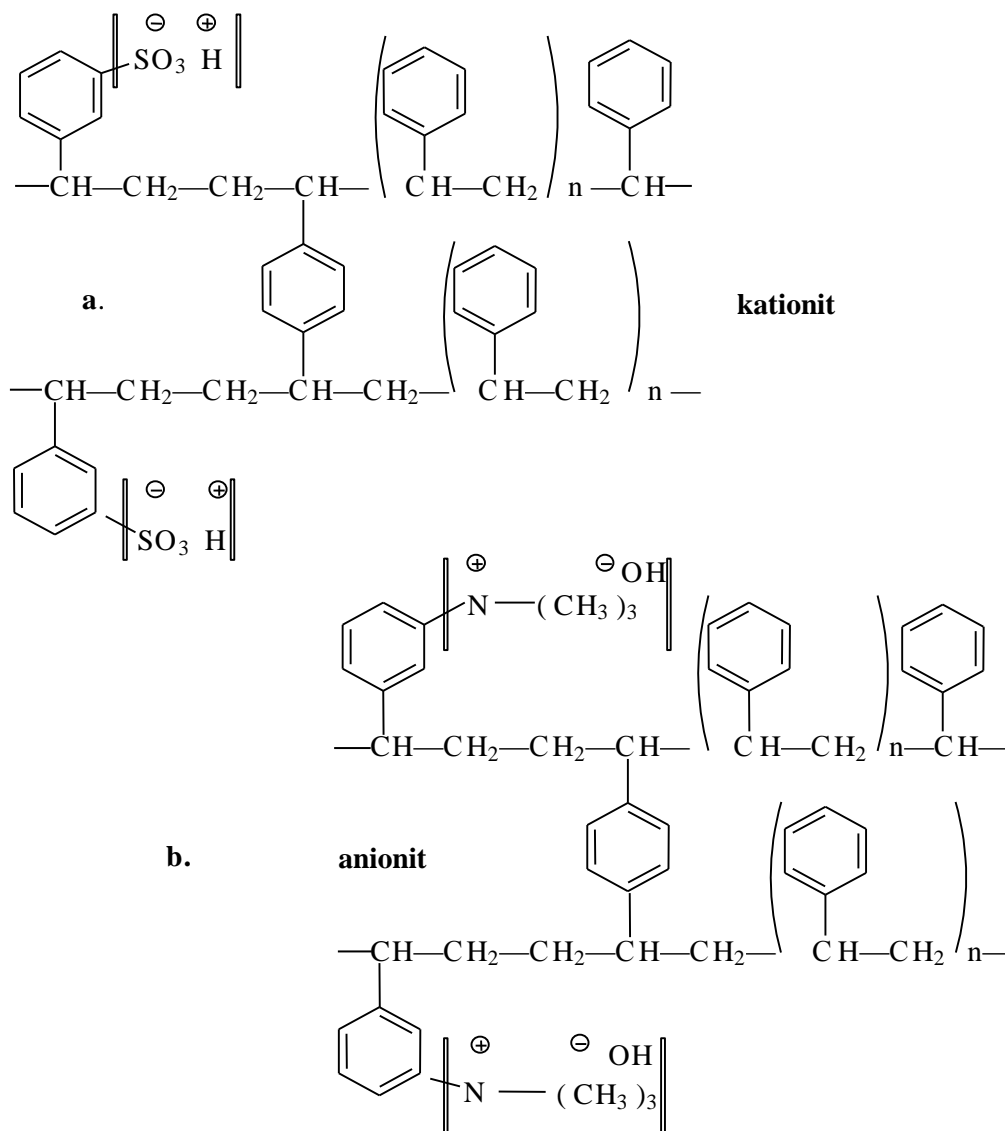


a. styren



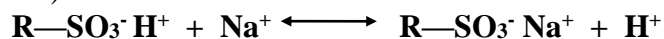
b. diwinylobenzen

Dzięki istnieniu w tych cząsteczkach podwójnego wiązania, następuje polimeryzacja i uzyskuje się polimer (ciało stałe) zwany polistyrenem. Do tak otrzymanego polimeru, wprowadza się grupy funkcyjne zdolne do jonizacji, np. —SO₃H (sulfonowa) lub —N(CH₃)₃.



