

Adsorpcja

Adsorpcja

Na granicy faz:

gaz – ciecz

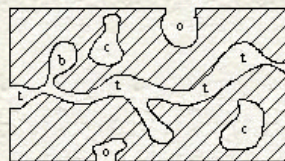
gaz - ciało stałe

ciecz – ciało stałe

ciecz - ciecz

ADSORPCJA NA GRANICY FAZ CIAŁO STAŁE - GAZ I CIAŁO STAŁE - CIECZ

Adsorbenty – ciała stałe o rozwiniętej powierzchni
powierzchnia właściwa
adsorbenty nieporowate (powierzchnia właściwa ok. 1 m²/g)
adsorbenty porowate (pow. wł. 100 – 1000 m²/g)



- o - Pory otwarte
- c - Pory zamknięte
- t - Pory transportujące
- b - Pory ślepe



I. Ziarno adsorbentu z widocznymi porami,

II. Różne kształty porów: a - stożkowy, b - cylindryczny, c - cylindryczny otwarty, d - butelkowy.

Klasyfikacja porów ze względu na średnicę:

mikropory < 2 nm,

mezopory 2 – 50 nm,

makropory > 50 nm

Klasyfikacja adsorbentów:

I. Nieporowate lub niskoporowate

1. Nieporowate

- a) otrzymywane przez strącanie krystalicznych osadów (BaSO_4)
- b) otrzymywanie przez mielenie

2. silniej rozdrobnione ciała nieporowate

- a) otrzymywane przez niepełne spalanie substancji organicznych (czarne sadze)
- b) otrzymywane przez niepełne spalanie substancji krzemooorganicznych (białe sadze)
- c) hydroliza chlorobezwodników kwasu krzemowego

3. Sadze grafitowane

II. Adsorbenty porowate

- 1) O strukturze korpuskularnej – żele krzemionkowe, uwodniony Al_2O_3 , aktywny tlenek magnezu
- 2) Powstałe na skutek działania aktywnymi gazami lub cieczami na szerokoporowate lub nieporowate ciała (węgiel aktywny, szkło sodowo-borowe)

Rodzaje oddziaływań zachodzących podczas adsorpcji:

- a) Niespecyficzne
- b) Specyficzne

Klasyfikacja adsorbentów wg ich charakteru

Klasa	Nazwa	Charakterystyka powierzchni	Przykłady
Typ I	Adsorbenty niespecyficzne	Brak grup funkcyjnych	Grafitowane sadze, polimery
Typ II	Adsorbenty specyficzne dodatnie	Grupy -OH o kwasowym charakterze o sprotonizowanych atomach wodoru, lub zawierające aprotonowe grupy kwasowe lub kationy o małym promieniu	Żel krzemionkowy, zeolity
Typ III	Adsorbenty specyficzne ujemne	Wiązania lub grupy atomów o skupionym na ich peryferiach ładunku ujemnym	Żel krzemionkowy z chemicznie wprowadzonymi grupami -CN

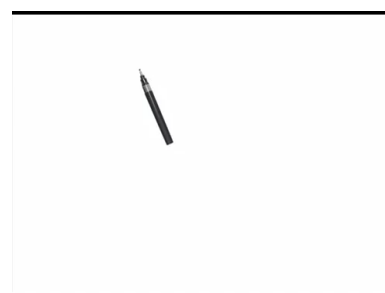
Klasyfikacja adsorbentów

Podział według Kisielewa

Typ I – adsorbenty niespecyficzne – brak grup funkcyjnych na powierzchni, nie wymieniają jonów – sadze grafitowane, polimery, węglowodory nasycone.

Typ II – adsorbenty specyficzne dodatnie – grupy -OH na powierzchni o charakterze kwasowym, np. $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Nie obsadzone orbitale d atomu Si powodują przesunięcie elektronów w powierzchniowych grupach -OH i dlatego częściowo protony pojawiają się na powierzchni.

Typ III – adsorbenty specyficzne ujemne – wiązania lub grupy atomów ze skupionym na nim ładunkiem ujemnym. Często otrzymuje się przez „nałożenie” na powierzchnię adsorbentu niespecyficznego monomolekularnej warstwy cząsteczek lub makrocząsteczek z grupy B.



