

Ćwiczenie 18

ADSORPCJA NA GRANICY FAZ CIECZ | GAZ. IZOTERMA ADSORPCJI GIBBSA

Zagadnienia: Zjawisko adsorpcji, pojęcie izotermy adsorpcji. Równanie izotermy adsorpcji Gibbsa. Definicja nadmiaru powierzchniowego i sposób jego wyznaczania. Pojęcie stopnia pokrycia powierzchni. Napięcie powierzchniowe: definicja, metody pomiaru ze szczególnym uwzględnieniem metody pierścieniowej, kąt zwilżania.

Szczegółowe rozważania dotyczące procesu adsorpcji na granicy faz ciecz|gaz w oparciu o zasady termodynamiki przeprowadził Gibbs w roku 1878. Rezultaty jego rozważań są ujęte w postaci równania zwanego izotermą adsorpcji, która ma charakter jak najbardziej ogólny i stanowi podstawę fizykochemii zjawisk powierzchniowych. Równanie izotermy adsorpcji ustala zależność pomiędzy nadmiarem powierzchniowym zaadsorbowanych cząsteczek (jonów) danej substancji (Γ_j), jej potencjałem chemicznym (μ_j) oraz napięciem powierzchniowym (γ). Równanie izotermy adsorpcji Gibbsa w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu ma postać:

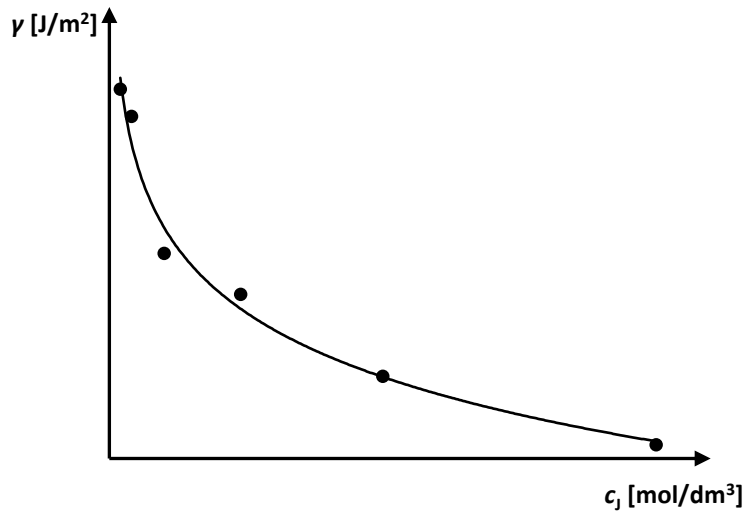
$$\Gamma_j = - \left(\frac{d\gamma}{d\mu_j} \right)_{T,p} \quad (1)$$

Wiedząc, że $d\mu_j = RT d \ln a_j$, gdzie a_j oznacza aktywność substancji, oraz przyjmując, że dla roztworów rozcieńczonych a_j jest w przybliżeniu równe stężeniu c_j , równanie (1) można zapisać:

$$\Gamma_j = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln c_j} \right)_{T,p} \quad (2)$$

Doświadczalne wyznaczenie nadmiaru powierzchniowego Γ_j dla danej substancji polega na wyznaczeniu współczynnika $\left(\frac{d\gamma}{d \ln c_j} \right)$ dla roztworu o danym stężeniu. W tym celu mierzy się napięcie powierzchniowe dla szeregu roztworów o kolejno rosnących stężeniach (Rysunek 1). Otrzymaną zależność napięcia powierzchniowego od stężenia danej substancji można opisać empirycznym równaniem:

$$\gamma = z_0 + z_1 \ln c_j + z_2 (\ln c_j)^2 \quad (3)$$



Rysunek 1. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia danej substancji.

