

M3. WYZNACZANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ WĘGLA AKTYWNEGO

Zagadnienia: Fizyczna i chemiczna adsorpcja. Ciepło adsorpcji. Izotermy adsorpcji Langmuira, Freundlicha, oraz BET. Kondensacja kapilarna. Zastosowania zjawiska adsorpcji. Chromatografia adsorpcyjna.

Wstęp

Adsorpcja to podstawowe i wszechobecne zjawisko zachodzące na granicy między ciałem stałym a płynem (gazem lub cieczą). Odgrywa ona kluczową rolę w licznych procesach naturalnych i przemysłowych, co czyni ją istotnym tematem badań w różnych dziedzinach naukowych, takich jak chemia, inżynieria chemiczna, nauki o środowisku i nauki o materiałach. Proces adsorpcji polega na gromadzeniu się cząsteczek lub jonów z fazy płynnej na powierzchni ciała stałego, co prowadzi do gradientu stężenia przy granicy faz.

Od wieków adsorpcja przyciągała uwagę naukowców i badaczy ze względu na jej szerokie zastosowania oraz znaczenie w zrozumieniu oddziaływań molekularnych. Już w starożytności ludzie obserwowali adsorpcję barwników na tkaninach, co stanowiło podstawę dla technik barwienia. W miarę postępu w wiedzy naukowej i technikach analitycznych badania nad adsorpcją poszerzyły się poza tradycyjne praktyki, ujawniając jej znaczenie m.in. w oczyszczaniu środowiska, separacji gazów, dostarczaniu leków oraz projektowaniu katalizatorów.

Zafascynowanie adsorpcją doprowadziło do opracowania różnych modeli teoretycznych, które próbują opisać i przewidzieć zachowanie cząsteczek adsorbentu na powierzchniach stałych. Spośród tych modeli, model adsorpcji Langmuira i model adsorpcji Freundlicha są dwoma z najpowszechniej stosowanych i najlepiej zbadanych modeli procesów adsorpcji.

Aby zrozumieć złożoność adsorpcji, istotne jest zagłębienie się w rodzaje sił molekularnych i mechanizmów napędzających ten proces. Gdy faza stała jest w kontakcie z płynem zawierającym cząsteczki adsorbentu, zachodzą interakcje między cząsteczkami adsorbentu a atomami powierzchniowymi lub grupami funkcyjnymi będącymi na powierzchni ciała stałego. Te interakcje mogą być ogólnie podzielone na adsorpcję fizyczną lub chemiczną, w zależności od charakteru zaangażowanych sił.

Adsorpcja fizyczna, znana również jako fizysorpcja, obejmuje słabe oddziaływania van der Waalsa, interakcje dipol-dipol oraz wiązania wodorowe tworzące się między cząsteczkami adsorbentu a powierzchnią ciała stałego. Jest to proces odwracalny, zachodzący przy stosunkowo niskich temperaturach i relatywnie wysokich ciśnieniach płynu. Adsorpcja fizyczna często jest obserwowana w przypadku adsorpcji gazów na powierzchniach ciał stałych. Zaangażowane siły są ogólnie słabsze i nie prowadzą do istotnych zmian w strukturze chemicznej adsorbentu ani powierzchni ciała stałego.

Adsorpcja chemiczna, znana również jako chemisorpcja, to bardziej istotny i nieodwracalny proces, który obejmuje tworzenie wiązań chemicznych między adsorbentem a powierzchnią. Ten rodzaj adsorpcji wymaga wyższej energii aktywacji i jest faworyzowany w wyższych temperaturach oraz niższych ciśnieniach płynu. Chemisorpcja

odgrywa kluczową rolę w katalizie, gdzie cząsteczki reagentów adsorbują na powierzchni katalizatora, prowadząc do reakcji chemicznych o zmienionych ścieżkach i zwiększonych szybkościach reakcji.

Adsorpcja to proces dynamiczny, co oznacza, że trwa do czasu osiągnięcia stanu równowagi między cząsteczkami adsorbatu w fazie płynnej a tymi adsorbowanymi na powierzchni ciała stałego. Równowaga adsorpcji jest charakteryzowana przez izotermę adsorpcji, która łączy ze sobą stężenie równowagowe adsorbatu (c) w fazie płynnej ze stopniem adsorpcji (θ) lub ilością adsorbatu zaadsorbowaną na powierzchni (q).