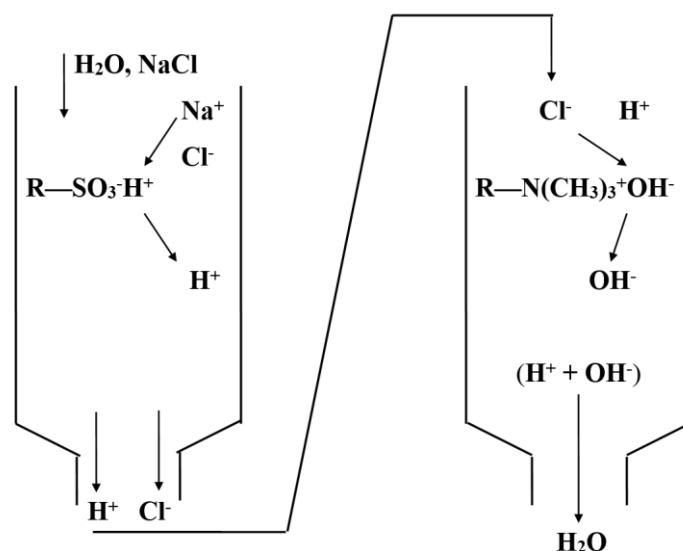
Rys. 8. Struktura typowych wymiennicy jonowych

Wymieniacze jonowe, jak to przedstawiono na **Rys. 8**, mają na swojej powierzchni liczne grupy funkcyjne obdarzone ładunkiem ujemnym, np. —SO₃⁻ lub dodatnim —N(CH₃)₃⁺. Grupy te związane są z odpowiednim kationem, np. H⁺ lub anionem, np. —OH⁻. Dzięki temu kationity mogą przyłączać (a właściwie wymieniać) istniejące w roztworze jony dodatnie, natomiast anionity – jony ujemne, zgodnie z reakcją (**R** oznacza część organiczną polimeru, tzn. polistyrenu):



Z przedstawionych reakcji wynika, że jeżeli woda jest zanieczyszczona NaCl, to można ją oczyścić przepuszczając wodę, a właściwie wodny roztwór NaCl, kolejno przez kolumnę wypełnioną kationitem, a następnie anionitem.

Proces ten przedstawiono na **Rys. 9**.



Rys. 9. Schemat kolumny jonowymiennej do demineralizacji wody

Na kolumnie z kationitem jony H^+ zostały wymienione na jony Na^+ , natomiast na kolumnie z anionitem jony OH^- wymienione na jony Cl^- . W rezultacie z drugiej kolumny wypływa czysta woda.

Oczywiście, jonity nie mogą wymieniać jonów w nieskończoność. Po pewnym czasie wszystkie jony H^+ i OH^- zostaną wymienione i zostanie przekroczona pojemność wymienna kolumny (jest to ilość jonów, wyrażona w mikrorównoważnikach, którą 1 g suchego jonitu może wymienić z roztworem). Kolumny można jednak regenerować, przepuszczając przez nie kolejno wodne roztwory HCl i NaOH , powodując tym samym wymianę zaadsorbowanych uprzednio jonów Na^+ na jony H^+ i jonów Cl^- na jony OH^- .

Zastosowanie adsorpcji w farmacji

Najbardziej znanym produktem farmaceutycznym wykorzystywanym do wywoływania zjawiska adsorpcji jest węgiel aktywny. To środek działający w obrębie jelit, stosowany w leczeniu przedawkowania leków lub usunięcia innych toksycznych substancji, m.in. w zatruciach pokarmowych. Węgiel może negatywnie wpływać na wchłanianie leków podawanych w dawkach terapeutycznych. Również środki zobojętniające kwas solny w żołądku mogą adsorbować dużą liczbę leków, ale często uczestniczą w tym także inne mechanizmy interakcji jak np. antybiotyki tetracyklinowe mogą chelatować z licznymi dwu i trójwartościowymi jonami metali, takimi jak wapń, aluminium, bizmut i żelazo. Tworzą się wówczas kompleksy, które są słabo wchłaniane i wykazują zmniejszone działanie przeciwbakteryjne.

W procesach syntezy i produkcji wielu leków stosuje się katalizatory, których mechanizm działania związany jest ze zjawiskiem adsorpcji/desorpcji. Reakcja katalizowana przez katalizator przebiega w kilku etapach, wśród których można wyróżnić:

1. Transport substratów z wnętrza fazy ciekłej lub gazowej do powierzchni katalizatora.
2. **Adsorpcja substratów na powierzchni katalizatora.**
3. Reakcja między cząsteczkami substratów zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora,
4. **Desorpcja produktów reakcji z powierzchni katalizatora.**

5. Transport produktów reakcji od powierzchni katalizatora do wnętrza fazy.

Poza tym same adsorbenty mogą służyć za nośniki katalizatorów np.: tlenek glinu, węgiel aktywny itp.

