Adsorpcja kwasów organicznych, jednokarboksylowych na węglu aktywnym.

1. Wstęp

Adsorpcja jest to proces zwiększania się stężenia jednej substancji (adsorbatu) na granicy faz drugiej substancji (adsorbentu). Zjawisko to zachodzi z powodu nienasycenia oddziaływań międzycząsteczkowych na powierzchni fazy, z czym wiąże się pewien nadmiar energii swobodnej F. Obniżenie tej energii, jako naturalne dążenie każdego układu do osiągnięcia minimum energii swobodnej jest procesem samorzutnym ($\Delta F < 0$; V, T = const.). Układ obniża swą energię swobodną przyłączając w samorzutnym procesie adsorbat siłami fizycznymi (typu van der Waalsa) lub chemicznymi (pod warunkiem, że spełnione są pewne warunki: odpowiednia temperatura, energia aktywacji, specyficzne centra mogące utworzyć wiązanie chemiczne między adsorbentem a adsorbatem).

Adsorpcja z roztworu na powierzchni ciała stałego jest procesem złożonym. Zależy ona nie tylko od oddziaływań adsorbent – adsorbat, ale także od wzajemnych oddziaływań między cząsteczkami roztworu oraz od oddziaływań adsorbent – rozpuszczalnik. Do opisu stosuje się izotermę Freundlicha lub izotermę Langmuira.

Izoterma Freundlicha zazwyczaj spełniona jest dla większości stężeń. Dla małych stężeń obserwuje się zwykle brak proporcjonalności między x/m a stężeniem c. Empiryczne równanie Freundlicha ma postać:

$$\frac{x}{m} = K \cdot c^{1/n},$$

gdzie

x – masa substancji zaadsorbowanej z roztworu przez m gramów adsorbentu pozostającego w równowadze z roztworem o stężeniu c.

c – stężenie roztworu [mol/dm^3]

K, n – stałe zależne od T, rodzaju adsorbenta, adsorbatu

Jeśli wyniki doświadczalne spełniają równanie Freundlicha to zależność

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log c$$

powinna mieć przebieg prostoliniowy, a stałe K i n można odczytać z wykresu.

Izoterma Langmuira przy założeniu, że substancja adsorbuje się monomolekularną warstwą adsorpcyjną, w przypadku adsorpcji z roztworu na granicy faz: ciecz – ciało stałe ma postać:

$$\frac{x}{\mathrm{m}} = \left(\frac{x}{m}\right)_{max} \frac{kc}{1 + kc}$$

gdzie

k – stała

x/m– masa substancji zaadsorbowanej z roztworu na 1 g adsorbenta

c – stężenie równowagowe roztworu, przy x g zaadsorbowanej substancji

$(x/m)_{max}$ – maksymalna ilość substancji, która może być zaadsorbowana monowarstwą przez 1 g adsorbentu.

Jeśli wyniki doświadczalne spełniają równanie Langmuira, to zależność:

$$\frac{c}{(\frac{x}{m})} = \frac{1}{k(\frac{x}{m})_{\max}} + \frac{c}{(\frac{x}{m})_{\max}}$$

powinna mieć przebieg prostoliniowy, a stałe k oraz $(x/m)_{max}$ odczytuje się z wykresu.

2. Cel ćwiczenia.

Wyznaczenie izotermy adsorpcji wybranych jednokarboksylowych kwasów organicznych na powierzchni węgla aktywnego.

3. Szkło i odczynniki.

Szkło: kolbki stożkowe ze szlifem o pojemności 250 cm^3, lejki szklane, biurety, kolbki bez szlifów do miareczkowania, wytrząsarka, kolby miarowe o pojemności 50 ml lub 100 ml
Odczynniki: węgiel aktywny, pylisty; roztwory kwasów organicznych ok.2M (mrówkowy, octowy, propionowy): r-ry NaOH do miareczkowania: 0,1M i 0,01M; 1% alkoholowy r-ór fenoloftaleiny