Różniczkując równanie (3) względem $\ln c_j$ otrzymuje się:

$$\frac{d\gamma}{d\ln c_j} = z_1 + 2z_2 \ln c_j \quad (4)$$

Po podstawieniu równania (4) do równania (2) otrzymuje się:

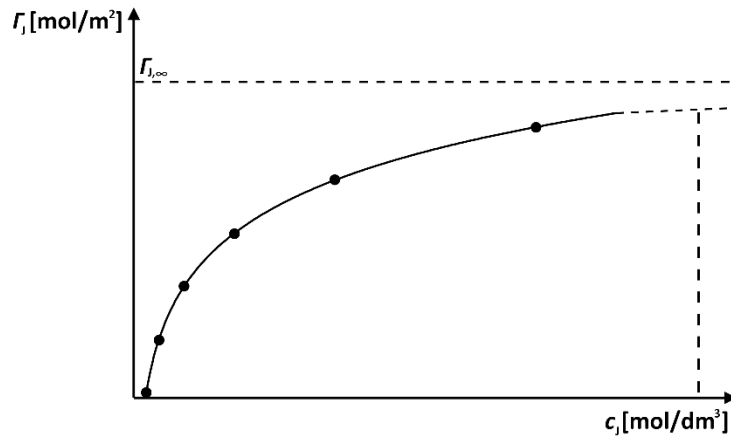
$$\Gamma_j = -\frac{1}{RT} (z_1 + 2z_2 \ln c_j) \quad (5)$$

Wykres zależności Γ_j od c_j jest graficznym przedstawieniem izotermy Gibbsa (Rysunek 2). Krzywa adsorpcji asymptotycznie dąży do wartości granicznej nadmiaru powierzchniowego $\Gamma_{j,\infty}$. Wartość $\Gamma_{j,\infty}$ można wyznaczyć ze wzoru (6):

$$\Gamma_{j,\infty} = -\frac{1}{RT} \lim_{c_j \rightarrow c_{\max}} (z_1 + 2z_2 \ln c_j) \quad (6)$$

gdzie $c_{\max}$ jest odczytanym z rysunku 2 stężeniem danej substancji, od którego wartości Γ_j zaczynają być już praktycznie stałe. Wartość $\Gamma_{j,\infty}$ odpowiada maksymalnemu wypełnieniu powierzchni substancją powierzchniowo aktywną. Wartość ta pomnożona przez liczbę Avogadra (N_A) równa jest liczbie cząsteczek (n_j), znajdujących się na 1 m^2 powierzchni:

$$n_j = \Gamma_{j,\infty} N_A \quad (7)$$



Rysunek 2. Izoterma adsorpcji Gibbsa: zależność nadmiaru powierzchniowego od stężenia danej substancji. Na wykresie zaznaczono również graniczny nadmiar powierzchniowy oraz stężenie $c_{\max}$.

Z liczby cząsteczek znajdujących się na 1 m^2 można wyliczyć powierzchnię A_{cz} zajmowaną przez jedną cząsteczkę:

$$A_{cz} = \frac{1}{n_J} = \frac{1}{\Gamma_{J,\infty} N_A} \quad (8)$$

Znając objętość molową substancji zaadsorbowanej ($V_{m,J}$) można również wyliczyć grubość warstewki adsorpcyjnej (d_J) z zależności:

$$d_J = \frac{V_{m,J}}{A_{cz} N_A} \quad (9)$$

Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie izotermy adsorpcji kwasu octowego $\Gamma_1 = f(c_1)$, wartości $\Gamma_{1,\infty}$ oraz wyliczenie n_1 , A_{cz} , d_1 . Substancją „J” jest kwas octowy (indeks „J” w dalszych wzorach można pominąć).

W ćwiczeniu napięcie powierzchniowe mierzy się metodą pierścieniową. Od czasu opisanego przez Lecomte’a du Noüy’a w 1919 roku pierwszego pierścieniowego tensjometru, metoda pierścieniowa jest metodą często stosowaną do pomiarów napięcia powierzchniowego. W tej metodzie pomiarową sondą jest platynowy pierścień horyzontalnie zawieszony na belce wagowej. Pierścień jest zanurzany w badanej cieczy aż do jego całkowitego zwilżenia i następnie z niej wyciągany. Wielkością mierzoną jest maksymalna wartość siły, F , jaką należy użyć, aby wyciągnąć pierścień z cieczy przeciwdziałając jej napięciu powierzchniowemu. W wyciąganym pierścieniu napięcie powierzchniowe działa wzdłuż jego zwilżonego obwodu, tzw. długości zwilżania l . Przy takiej metodzie pomiaru napięcie powierzchniowe jest opisane równaniem:

$$\gamma = F/l$$

Długość zwilżania l pierścienia związana jest z jego wymiarami i $l = 4\pi R$, gdzie R jest średnią wartością wewnętrznego i zewnętrznego promienia pierścienia. Czynnikiem 2 uwzględnia działanie siły zarówno na wewnętrzną jak i na zewnętrzną stronę pierścienia. Standardowy pierścień wykonany jest z drutu o promieniu $r = 0,185$ mm, średnia wartość jego promienia wynosi $R = 9,545$ mm i długość zwilżania $l = 119,95$ mm.