W przemyśle farmaceutycznym z powodzeniem wykorzystuje się zjawisko tzw. adsorpcji jonowymiennej. To reakcja wymiany między jonami powierzchni adsorbującej a jonami o tym samym znaku ładunku w roztworze (wymieniacze jonowe). W ten sposób wytwarzana jest woda demineralizowana. Do celów farmaceutycznych i medycznych może być ona stosowana dopiero po przepuszczeniu jej przez filtry wyjąłwiające i usuwające substancje gorączkotwórcze.

Wymieniacze jonowe od niedawna mają zastosowanie w leczeniu schorzeń, przy których regulacja poziomu jonów we krwi i tkankach ma duże znaczenie, a więc w chorobach układu sercowo-naczyniowego, w nadciśnieniu, nefrozie i obrzękach. Dotychczas podstawą tego leczenia była dieta bezsolna, niestety kłopotliwa i źle tolerowana przez pacjentów. Obecnie ustąpiła ona miejsca wymieniaczom jonowym, zdolnym do wiązania jonów Na^+ , dzięki którym można zmniejszyć stężenie tych jonów w organizmie z jednoczesnym stosowaniem normalnej diety.

Bardzo ważne okazało się również zastosowanie wymieniaczy jonowych jako nośników leków o przedłużonym działaniu (depot). Zapewniają one utrzymanie minimalnego stężenia terapeutycznego przez dłuższy okres bez konieczności wielokrotnego podawania leku w ciągu doby. Dobór jonitu zależy od charakteru leku i zdolności jonowymiennej wymieniacza, która musi być tak dobrana, by jak najmniejsza jego ilość wiązała dużą ilość substancji leczniczej. Dodatkowo przy doborze należy zwrócić uwagę na takie właściwości fizyczne wymieniacza jak stopień kwasowości lub alkaliczności grup czynnych, ponieważ to one decydują o szybkości uwalniania kationów (lub anionów) leku, a także o wielkości ziaren wymieniacza, gdyż to ona wpływa na szybkość dyfuzji substancji związanej z głębszych warstw ku powierzchni wymieniacza. Na kationitach osadza się leki o charakterze zasadowym (np. alkaloidy), a na anionitach leki o charakterze kwaśnym (np. barbiturany).

Wykonanie ćwiczenia

1. WYZNACZANIE IZOTERMY ADSORPCJI KWASU OCTOWEGO NA WĘGLU AKTYWNYM

- Zadania:**
1. Z badać adsorpcję kwasu octowego na węglu aktywnym z roztworów wodnych o różnych stężeniach.
 2. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślić izotermę adsorpcji.
 3. W sposób graficzny wyznaczyć stałe w równaniu Freundlicha.

Wzory pomocnicze:

$$y = \frac{x}{m} = k \cdot c^n \quad (1) \quad \log y = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (2)$$

Wykonanie ćwiczenia:

Pomiar adsorpcji przeprowadza się wyznaczając stężenie kwasu octowego w roztworze przed adsorpcją (c_0) i po adsorpcji (c). Różnica między tymi dwiema wartościami (spadek stężenia kwasu octowego) jest ilością kwasu zaadsorbowanego na powierzchni węgla aktywnego $c_x = c_0 - c$.

1. Z roztworu kwasu octowego o stężeniu 2 mol/dm^3 (Uwaga: biureta automatyczna z kwasem octowym znajduje się na pierwszym stole) przygotować kolejno roztwory kwasu octowego o stężeniach $0,4$ i $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (po 140 cm^3) i $0,1, 0,05, 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (po 180 cm^3).
2. Obliczone uprzednio ilości 2 mol/dm^3 kwasu octowego kolejno odmierzyć przy użyciu biurety automatycznej do cylindra miarowego o pojemności 250 cm^3 i uzupełnić wodą destylowaną do wymaganej objętości (180 cm^3).
3. Roztwór z cylindra przelać do kolby stożkowej. Przygotować w ten sposób kolejne 4 roztwory.
4. Z tych roztworów do kolbek z doszlifowanym korkiem odmierzyć cylindrem miarowym po 100 cm^3 każdego roztworu i do każdego dodać po **2 g węgla aktywnego**. Wytrząsać kolbki przez 5 min i odstawić.
5. Z pozostałej ilości roztworów o stężeniu $0,4$ i $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pobrać do miareczkowania pipetą jednomiarową po 10 cm^3 , dodać kilka kropel fenoloftaleiny i zmiareczkować roztworem **NaOH** o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Otrzymane wyniki miareczkowania **pomnożyć przez 2,5**, aby wyliczyć ilość NaOH, jaką należałoby zużyć na zmiareczkowanie 25 cm^3 kwasu.
6. Z pozostałych trzech kolbek zawierających po 80 cm^3 roztworów (roztwory $0,1, 0,05, 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), pobrać pipetą jednomiarową po 25 cm^3 i zmiareczkować podobnie. **Miareczkowanie każdego roztworu należy wykonać dwukrotnie**, a do obliczeń przyjąć wartość średnią.