Izoterma adsorpcji jest często uzyskiwana poprzez pomiar eksperymentalny w określonych warunkach temperatury i ciśnienia. Dostarcza cennych wskazówek na temat charakteru procesu adsorpcji oraz interakcji między cząsteczkami adsorbatu a powierzchnią ciała stałego.

W 1916 roku amerykański chemik Irving Langmuir przedstawił rewolucyjny model adsorpcji oparty na swoich badaniach adsorpcji gazów na powierzchniach stałych. Model adsorpcji Langmuira był przełomowy w swoim czasie i stanowił znaczący postęp w zrozumieniu chemii powierzchni adsorbatów. Model Langmuira wynikał z przekonania, że adsorpcja zachodzi na ściśle określonych, zlokalizowanych miejscach na powierzchni ciała stałego, z których każde może wiązać pojedynczą cząsteczkę adsorbatu.

Model Langmuira opiera się na kilku kluczowych założeniach, które stanowiły podstawę dalszych badań i rozwijania bardziej złożonych modeli adsorpcji:

- Jednorodna powierzchnia: Model zakłada, że powierzchnia ciała stałego jest jednorodna, a każde miejsce adsorpcji ma identyczny charakter oraz właściwości energetyczne. To założenie upraszcza matematyczne traktowanie procesu adsorpcji.
- Adsorpcja monowarstwowa: Langmuir postulował, że adsorpcja zachodzi w sposób monowarstwowy, co oznacza, że tylko jedna warstwa cząsteczek adsorbatu może być osadzona na powierzchni. To założenie jest prawdziwe dla niskich stężeń adsorbatu.
- Brak oddziaływań między cząsteczkami adsorbatu: Model Langmuira zakłada, że cząsteczki adsorbatu nie oddziałują ze sobą po adsorpcji na powierzchni. W rezultacie proces adsorpcji jest postrzegany jako seria indywidualnych zdarzeń adsorpcyjnych.

Model adsorpcji Langmuira można matematycznie przedstawić za pomocą równania izotermy Langmuira:

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (M3-1)$$

gdzie:

- θ reprezentuje ułamek powierzchni pokrytej cząsteczkami adsorbatu, często nazywany stopniem adsorpcji;
- K to stała równowagi adsorpcji Langmuira, parametr związany z energią adsorpcji na powierzchni;
- c to stężenie równowagowe adsorbatu w fazie płynnej.

Równanie izotermy Langmuira sugeruje, że stopień adsorpcji (θ) wzrasta wraz z rosnącym stężeniem równowagowym (c) adsorbentu, aż do osiągnięcia wysycenia. Przy wysokich stężeniach, powierzchnia zostaje w pełni pokryta, a stopień adsorpcji pozostaje stały, zbliżając się do jedności.

Wyprowadzenie wzoru na model adsorpcji Langmuira rozpoczyna się od zauważenia, że liczba cząsteczek adsorbowanych w określonym czasie jest wprost proporcjonalna do ciśnienia gazu (lub stężenia adsorbentu) oraz ułamka powierzchni niepokrytej:

$$N_1 = k_1 c (1 - \theta) \quad (M3-2)$$

Z kolei liczba cząsteczek ulegających desorpcji w tym samym czasie jest proporcjonalna do liczby cząsteczek adsorbowanych, czyli do stopnia pokrycia powierzchni:

$$N_2 = k_2 \theta \quad (M3-3)$$

W momencie osiągnięcia równowagi:

$$N_1 = N_2 \quad (M3-4)$$

Uzyskujemy ostateczny wzór:

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (M3-5)$$

gdzie $K = \frac{k_1}{k_2}$.

Model adsorpcji Langmuira okazał się być wartościowym narzędziem do zrozumienia oddziaływań między cząsteczkami adsorbentu a powierzchnią ciał stałych, zwłaszcza w sytuacjach, gdy proces adsorpcji jest ograniczony do monowarstwy i nie wiąże się z istotnymi oddziaływaniami między samymi cząsteczkami adsorbentu.