Adsorpcja fizyczna i chemiczna (chemisorpcja), różnice:

	Fizyczna	Chemiczna
Ciepło adsorpcji, kJ/mol	20-40	>80
Desorpcja	łatwa	trudno przebiega
Warstwowość adsorp.	jedna i wielo-	jedna
Zależność od temp.	maleje	rośnie
Szybkość	duża	mała
Specyficzność	mała	wysoka
Desorbowany związek	nie zmieniony	zwykle inny

Synoptic table 25.1* Maximum observed enthalpies of physisorption

Adsorbate	$\Delta_{ad}H^{\circ}/(\text{kJ mol}^{-1})$
CH ₄	-21
H ₂	-84
H ₂ O	-59
N ₂	-21

Synoptic table 25.2* Enthalpies of chemisorption, $\Delta_{ad}H^{\circ}/(\text{kJ mol}^{-1})$

Adsorbate	Adsorbent (substrate)		
	Cr	Fe	Ni
CH ₄	-427	-285	-243
CO	-192	-192	-192
H ₂	-188	-134	-134
NH ₃	-188	-188	-155

<http://ebooks.bfwpub.com/pchemoup.php>

Równowaga dynamiczna - liczba cząsteczek adsorbujących się jest równa liczbie cząsteczek desorbujących się.

$$A_{des} = A_{ads}$$

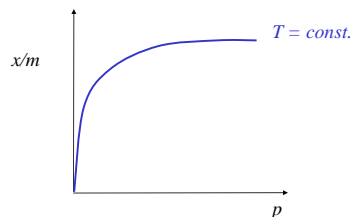
$$K_{ads} = \frac{[A_{ads}]}{[A]}$$

$$\Gamma_A = K_{ads} C_A$$

równanie izotermi Henry'ego

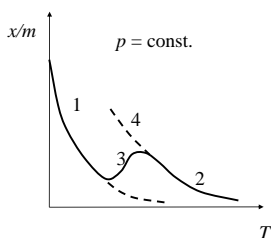
Γ_A - stężenie w warstwie powierzchniowej

C_A - stężenie w fazie objętościowej (gazie lub cieczy)



Izotermi adsorpcji amoniaku na węglu aktywnym

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



Izobara adsorpcji fizycznej i chemicznej

Równanie izoterm adsorpcji Freundlicha

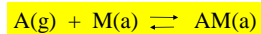
$$y = x/m = k p^{1/n}$$

$$\log x/m = \log k + 1/n \log p$$

Teoria adsorpcji Langmuira.

Założenia:

- 1) powierzchnia ciała stałego posiada określoną liczbę miejsc, zwanych centrami aktywnymi,
- 2) na jednym miejscu aktywnym może zaadsorbować się jedna cząsteczka,
- 3) wiązania cząsteczek adsorbatu z miejscem aktywnym może być fizyczne lub chemiczne,
- 4) zaadsorbowane cząsteczki tworzą warstwę monomolekularną i nie występuje między nimi żadne wzajemne oddziaływanie,
- 5) cząsteczki nie wykazują ruchu translacyjnego w płaszczyźnie adsorbentu,
- 6) energia adsorpcji jest stała i nie zależy od stopnia pokrycia powierzchni, θ ,
- 7) występuje równowaga między cząsteczkami zaadsorbowanymi na powierzchni a cząsteczkami fazy ruchomej.



$$\theta = n_s / n_{a,maks}$$

$$v_a = k_a (1 - \theta) P$$

$$v_d = k_d \theta$$

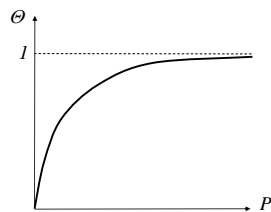
$$k_a (1 - \theta) P = k_d \theta$$

$$\theta = KP / (1 + KP)$$

$$\text{gdzie } K = k_a / k_d$$



Irving Langmuir, ur. 31 stycznia 1881 r., zm. 16 sierpnia 1957 r.,
nagroda Nobla z chemii w 1932 r.

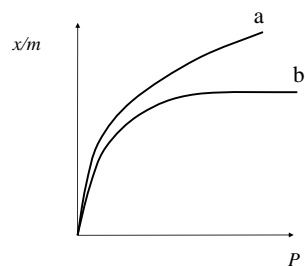
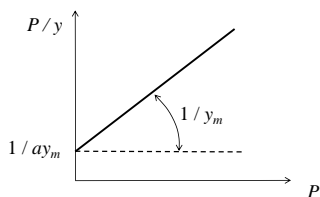


Zależność stopnia pokrycia, θ , powierzchni od ciśnienia gazu P

$$y = x/m = y_m a P / (1 + a P)$$

W zapisie prostoliniowej zależności:

$$P/y = (P/y_m) + (1/a y_m)$$



Porównanie kształtu izotermy adsorpcji Freundlicha (a)
i Langmuira (b)

Teoria i równanie izotermy adsorpcji BET

Przyjmuje założenia teorii Langmuira z pewnym uzupełnieniem, że na powierzchni adsorbentu znajdują się zespoły wielu warstw cząsteczek adsorbentu.