UWAGA: Miareczkowanie wykonujemy zgodnie z zasadami podanymi w podręczniku: **Chemia analityczna, pod red. R. Kocjana**.

7. Przesączyć przez bibułę wszystkie roztwory z węglem, odrzucając pierwsze $10 - 15 \text{ cm}^3$ przesączu, aby uniknąć błędu wynikającego z ew. rozcieńczenia roztworu wodą znajdującą się na lejku lub w kolbkach, do których sączy się roztwory.
8. Z uzyskanych przesączów pobrać po 2 próbki do miareczkowania. Przy czym objętość próbek przesączu uzyskana z roztworów o stężeniu $0,4$ i $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ wynosi po 10 cm^3 a próbki otrzymanych z roztworów o stężeniu $0,1, 0,05, 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ wynosi po 25 cm^3 .

9. Każdą próbkę zmiareczkować, jak poprzednio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworem **NaOH** wobec fenoloftaleiny. Uzyskują się w ten sposób wyniki miareczkowania roztworów kwasu octowego, które pozwolą na wyliczenie jego stężenia po adsorpcji.

Różnica objętości NaOH użytego do miareczkowania kwasu octowego przed i po adsorpcji pozwala obliczyć ile kwasu octowego „ubyło”, czyli ile kwasu zaadsorbowało się na węglu aktywnym. Ponieważ ilości kwasu octowego zaadsorbowanego na węglu aktywnym są zazwyczaj bardzo małe, dlatego w obliczeniach mole należy zamienić na milimole ($1 \text{ mol} = 1000 \text{ milimoli}$).

10. Wyniki zamieścić w Tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Wyniki miareczkowania kwasu octowego przed i po adsorpcji na węglu aktywnym

Przybliżone stężenie kwasu	$V_0 \text{ NaOH [cm}^3\text{]}$ (z miareczkowania roztworu przed adsorpcją)		$V \text{ NaOH [cm}^3\text{]}$ (z miareczkowania roztworu po adsorpcji)		$V_x = V_0 - V[\text{cm}^3]$
	pomiar	średnia	pomiar	średnia	
0,4	I	I	
	II		II		
	x 2,5	x 2,5			
0,2	I	I	
	II		II		
	x 2,5	x 2,5			
0,1	I.....	I.....	
	II.....		II.....		
0,05	I.....	I.....	
	II.....		II.....		
0,025	I.....	I.....	
	II.....		II.....		

Przykład podania wyników do Tabeli 1.

Do miareczkowania pobrano 2 próbki po 10 cm^3 z roztworu 140 cm^3 o stężeniu $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Otrzymało nie znikające zabarwienie fenoloftaleiny przy zużyciu kolejno I. $41,50$, II. $41,30 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH, co stanowi średnią $41,40 \text{ cm}^3$. Wartość tę należy pomnożyć przez $2,5$ co daje wynik $103,50 \text{ cm}^3$ (V_0). Do 100 cm^3 roztworu kwasu octowego, dodano 2 g węgla, wytrząśnięto, po adsorpcji odsączono i z przesączu pobrano 2 próbki po 10 cm^3 , które zmiareczkowano, używając kolejno I. $37,00$, II. $36,8 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH, tj. średnio $36,90 \text{ cm}^3$, co po pomnożeniu przez $2,5$ daje wartość (V) = $92,25 \text{ cm}^3$. Zatem z 25 cm^3 roztworu ubyło, w wyniku adsorpcji na węglu aktywnym, tyle moli kwasu octowego ile moli wodorotlenku sodu znajdującej się w objętości $V_x = 103,50 - 92,25 = 11,25 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH.

Tabela 2. Wyniki obliczeń

Stężenie kwasu [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	0,4	0,2	0,1	0,05	0,025
c_x [$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$]					
$\log c_x$ [$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$]					
c [$\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$]					
$\log c$ [$\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$]					

c_x jest ilością kwasu octowego w milimolach zaadsorbowaną na 1 gramie węgla aktywnego,

c jest stężeniem równowagowym (po adsorpcji) kwasu octowego w $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Przykład podania wyników do Tabeli 2.