4. Sposób wykonania ćwiczenia.

1) Przygotować wyjściowy roztwór wskazanego przez prowadzącego kwasu organicznego (kwasy do wyboru: mrówkowy, octowy, propionowy):
   a) o stężeniu dokładnie 2 M, jeśli dostępna jest odważka analityczna (tzw. fiksanal),
   b) o stężeniu około 2 M, jeśli roztwór będzie sporządzany ze stężonego kwasu.
2) Przez rozcieńczenie wodą destylowaną przygotować roztwory kwasów do adsorpcji:
   a) jeśli do sporządzenia roztworu wyjściowego wykorzystano odważkę analityczną po 50 ml o stężeniach od 0,05 do 0,4 mol/dm^3 (ilość i stężenie próbek określa prowadzący ćwiczenie),
   b) jeśli do sporządzenia roztworu wyjściowego wykorzystano stężony kwas po 100 ml o stężeniach od około 0,05 do około 0,4 mol/dm^3 (ilość i stężenie próbek określa prowadzący ćwiczenie).
3) Określić dokładne stężenie (c_1) przygotowanych roztworów kwasu
   a) jeśli do ich sporządzenia wykorzystano wyjściowy roztwór kwasu o dokładnym stężeniu 2 M sporządzony z odważki analitycznej przyjąć wartości wynikające z rozcieńczenia, czyli te zadane przez prowadzącego,
   b) jeśli do ich sporządzenia wykorzystano roztwór wyjściowe o przybliżonym stężeniu 2 M przygotowany ze stężonego kwasu należy dokładną zawartość kwasu (c_1) w roztworach ustalić przez miareczkowanie 0,1 M lub 0,01 M roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny. Dla kwasów o stężeniach od 0,4 M do 0,1 M bierzemy do miareczkowania 10 cm^3 r-ru (zużyjemy titranta 0,1 M odpowiednio od ok 40 do ok 10 cm^3); dla kwasów o niższych stężeniach bierzemy do miareczkowania 5 cm^3 roztworu (zużyjemy ok. 20 – 25 cm^3 titranta 0,01 M).
4) W suchych kolbach erlenmayera ze szlifem o pojemności 250 – 300 ml odważyć między 1 a 2 g pylistego węgla aktywnego (zapisać dokładną wartość masy (m) adsorbentu), a następnie wlać po 50 cm^3 sporządzonych roztworów kwasu i wytrząsać na wytrząsarce 20 min przy około 400 wahnięciach na minutę. Zanotować temperaturę procesu. (Jeśli proces ma być prowadzony w wyższej temperaturze, po 10 min. wytrząsania, wstawić kolbki do termostatu na 20 min., wytrząsając, co pewien czas.)
5) Roztwory przesączyć przez sączki karbowane z bibuły filtracyjnej do suchych kolb stożkowych bez szlifu. Uwaga! Do kolb z węglem nie wolno dodawać wody. Węgla na sączku nie wolno przemywać wodą.
6) Ustalić stężenie kwasu po adsorpcji (c_2) przez miareczkowanie 0,1 M lub 0,01M roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny. Pobierać do kolb stożkowych bez szlifu, z szeroką szyją o pojemności 300 ml próbki z przesączu do miareczkowania. Dla kwasów o stężeniach od 0,4 do 0,1 M bierzemy do miareczkowania 10 cm^3 r-ru (zużyjemy titranta 0,1 M odpowiednio od ok 40 do ok 10 cm^3); dla kwasów o niższych stężeniach bierzemy do miareczkowania 5 cm^3 roztworu (zużyjemy ok. 20 – 25 cm^3 titranta 0,01M).

7) Roztwory po miareczkowaniu wylać do zlewu. Węgiel wyrzucić do odpadów komunalnych. Niezużyty titrant wylać do zlewu lub zlać po konsultacji z prowadzącym do kolby z odczynnikiem.
8) Zadane parametry i wyniki miareczkowania zestawić w tabeli i przedłożyć prowadzącemu do akceptacji.

5. Przykładowe parametry.

Tabela 1 Przykładowe parametry.

Kwas	Stężenie/przybliżone stężenie, M							
Mrówkowy	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05
Octowy	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05
Propionowy	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05

6. Opracowanie wyników.

1) Obliczyć stężenie kwasu przed (c1) i po (c2) procesie adsorpcji na węglu aktywnym.
2) Obliczyć masę kwasu zawartego w całej ilości roztworu (tu 50 cm3) dla kolejnych próbek przed (m1) i po (m2) adsorpcji.
3) Dla każdego roztworu obliczyć masę kwasu, która uległa adsorpcji x=m1-m2, oraz adsorpcję właściwą przeliczaną na 1 g adsorbenta: x/m
4) Wyniki obliczeń zamieścić w tabeli (patrz Tabela 2)
5) Narysować wykresy zależności:
   a) dla izotermy Freundlicha $\log\left(\frac{x}{m}\right) = f(\log(c))$
   b) dla izotermy Langmuira $\frac{c}{\left(\frac{x}{m}\right)} = f(c)$
6) Do punktów na każdym z wykresów dopasować linię prostą (tzw. regresja liniowa) i wyznaczyć równanie dopasowanej funkcji liniowej.
7) Na podstawie współczynnika korelacji R^2 ustalić, który wykres (Freundlicha czy Langmuira) lepiej opisuje adsorpcję badanego kwasu na węglu aktywnym.
8) Na podstawie równań dopasowanych funkcji liniowych oraz liniowych postaci równań obu izoterm (Rysunek 1) wyznaczyć parametry
   a) dla izotermy Freundlicha n i k
   b) dla izotermy Langmuira $\left(\frac{x}{m}\right)_{max}$ i k

IZOTERMA FREUNDLICHA:	*IZOTERMA LANGMUIRA:*
$\frac{x}{m} = K \cdot c^{\frac{1}{n}}$	$\frac{x}{m} = \left(\frac{x}{m}\right)_{max} \cdot \frac{kc}{1+kc}$
$\log(\frac{x}{m}) = \frac{1}{n} \cdot log(c) + \log(K)$	$\frac{c}{(\frac{x}{m})} = \frac{1}{(\frac{x}{m})_{maks}} \cdot c + \frac{1}{k(\frac{x}{m})_{max}}$
$y = a \cdot x + b$	$y = a \cdot x + b$

Rysunek 1 Liniowe postaci obu izoterm.

Tabela 2 Zestawienie wyników pomiarów i obliczeń.

LP	Przed adsorpcją				Po adsorpcji				m adsorbentu (węgla) [g]	Obliczenia				
	V_1 kwasu [ml]	V_1 NaOH [ml]	C_1 kwasu, mol/l	m_1 kwasu w 50 ml próbki g	V_2 kwasu [ml]	V_2 NaOH [ml]	C_2 kwasu	m_2 kwasu w 50 ml próbki		x = m1-m2 [g]	x/m	log(C)	log(x/m)	C/(x/m)
1														
2														
3														
4														
5														