Model wielowarstwowej adsorpcji wg teorii BET

Równanie BET:

$$a = [a_m \cdot c \cdot (p/p^0)] / [1 - (p/p^0)] \cdot [1 + (c-1) \cdot p/p^0]$$

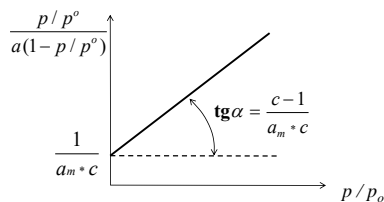
p^0 - parcie pary nasyconej

p/p^0 - ciśnienie względne substancji w fazie pary

Równanie BET stanowi obecnie najważniejszą podstawę obliczania powierzchni właściwej adsorbentów i katalizatorów.

$$S = a_m \cdot N_A \cdot \omega_m$$

$$(p/p^0) / [a(1 - p/p^0)] = 1 / (a_m \cdot c) + [(c-1) / a_m \cdot c] \cdot (p/p^0)$$



Przykład 6.2.

Objętość, V , azotu, mierzona w warunkach normalnych, niezbędna do pokrycia 1 grama silnie rozdrobnionego węgla aktywnego warstwą monomolekularną, wynosi 129 cm^3 . Wylczyć powierzchnię właściwą węgla aktywnego, jeżeli każda zaadsorbowana cząsteczka azotu, zajmuje powierzchnię $16,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Rozwiązanie:

$$129 \text{ cm}^3 = 0,129 \text{ dm}^3; n = 0,129 \text{ dm}^3 / (22,4 \text{ dm}^3 / \text{mol}) = 0,00576 \text{ mola.}$$

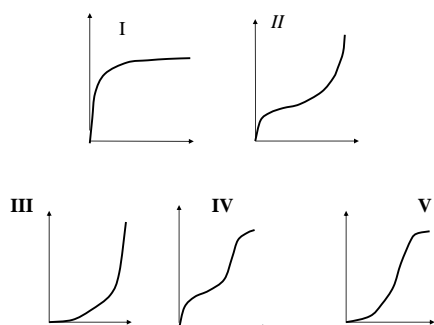
1 mol N_2 zawiera $6,02 \cdot 10^{23}$ cząsteczek, to 0,00576 mola azotu zawiera:

$$X = (6,02 \cdot 10^{23} \text{ cząsteczek/mol}) \cdot (0,00576 \text{ mol}) = 3,467 \cdot 10^{21} \text{ cząsteczek}$$

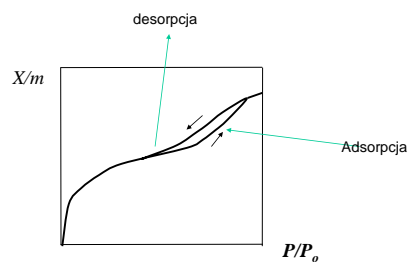
$$1 \text{ m}^2 = 10\,000 \text{ cm}^2, \text{ to } 16,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2.$$

$$S = (16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{cząsteczka}) \cdot (3,467 \cdot 10^{21} \text{ cząsteczek}) = 561 \text{ m}^2.$$

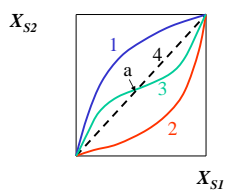
Typy izoterm adsorpcji:



Histereza adsorpcji



Izoterma adsorpcji z roztworu



Izoterma rzeczywistej adsorpcji roztworu binarnego (ilości substancji wyrażone w ułamkach molowych); 1 - adsorpcja dodatnia składnika 2 w całym zakresie stężeń, 2 - ujemna adsorpcja składnika 2 w całym zakresie stężeń, 3 - niewielka adsorpcja obu składników z roztworu, a - punkt azeotropowy adsorpcji

Ciśnienie w równaniach izoterm adsorpcji Langmuira i Freundlicha zastępuje się stężeniem

$$y = \frac{y_m \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad a = \frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