Przy obliczaniu wartości C_x należy pamiętać, że wielkość ta wyraża ilość milimoli kwasu octowego zaadsorbowaną na 1 gramie węgla aktywnego. Tzn. należy uwzględnić, że adsorpcja przebiegała z objętości roztworu równej 100 cm^3 z udziałem 2 gramów adsorbentu.

Jak wiadomo, kwas octowy i NaOH zobojętniają się w stosunku molowym 1:1. Dlatego można przyjąć, że na węglu aktywnym zaadsorbowano taką ilość kwasu z jego 25 cm^3 roztworu, jaka jest zawarta w $11,25\text{ cm}^3$ $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ NaOH. Ilość milimoli, x , kwasu octowego wylicza się z proporcji:

$$\begin{array}{rcl} 1000\text{ cm}^3 & - & 0,1\text{ mol NaOH} \\ 11,25\text{ cm}^3 & - & x\text{ mola} \end{array}$$

stąd $x = 0,001125$ mola, tj. 1,125 mmola.

1. ADSORPCJA

(formularz opracowania wyników ćwiczenia)

Data wykonania ćwiczenia:

Imię i nazwisko studenta:

GS:

Imię i nazwisko opiekuna:

1. Zadania do wykonania

1.1 Zbadać adsorpcję kwasu octowego na węglu aktywnym z roztworów wodnych o różnych stężeniach

1.2 Na podstawie uzyskanych wyników wykreślić izotermę adsorpcji

1.3 W sposób graficzny wyznaczyć stałe w równaniu Freundlicha

2. Wielkości stosowane

- ilość adsorbentu, x , [mmol]
- masa adsorbentu, m , [g]
- ilość adsorbentu, x , zaadsorbowaną na m gramach adsorbentu, y , [mmol · g⁻¹]
- stężenie adsorbentu w fazie ciekłej, c , [mmol · dm⁻³]
- stała, k
- stała, n

3. Równania stosowane do obliczeń

$$y = \frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad (1) \quad \log y = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (2)$$

4. Wyniki

4.1 Adsorpcja kwasu octowego na węglu aktywnym z roztworów wodnych o różnych stężeniach

Tabela 1. Wyniki miareczkowania kwasu octowego przed i po adsorpcji na węglu aktywnym

Przybliżone stężenie kwasu	V ₀ [cm ³]		V [cm ³]		V _x = V ₀ - V [cm ³]
	pomiar	średnia	pomiar	średnia	
0,4	I	I	
	II		II		
	x 2,5		x 2,5		
0,2	I	I	
	II		II		
	x 2,5		x 2,5		
0,1	I.....	I.....	
	II.....		II.....		
0,05	I.....	I.....	
	II.....		II.....		
0,025	I.....	I.....	
	II.....		II.....		

V₀ - objętość NaOH użyta do miareczkowania roztworu kwasu octowego **przed adsorpcją**

V - objętość NaOH użyta do miareczkowania roztworu kwasu octowego **po adsorpcji**

V_x - różnica objętości NaOH użytego do miareczkowania kwasu octowego przed i po adsorpcji (pozwala obliczyć ile kwasu octowego „ubyło”, czyli ile kwasu zaadsorbowało się na węglu aktywnym)

Tabela 2. Wyniki obliczeń

Stężenie kwasu [mol·dm ⁻³]	0,4	0,2	0,1	0,05	0,025
c_x [mmol·g ⁻¹]					
log c_x [mmol·g ⁻¹]					
c [mmol·dm ⁻³]					
log c [mmol·dm ⁻³]					

c_x jest ilością kwasu octowego w milimolach zaadsorbowaną na 1 gramie węgla aktywnego,
 c jest stężeniem równowagowym (po adsorpcji) kwasu octowego w mmol·dm⁻³

5. Załączniki

5.1. Obliczenia (przykłady stosowanych obliczeń powinny zawierać jednostki)

5.2. Omówienie wyników i wnioski

5.3. Wykres 1: $c_x = f(c)$

5.4. Wykres 2: $\log c_x = f(\log c)$

Z wykresu **2** odczytać odpowiednie wartości liczbowe i wyliczyć stałe **k** i **n** ze wzoru Freundlicha (**2**), opierając się na przykładzie zamieszczonym w podręczniku „Chemia fizyczna” A. Danka.

Podpis studenta:

Podpis opiekuna:

Data: