

1. Adsorpce na mezifázových rozhraních



Adsorpce je proces, kdy se na povrchu pevné látky (adsorbentu) hromadí částice (adsorbát) přítomné v plynu nebo roztoku nad adsorbentem v důsledku působení povrchových přitažlivých sil. Celkový počet adsorpčně aktivních míst na povrchu adsorbátu bývá omezen. Podíl aktivních míst θ_i obsazených sorbentem i se pohybuje od 0 do 1 a závisí na teplotě, tlaku a složení fáze nad adsorbentem. Při konstantní teplotě adsorpční děj popisujeme tzv. „adsorpční izotermou“. Adsorpce má významnou roli v četných chemických i fyzikálních procesech. Příkladem mohou být chemické reakce na povrchu katalyzátorů nebo akumulace látky na povrchu porézních materiálů.

1.a. Stanovení parametrů adsorpční izotermy v soustavě methylenová modř - voda - aktivní uhlí



Modelovým příkladem fyzikální adsorpce rozpuštěné látky v kapalině na fázovém povrchu pevné látky může být adsorpce barviv na aktivní uhlí působením Van der Waalsových přitažlivých sil. Adsorpční izotermou je v tomto případě závislost množství adsorbovaného barviva n_a na jeho rovnovážné koncentraci c v roztoku.

Při adsorpci methylenové modři na aktivním uhlí je ustavena rovnováha mezi jejím zastoupením na povrchu a v roztoku teprve po 24 hodinách. Volíme-li však stejné navážky adsorbentu, lze získat již po 30 minutách třepání hodnoty, které umožní zachytit izotermu prakticky shodnou se skutečnou rovnovážnou izotermou.

Teoretický popis adsorpce používá různých modelů adsorpčního děje, které vedou k matematicky odlišným závislostem. Nejznámější jsou:

Langmuirova izoterma:

$$n_a = n_{a,\max} \cdot \frac{\omega c}{(1 + \omega c)} \quad (5.1.)$$

kde $n_{a,\max}$ má význam maximálního naadsorbovaného množství, ω je tzv. adsorpční koeficient, který odpovídá převrácené hodnotě koncentrace, při níž je dosaženo polovičního stupně pokrytí, $n_a = n_{a,\max} / 2$.

Freundlichova izoterma:

$$n_a = k \cdot c^{(1/n)} \quad (5.2.)$$

kde k a n jsou empirické konstanty odlišné pro různé adsorpční soustavy.

Temkinova izoterma:

$$n_a = k_1 \cdot \ln(k_2 c) \quad (5.3.)$$

kde k_1 a k_2 jsou empirické konstanty Temkinovy izotermy pro popisovanou adsorpční soustavu.



ÚKOL: Stanovte závislost množství adsorbované methylenové modři na aktivním uhlí na její rovnovážné koncentraci v roztoku za konstantní teploty (tj. adsorpční izotermu). Stanovte konstanty Langmuirovy, Freundlichovy a Temkinovy izotermy pro tuto adsorpční soustavu. Porovnejte v jednom grafu experimentální izotermu s teoretickými průběhy izotermem. Rozhodněte, která teoretická izoterma popisuje rovnováhu rozdělení

methylenové modři mezi roztok a aktivním uhlí nejlépe. Jako kritérium nejlepšího proložení experimentálně naměřené závislosti použijte sumu kvadrátů odchylek experimentálních hodnot od uvažované prokládané teoretické závislosti.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Spektrofotometr, mikrováhy, 6 odměrných baněk (50 cm^3), 6 titračních baněk (250 cm^3), 6 nálevek a stojan na nálevky, 6 Erlenmayerových baněk, 1 odměrná baňka (50 cm^3), 7 odměrných baněk (25 cm^3) dělené pipety (1, 5, 10 a 25 cm^3), lodička na navažování, lžička, filtrační papír, aktivní uhlí, zásobní roztok 2 mg/cm^3 methylenové modři (CAS 122965-43-9).



POSTUP: Do 6-ti odměrných baněk o objemu 50 cm^3 postupně odpipetujeme 7,5; 8; 9; 10,5; 12; a 14 cm^3 zásobního roztoku barviva a doplníme je vodou.

Do 6-ti titračních baněk o objemu 250 cm^3 nasypeme přesně zvážené a přibližně stejné množství $45\text{--}90\text{ mg}$ aktivního uhlí (vhodnou navážku sdělí lektor). Do každé odměrné baňky přidáme dříve připravený roztok z odměrné baňky.

Titrační baňky zazátkujeme a třepeme 30 min na třepačce tak, aby se ustavila adsorpční rovnováha. Potom odfiltrujeme každý roztok suchým filtrem. První část filtrátu (asi 20 cm^3), dokud není filtrační papír barvivem nasycen, odstraníme a jímáme pouze zbylou část roztoku. Další filtrát použijeme na spektrofotometrické stanovení koncentrace.