Czynniki wpływające na adsorpcję

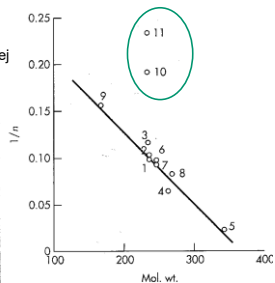
rozpuszczalność adsorbentu,
pH,
właściwości adsorbentu,
temperatura.

rozpuszczalność

adsorpcja jodu z roztworów CCl_4 , CHCl_3 , CS_2
charakteryzuje się stosunkiem: 1 : 2 : 4,5,
stosunek rozpuszczalności jodu w tych rozpuszczalnikach
jest odwrotny;

adsorpcja związków należących do szeregu
homologicznego;

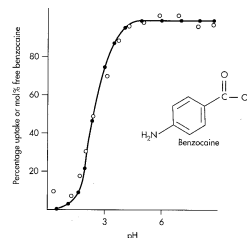
korelacja stałej $1/n$ (z równania
Freundlicha) i masy cząsteczkowej
adsorbentu.



Korelacja pomiędzy stałą Freundlicha, $1/n$, i masą cząsteczkową;
(1) prokaina, pH 7, (2) prokaina, pH 11, (3) lidokaina, pH 7, (4)
tetrakaina, pH 7, (5) cynchokaina, pH 7, (6) mepivakaina, pH 6,6, (7)
mepivakaina, pH 8,6, (8) chlorprokaina, pH 7, (9) benzokaina, pH 7,
(10) fenobarbital, pH 7, (11) fenobarbital, pH 9.

I. Abe i wsp. J. Pharm. Sci. 1990, 79, 354.

pH – wpływa na stopień dysocjacji (jonizacji) substancji

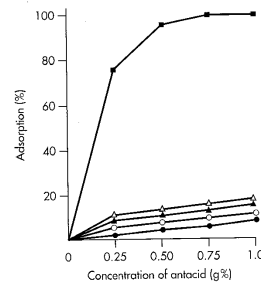


Adsorpcja benzokainy na sproszkowanym nylonie 6 (polikaprolaktam)
z roztworu buforowanego o sile jonowej $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$,

(●) i krzywa dysocjacji benzokainy w zależności od pH (°)

właściwości adsorbentu

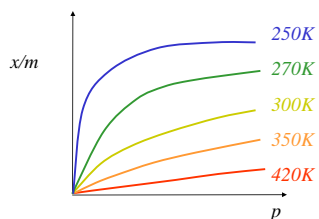
wielkość powierzchni właściwej,
kształt i wielkość porów
stopień rozdrobnienia,
charakter chemiczny powierzchni



Adsorpcja digoksyny na wybranych środkach zobojętniających, 37 °C,
(■) trójkrzemian magnezu, (Δ) tlenek glinu, (▲) tlenek magnezu,
(●) węglan wapnia

SAH Khalil, J. Pharm Pharmacol.1964, 26, 961.

temperatura



Izotermy adsorpcji amoniaku na węglu aktywnym

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ADSORPCJA JONOWYMIENNA

Zdolność ciała stałego do wymiany jonów z roztworem to adsorpcja jonowymienna.

Wymieniacze jonowe:

kationity i anionity

Kationity mają grupy funkcyjne: sulfonowe, karboksylowe,
fenolowe, tiofenolowe.

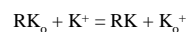
Anionity mają grupy funkcyjne: aminy I-rzędowe, aminy II-
rzędowe, aminy III-rzędowe, czwartorzędowe grupy
amoniowe

Rodzaje wymienniaczy jonowych:

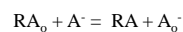
- naturalne (zeolity, bentonity, kaolinity, niektóre gleby),
- półsyntetyczne (substancje pochodzenia naturalnego poddane obróbce chemicznej),
- syntetyczne

Proces wymiany jonowej:

na kationicie:

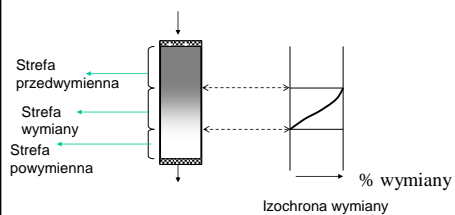


na anionicie:

**Proces regeneracji kationitu****Technika procesów wymiany jonowej:**

statyczny (stacjonarny),

dynamiczny (kolumnowy)

**Czynniki wpływające na proces wymiany jonowej:**

wielkość ładunku jonu, promień jonowy, stopień hydratacji, pH roztworu, stężenie jonów, stopień dysocjacji grup funkcyjnych jonitu.