Podczas wyciągania pierścienia z cieczy działa na niego nie tylko siła związana z napięciem powierzchniowym, ale również siła grawitacyjna cieczy (czyli ciężar cieczy) podnoszonej przez pierścień ponad poziom powierzchni cieczy. Podczas pomiaru obydwie te siły są mierzone i zmierzona wartość napięcia powierzchniowego, γ^* jest powiększona o siłę grawitacji. Zatem w celu otrzymania rzeczywistej wartości, konieczne jest wprowadzenie współczynnika korekcyjnego, ψ :

$$\gamma = (F/l)\psi = \gamma^*\psi$$

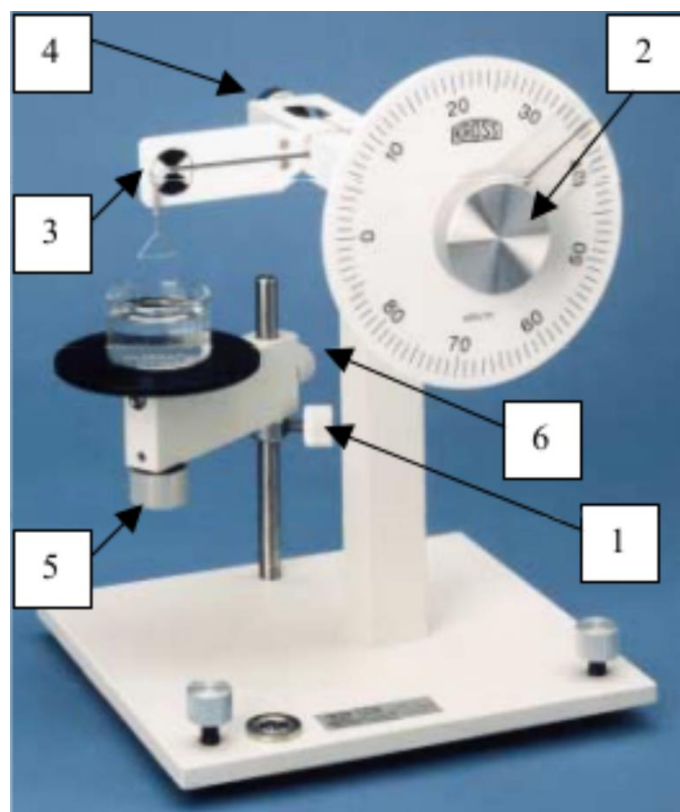
W ćwiczeniu pomiary napięcia powierzchniowego są wykonywane przy pomocy tensjometru K6 (Rysunek 3), który jest liniowo skompensowany, tak, że współczynnik korekcyjny dla pomiarów czystej wody w temperaturze 20 °C jest równy jedności. W przypadku wodnych rozcieńczonych roztworów substancji, dla których $\alpha \approx c$, można również przyjąć, że $\psi \approx 1$.

Napięcie powierzchniowe należy wyznaczyć dla roztworów o stężeniach: 0,0625, 0,125, 0,25, 0,50, 1,00, 2,00 M, które przygotowuje się z roztworu wyjściowego o stężeniu 2 M. Pomiary należy rozpocząć od wody, a potem badać roztwory od najniższego do najwyższego stężenia.