Pro sestavení kalibračního grafu si připravíme 50 cm^3 výchozího roztoku zředěním (nejlépe 1:40) základního roztoku. Z tohoto nového standardu si připravíme 7 roztoků obsahujících $0,025$; $0,05$; $0,075$; $0,1$; $0,15$; $0,2$; $0,25\text{ mg}$ barviva v 25 cm^3 . Při měření na fotometru odečítáme hodnoty absorbancí při vlnové délce 660 nm . Pokud by naměřené absorbance některého z roztoků po adsorpci barviva ležely mimo kalibrační křivku roztok vhodně zředíme a nalezenou hodnotu koncentrace vynásobíme faktorem zředění. Po skončení práce pečlivě vyčistíme kyvety a nádobí alkoholem na oplach.



VYHODNOCENÍ: Každá z uvedených izoterm (5.1.), (5.2.) a (5.3.) má tvar $y=f(x)$, kde nezávisle proměnnou x je rovnovážná koncentrace c , závisle proměnnou n_a je hmotnost adsorbovaného barviva na jednotku hmotnosti sorbentu. V každé z izoterm vystupují dvě empirické konstanty (dva adsorpční parametry). Adsorpční parametry lze zjistit některým ze dvou následujících způsobů.

POSTUP 1 (POUŽITÍ NELINEÁRNÍ REGRESE): Optimálně proložíme experimentálně naměřené adsorpční izotermu předpokládanou nelineární teoretickou adsorpční izotermou. Jednou z dostupných metod je například použití pomoci funkce „řešitel“ v programu MS-EXCEL.

POSTUP 2 (LINEARIZACE IZOTEREM): Upravíme závislosti (5.1.) až (5.3.) do linearizovaných tvarů. V případě (5.1.) získáme lineární tvar Langmuirovy izotermu:

$$1/n_a = 1/(n_{a,\max} \cdot \omega c) + 1/n_{a,\max} \quad (5.4.)$$

z jejího tvaru plyne, že volíme-li jako nezávisle proměnnou $1/c$ a jako závisle proměnnou $1/n_a$, pak je grafickým znázorněním této závislosti přímka se směrnici $1/(n_{a,\max} \cdot \omega)$ s úsekem na ose y rovným $1/n_{a,\max}$.

Z výrazu (5.2.) lze získat zlogaritmováním lineární tvar Freundlichovy izotermu:

$$\ln n_a = \ln k + \frac{1}{n} \cdot \ln c \quad (5.5.)$$

v souřadnicích $\ln n_a$ a $\ln c$, kde k a $1/n$ jsou parametry Freundlichovy izotermu.

Úpravou výrazu (5.68.) získáme lineární tvar Temkinovy izotermu:

$$n_a = k_1 \ln k_2 + k_1 \cdot \ln c \quad (5.6.)$$

v souřadnicích na $a \ln c$, kde k_1 a k_2 jsou parametry Temkinovy izotermy.

Vyhodnocení parametrů Freundlichovy i Temkinovy izotermy provedeme ze směrnice a úseku lineárních tvarů (5.71.) a (5.72.).



PROTOKOL: Kalibrační Tabulku 1 a Graf 1: závislost absorbance methylenové modři na koncentraci kalibračních roztoků [mg/cm^3]. **Tabulka 2:** v záhlaví sloupců: číslo roztoku, navážku aktivního uhlí v [mg], množství barviva v roztoku před adsorpcí a po ní v [mg], úbytek barviva z roztoku v [mg], rovnovážnou koncentraci c [mg/cm^3] odečtenou z kalibračního grafu, množství barviva adsorbované na uhlí n_a [mg barviva/ g akt. uhlí], hodnoty $1/n_a$, $1/c$, $\ln n_a$ a $\ln c$. **Graf 2-4:** lineární závislosti $1/n_a$ na $1/c$, $\ln n_a$ na $\ln c$ a n_a na $\ln c$. **Tabulka 3:** obsahující přehledně adsorpční parametry Langmuirovy, Freundlichovy a Temkinovy izotermy. **Tabulka 4:** 10 rovnovážných koncentrací barviva (6 ve shodě s experimentem a 4 zvolené) c [mg/cm^3] a k nim vypočtené hodnoty n_a [mg/g] s použitím teoretických závislostí v tabulce 3. **Dále:** pro všechny isotermy: suma kvadrátů odchylek mezi experimentální a teoretickou hodnotou n_a . **Společný graf 5:** Experimentální závislost adsorbovaného množství n_a na rovnovážné koncentraci c společně se získanými teoretickými adsorpčními izotermami.