W zależności od energii wymiennej można jony ustawić w pewien szereg:

dla kationów



dla anionów



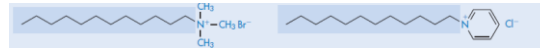
ASORPCJA NA GRANICY FAZ GAZ - CIECZ

Klasyfikacja związków powierzchniowoczynnych

Anionowe



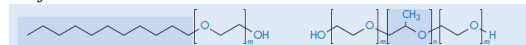
Kationowe



Związki tworzące jony obojaczne



Niejonowe



Fragmenty hydrofobowe cząsteczek są przyciemnione

Związki amfifilowe na granicy faz

$$w = \sigma \Delta A$$

ΔA – zwiększenie pola powierzchni granicy faz

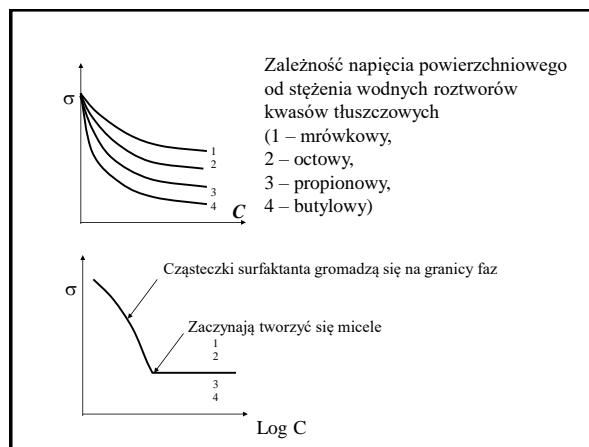
σ – napięcie powierzchniowe

Związki amfifilowe na granicy faz

Związek	Napięcie powierzchniowe	Napięcie międzyfazowe
woda	72 (mN m ⁻¹)	-
glicerol	63	-
kwas olejowy	33	16 (mN m ⁻¹)
benzen	29	35
chloroform	27	33
n-oktanol	27	8,5
czterochlorek węgla	27	45
olej z oliwek	36	33
n-oktan	22	51
eter etylowy	17	11

Zmiana napięcia powierzchniowego w zależności od stężenia surfaktantu – krytyczne stężenie micelizacji - CMC

-krytyczne stężenie micelizacji (CMC):
jest to najmniejsze stężenie surfaktantu, przy którym obecne są agregaty jego cząsteczek w roztworze.



Adsorpcja na granicy faz – równanie Gibbsa

Schematyczne przedstawienie granicy faz układów ciecz – ciecz i gaz - ciecz

Adsorpcja na granicy faz – równanie Gibbsa

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d(\ln c)} = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

$$\Gamma = -\frac{1}{xRT} \frac{d\sigma}{d(\ln c)} = -\frac{1}{xRT} \frac{d\sigma}{2,303d(\log c)}$$

x - przyjmuje wartości od 1 (dla jonowych surfaktantów w roztworach rozcieńczonych lub w obecności nadmiaru elektrolitu) do 2 (dla roztworów stężonych).

Pole powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę surfaktanta na granicy faz

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma_2}$$

N_A - liczba Avogadro

Γ_2 – nadmiar powierzchniowy Gibbsa

Przykład

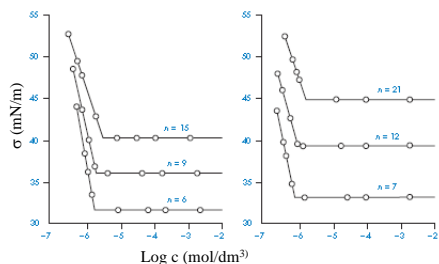
Nachylenie zależności σ vs. $\log c$ (tuż przed wartością CMC) dla leku przeciwhistaminowego (difenhydramina) wynosi $-0,0115 \text{ N m}^{-1}$ w temp. $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Ile wynosi pole powierzchni zajmowanej przez jedną cząsteczkę tego leku na granicy faz gaz - ciecz?

Przyjmując $x = 1,0$

$$\Gamma_2 = \frac{0,0115}{8,314 \cdot 303 \cdot 2,303} = 1,982 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$A = \frac{1}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,982 \cdot 10^{-6}} = 83,8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ na cząsteczkę}$$

Wpływ struktury surfaktantu na aktywność powierzchniową



Zmiana napięcia powierzchniowego surfaktantów niejonowych o ogólnym wzorze $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_{15}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ dla grup związków o różnej liczbie, n , grup oksyetylenowych,

wg P.H. Elworthy i C.B. Macfarlane

Wpływ struktury surfaktantu na aktywność powierzchniową

Reguła Traube'go:

dla rozcieńczonych roztworów surfaktantów, należących do jednego szeregu homologicznego, aby uzyskać takie samo obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu, należy zastosować trzykrotnie mniejsze stężenie molowe środka powierzchniowoczynnego w porównaniu do związku, zawierającego w łańcuchu węglowodorowym mniejszą o jeden liczbę grup CH_2 .