Przebieg pomiaru

- przygotować badane roztwory
- wypoziomować urządzenie przy pomocy śrub nastawczych znajdujących się w podstawie tensjometru;
- przed pomiarami zarówno pierścienia jak i naczynie pomiarowe należy dokładnie przemyć wodą destylowaną, a następnie acetonem. Należy chwilę odczekać, aż pierścień pomiarowy będzie suchy. W tym czasie naczynie pomiarowe napełnić do $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ wysokości roztworem badanym i umieścić je na stoliku pomiarowym;

- (d) wysokość stolika z naczyniem pomiarowym jest regulowana przy pomocy pokrętła (1) – odtąd wszystkie liczby w nawiasach odnoszą się do Rysunku 3. *Uwaga:* Odległość pierścienia od powierzchni cieczy badanej w naczyniu pomiarowym powinna wynosić ok. 1 cm i nie może być większa od 1,5 cm. Pierścień powinien być dokładnie wypośrodkowany w stosunku do naczynia pomiarowego;



Rysunek 3. Widok ogólny tensjometru K6

- (e) przed każdym pomiarem skala tensjometru powinna być wyzerowana przy pomocy pokrętła (2). Belka wagowa trzymająca pierścień powinna w swoim zerowym położeniu zachodzić na białe pole znaku (3). Jeśli nie uda się tego zrobić, wówczas zerowe położenie należy ustawić przy pomocy pokrętła (4);
- (f) przy pomocy pokrętła (5) obracanego w prawo stolik pomiarowy jest powoli podnoszony do momentu, kiedy pierścień zanurzy się w badanej cieczy na głębokość około 5 mm. Następnie stolik jest unieruchamiany poprzez lekkie dokręcenie do oporu pokrętła (6). Należy chwilę odczekać, aż powierzchnia cieczy będzie gładka i ustabilizowana. Kręcąc pokrętłem (5) w lewo opuszcza się stolik pomiarowy do momentu, kiedy belka wagowa poruszy się w dół, poza białe pole znaku (3);
- (g) obracając bardzo powoli pokrętło (2) zgodnie z ruchem wskazówek zegara, skręt taśmy zwiększa się i rozpoczyna się wyciąganie pierścienia. Prowadzi to do przesunięcia się w górę belki wagowej poza biały obszar znaku (3). W tym momencie może nastąpić zerwanie błony cieczy między pierścieniem i powierzchnią cieczy. Jeśli nie, to belka wagowa przesuwana jest teraz z powrotem do „pozycji zero” przez opuszczanie stolika pomiarowego przy pomocy obrotu śruby (5) w lewo. Czynności opisane w tym punkcie należy powtarzać aż do zerwania błony cieczy między pierścieniem i powierzchnią cieczy, czyli do momentu pokonania sił napięcia powierzchniowego. Wówczas ze skali tensjometru odczytać wartość napięcia powierzchniowego;

- (h) po pomiarze odkręcić (zwolnić z oporu) pokrętło (6), a następnie obracając pokrętło (5) w lewo aż do lekkiego oporu opuścić stolik pomiarowy w dół;
- (i) dla danego roztworu pomiar powtórzyć trzykrotnie, począwszy od punktu (e). Otrzymane wartości napięcia powierzchniowego (γ) uśrednić;
- (j) przed wymianą roztworu w naczyniu pomiarowym należy opuścić stolik przy pomocy pokrętła (1). Dla badanego nowego roztworu pomiary wykonywać począwszy od punktu (d).;
- (k) po zakończonych pomiarach zarówno pierścieni, jak i naczynie pomiarowe należy dokładnie przemyć wodą destylowaną, a następnie acetonem.

Obliczenia

- (a) na podstawie otrzymanych wyników napięcia powierzchniowego dla różnych stężeń roztworów należy sporządzić wykres $\gamma = f(\ln c)$;
- (b) z równania (3) wyznaczyć współczynniki z_0 , z_1 i z_2 , nie uwzględniając stężenia zerowego;
- (c) ze wzoru (5) wyliczyć Γ dla poszczególnych stężeń;
- (d) zależność Γ od c należy przedstawić na wykresie, z którego wyznacza się $c_{\max}$. Rozsądne wartości $c_{\max}$ powinny być wybrane z zakresu stężeń od 2 do 5 M.
- (e) obliczyć Γ_{∞} , n , A_{cz} i d korzystając kolejno ze wzorów (6), (7), (8) i (9);
- (f) otrzymane wyniki należy zestawić według wzoru podanego w Tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki wykonanych pomiarów i obliczeń

c M	0.000	0.0625	0.125	0.250	0.500	1.000	2.000
γ_1 [J m ⁻²]							
γ_2							
γ_3							
$\gamma_{\text{śr}}$							
Γ [mol m ⁻²]							

$z_0 =$

$z_1 =$

$z_2 =$

$\Gamma_{\infty} =$

$n =$

$A_{cz} =$

$d =$