Jeżeli n reprezentuje liczbę moli substancji adsorbowanej na powierzchni adsorbentu o masie jednostkowej, a n_j - reprezentuje liczbę moli tej samej substancji wymaganej do pełnego pokrycia powierzchni tej samej ilości adsorbentu monowarstwą, to stopień pokrycia można wyrazić jako:

$$\theta = \frac{n}{n_j} \quad (M3-6)$$

Poprzez podstawienie tego równania do równania $\theta = \frac{Kc}{1+Kc}$ i przeprowadzeniu odpowiedniego przekształcenia otrzymujemy równanie liniowe:

$$\frac{c}{n} = \frac{1}{n_j} c + \frac{1}{Kn_j} \quad (M3-7)$$

Jeśli obszar S zajmowany przez cząstkę adsorbowaną w monowarstwie, nazywanej powierzchnią siadania, jest znany, możliwe jest określenie konkretnej powierzchni adsorbentu A . Jest to rzeczywista powierzchnia uczestnicząca w adsorpcji, przypadająca na masę jednostkową adsorbentu:

$$A = n_j N_A S \quad (M3-8)$$

gdzie N_A to stała Avogadra. Wartość n_j można obliczyć z równania $\frac{c}{n} = \frac{1}{n_j} c + \frac{1}{Kn_j}$. Najczęściej wartość powierzchni właściwej wyrażana jest w m^2/g .

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie powierzchni właściwej węgla aktywnego na podstawie pomiarów adsorpcji kwasu octowego na jego powierzchni. W przypadku adsorpcji kwasu octowego z rozcieńczonych roztworów wodnych, warunki tworzenia monowarstwy są odpowiednie, więc można założyć, że badana adsorpcja zachodzi zgodnie z modelem Langmuira. Powierzchnia siadania, S , kwasu octowego na węglu aktywnym wynosi $21 \times 10^{-20} \text{ m}^2$.

W celu przygotowania sześciu roztworów o następujących stężeniach: 0,15, 0,12, 0,09, 0,06, 0,03 i 0,015 M, rozcieńcz 0,2 M kwas octowy wodą ($M = \text{mol/dm}^3$). Następnie, używając miareczkowania roztworem wodorotlenku sodu o znanym mianie w obecności fenoloftaleiny, określ dokładne stężenie początkowe kwasu octowego.

Następnie, do sześciu kolb stożkowych dodaj dokładnie odważone ilości (m) węgla aktywnego (około 1 g). Do każdej kolby dodaj następnie precyzyjnie odmierzoną objętość (50 cm^3) roztworu kwasu octowego o różnym stężeniu początkowym (c_0). Pozostaw kolbki z zawartością na 20 minut, często nimi wstrząsając. Następnie oddziel węgiel aktywny od roztworu przez filtrację. Określ równowagowe stężenie kwasu octowego, c , w przesączu poprzez miareczkowanie roztworem wodorotlenku sodu o znanym mianie. Zapisz wyniki w Tabeli M3-1.

Tabela M3-1 Wyniki pomiarów

objętość CH_3COOH wzięta do miareczkowania [cm ³]	objętość NaOH zużyta do miareczkowania [cm ³]	m [g]	c_0 [M]	c [M]	n	c/n [M]

Opracowanie wyników

Na podstawie uzyskanych wyników miareczkowania, oblicz stężenia kwasu octowego przed i po adsorpcji (oznaczane odpowiednio jako c_0 i c) w każdej próbce. Następnie, korzystając z bilansu materiałowego, znajdź liczbę moli kwasu octowego, n , który został adsorbowany na jednostkę masy węgla aktywnego.

Korzystając z uzyskanych wyników, zastosuj metodę najmniejszych kwadratów, aby znaleźć wartości współczynnika kierunkowego (równego odwrotności n_j) i punktu przecięcia osi Y linii opisanej równaniem:

$$\frac{c}{n} = \frac{1}{n_j} c + \frac{1}{Kn_j} \quad (M3-9)$$

Nanieś na wykres funkcję $c/n = f(c)$, umieszczając punkty empiryczne oraz linię regresji. Z równania: $A = n_j N_A S$, określ powierzchnię właściwą węgla aktywnego, A . Oszacuj błąd standardowy oznaczenia, stosując prawo przenoszenia błędów standardowych.