Przykład

Obniżenie napięcia powierzchniowego anionowego surfaktantu ($M = 328$), cząsteczka z hydrofobowym łańcuchem alkilowym o dł. 16 atomów węgla, jest równe 15 mN/m przy stężeniu $0,0276 \%$ w/v. Ile powinno wynosić stężenie surfaktantu z identyczną grupą hydrofilową i z łańcuchem alkilowym o długości 14 atomów węgla, aby uzyskać identyczne obniżenie napięcia powierzchniowego przy założeniu, że oba stężenia są poniżej CMC?

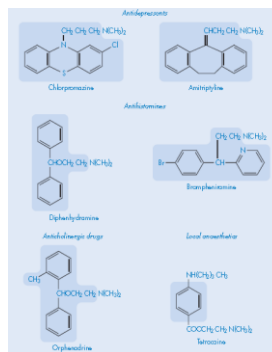
Stężenie molowe surfaktantu C_{16} jest równe $8,415 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

$$8,415 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 3 = 75,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

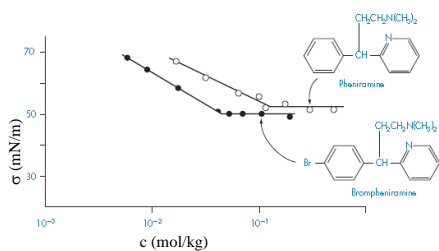
$$M(C_{14}) = 328 - 28 = 300$$

$$\text{Zatem stężenie } (C_{14}) = 0,227 \%$$

Aktywność powierzchniowa leków



Fragmety hydrofobowe cząsteczek są zaciemnione.



Napięcie powierzchniowe leków antyhistaminowych w funkcji ich stężenia, temp. $30 \text{ }^\circ\text{C}$, ilustracja wpływu podstawnika, Br, w pierścieniu fenylowym

Medyczne i farmaceutyczne implikacje procesu adsorpcji

- adsorpcja trucizn
- maskowanie smaku, zapachu
- adsorpcja leków w obecności innych środków leczniczych (antycydy)
- utrzymywanie stałej wilgotności
- hemoperfuzja
- adsorpcja podczas formowania postaci leku

Adsorpcja z roztworu

Adsorpcja z roztworu jest to zjawisko polegające na gromadzeniu się w warstwie powierzchniowej stałego adsorbentu substancji w stosunku do ilości tej substancji, jaka tam się znajduje w przypadku gdy adsorpcja nie występuje. Wartość adsorpcji a można wyznaczyć z równania:

$$a = \frac{V(c_0 - c_r)}{m} + V_w c_r$$

a - adsorpcja rzeczywista [mol/kg lub mol/g]

C_0 - stężenie początkowe adsorbentu w roztworze [mol/l]

C_r - stężenie końcowe adsorbentu (stężenie w stanie równowagi po adsorpcji) [mol/l]

m - masa adsorbentu [kg lub g]

V - objętość roztworu [l]

V_w - objętość właściwa warstwy powierzchniowej adsorbentu (iloczyn powierzchni właściwej adsorbentu i grubości tej warstwy) [m³/kg lub l/kg]

$$a = \frac{V(c_0 - c_r)}{m} + V_w c_r$$

Adsorpcja nadwymiarowa

Określa liczbę moli adsorbentu znajdującą się w warstwie powierzchniowej niezależnie od tego czy do adsorpcji doszło

Adsorpcja nadwymiarowa – określa ilość moli adsorbentu jaka ubyła z roztworu w wyniku adsorpcji przez m gramów adsorbentu (lub przez m^2 powierzchni).

Powierzchnia adsorpcyjna jednostkowej masy adsorbentu, na której zachodzi adsorpcja monomolekularna to powierzchnia właściwa adsorbentu S_a [m²/kg lub m²/g].

$$S_a = a_{max} q N_A$$

a_{max} - maksymalne stężenie powierzchniowe [mol/kg lub mol/g]

q - powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę adsorbentu w warstwie monomolekularnej [m²]

N_A - liczba Avogadra

Badając adsorpcję benzenu z roztworu n-heptanu, Kisielow posługiwał się żelazem krzemionkowym szeroko porowatym o powierzchni właściwej 200 m²/g. Ustalił, że grubość warstwy powierzchniowej w tej adsorpcji wynosi 0,375 nm. Biorąc 1 g żeluz i 20 cm³ roztworu określił stężenia przed adsorpcją ($C_0 = 4,04$ mol/l) oraz po adsorpcji ($C_r = 4,00$ mol/l). Oblicz adsorpcję nadmiarową i rzeczywistą.

$$a = \frac{V(c_0 - c_r)}{m} + V_w c_r$$

Adsorpcja nadmiarowa

$$\frac{V(C_0 - C_r)}{m} = \frac{0,021(4,04 - 4,00)\text{mol/l}}{1\text{g}} = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/g} = 0,08 \text{ mmol/g}$$

Adsorpcja rzeczywista

$$a = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/g} + ((200 \text{ m}^2/\text{g}) \times (3,75 \times 10^{-10} \text{ m}) \times (4000) \text{ mol/m}^3) = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol/g} = 1,1 \text{ mmol/g}$$

Adsorpcja z roztworu

Izoterma Freundlicha

$$a = k c_r^{\frac{1}{n}}$$

$$\log a = 1/n \log C_r + \log k$$

a – adsorpcja rzeczywista

C_r – stężenie końcowe adsorbentu w roztworze w stanie równowagi

k, n – współczynniki zależne od rodzaju adsorbentu i adsorbentu

- 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/dm³ (Uwaga: biureta automatyczna z kwasem octowym znajduje się na pierwszym stole) przygotować kolejno roztwory kwasu octowego o stężeniach 0,4 i 0,2 mol·dm⁻³ (po 140 cm³) i 0,1, 0,05, 0,025 mol·dm⁻³ (po 180 cm³).
- 2. Obliczone uprzednio ilości 2 mol/dm³ kwasu octowego kolejno odmierzyć przy użyciu biurety automatycznej do cylindra miarowego o pojemności 250 cm³ i uzupełnić wodą destylowaną do wymaganej objętości (180 cm³).

- 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 cm³ 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 mol·dm⁻³ pobrać do miareczkowania pipetą jednomiarową po 10 cm³, dodać kilka kropel fenoloftaleiny i zmiareczkować roztworem NaOH o stężeniu 0,1 mol·dm⁻³. Otrzymane wyniki miareczkowania pomnożyć przez 2,5, aby wyliczyć ilość NaOH, jaką należałoby zużyć na zmiareczkowanie 25 cm³ kwasu.

- 6. Z pozostałych trzech kolbek zawierających po 80 cm³ roztworów (roztwory 0,1, 0,05, 0,025 mol·dm⁻³), pobrać pipetą jednomiarową po 25 cm³ i zmiareczkować podobnie. Miareczkowanie każdego roztworu należy wykonać dwukrotnie, a do obliczeń przyjąć wartość średnią.
- 7. Przesączyć przez bibułę wszystkie roztwory z węglem, odrzucając pierwsze 10 - 15 cm³ 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 mol·dm⁻³** wynosi po 10 cm³ a próbek otrzymanych z roztworów o stężeniu **0,1, 0,05, 0,025 mol·dm⁻³** wynosi po 25 cm³.
- 9. Każdą próbkę zmiareczkować, jak poprzednio **0,1 mol·dm⁻³** roztworem **NaOH** wobec fenoloftaleiny. Uzyskują się w ten sposób wyniki miareczkowania roztworów kwasu octowego, które pozwolą na wyliczenie jego stężenia po adsorpcji.

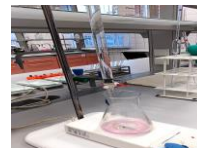
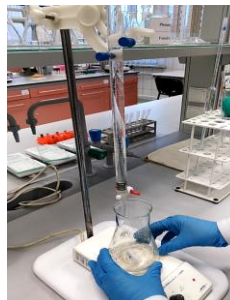
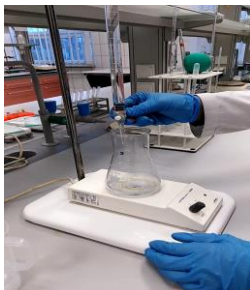
- Różnica objętości NaOH użytego do miareczkowania kwasu octowego przed i po adsorpcji pozwala obliczyć ile kwasu octowego „ubyło”, czyli ile kwasu zaadsorbowało się na węglu aktywnym. Ponieważ ilości kwasu octowego zaadsorbowanego na węglu aktywnym są za-zwyczaj bardzo małe, dlatego w obliczeniach mole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

- **Przykład podania wyników do Tabeli 1.**
- Do miareczkowania pobrano 2 próbki po 10 cm³ z roztworu 140 cm³ o stężeniu 0,4 mol·dm⁻³. Otrzyma-no nie znikające zabarwienie fenoloftaleiny przy zużyciu kolejno I. 41,50, II. 41,30 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ NaOH, co stanowi średnią 41,40 cm³. Wartość tę należy pomnożyć przez 2,5 co daje wynik 103,50 cm³ (V₀).

- Do 100 cm³ roztworu kwasu octowego, dodano 2 g węgla, wytrząsnięto, po adsorpcji odsączono i z przesączu pobrano 2 próbki po 10 cm³, które zmiareczkowano, używając kolejno I. 37,00, II. 36,8 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ NaOH, tj. średnio 36,90 cm³, co po pomnożeniu przez 2,5 daje wartość (V) = 92,25 cm³. Zatem z 25 cm³ 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 cm³ 0,1 mol·dm⁻³ NaOH.

- Przy obliczaniu wartości cx 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 cm³ 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 zaadsorbowała się taka ilość kwasu z jego 25 cm³ roztworu, jaka jest zawarta w 11,25 cm³ 0,1 mol dm⁻³ NaOH. Ilość milimoli, x, kwasu octowego wylicza się z proporcji:
 - 1000 cm³ - 0,1 mol NaOH
 - 11,25 cm³ - x mola
 - stąd x = 0,001125 mola, tj. 1,125 mmola.



Przybliżone stężenie kwasu	Objętość kwasu odpowiadająca objętości 0,1 mol/L NaOH uzyskana w cm ³		
	przed adsorpcją	po adsorpcji	Zaadsorbowany kwas
0,4	98,38	86,75	11,63
0,2	50,5	40,13	10,37
0,1	25,3	19,55	5,75
0,05	12,7	8,65	4,05
0,025	6,45	3,5	2,95

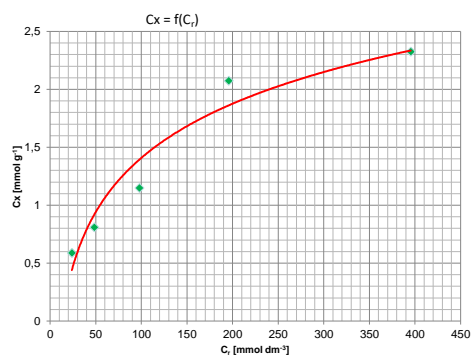
- Wyznaczenie stężenia kwasu po adsorpcji
- Przykładowe obliczenie
- $C_x = \frac{(11,65 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ mol/l})}{1000 \text{ ml}} \cdot 4 = 4,652 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Przybliżone stężenie kwasu M	Stężenie kwasu		
	przed adsorpcją mM	Zaadsorbowane mM na 2 g węglą	Równowagowe mM
0,4	400	4,652	395,348
0,2	200	4,148	195,852
0,1	100	2,3	97,7
0,05	50	1,62	48,38
0,025	25	1,18	23,82

Graficzne określanie parametrów izotermi Freundlicha

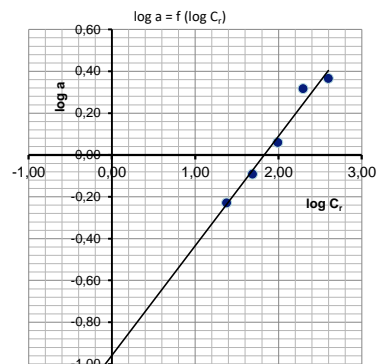
Zad. W celu wyznaczenia współczynników w izotermie adsorpcji Freundlicha dokonano kilku pomiarów, których wyniki przedstawiono w tabeli poniżej:

C_x [mmol g ⁻¹]	2,326	2,074	1,15	0,81	0,59
C_r [mmol dm ³]	395,358	195,852	97,7	48,38	23,82



W celu wyliczenia współczynników „n, k” całość tabeli zlogarytmowano

$\log C_x$ [mmol g ⁻¹]	0.37	0.32	0.06	-0.09	-0.23
$\log C_r$ [mmol dm ⁻³]	2.60	2.29	1.99	1.68	1.38



$$1/n = 0.5249; n = 1.905; \log k = -0.9588; k = 0,11$$