

<b>Nr. i tytuł ćwiczenia:</b> 4-1. Adsorpcja kwasu winowego na węglu aktywowanym					
<b>Imię i nazwisko osoby prowadzącej ćwiczenia:</b> dr Bożena Parczewska-Plesnar					
Data wykonania ćwiczenia	Kierunek	Nr. grupy studenckiej	Zespół	Imiona i nazwiska osób wykonujących ćwiczenie	Ocena wystawiona przez prowadzącego
22.05.2019	Biotechnologia	1	E	Dominika Dmowska Aleksandra Gawinowska Jakub Guzek Grzegorz Jakubiak	
Uwagi prowadzącego					

## 1 Cel ćwiczenia

Zapoznanie studentów z metodą oznaczania adsorpcji z roztworów oraz ze sposobami wyznaczania współczynników adsorpcji  $k$  i  $n$  w równaniu izotermy Freundlicha w roztworach rozcieńczonych.

## 2 Wstęp teoretyczny

**Adsorpcja** jest to zjawisko gromadzenia się substancji na granicy faz w warstwach powierzchniowych. Adsorpcja fizyczna występuje wtedy, gdy adsorbat z adsorbentem wiąże się siłami typu van der Waalsa. W przypadku adsorpcji chemicznej cząsteczki adsorbentu wiążą się z cząsteczkami adsorbentu spolaryzowanym wiązaniem atomowym lub wiązaniem jonowym.<sup>[?]</sup>

Wartość adsorpcji  $a$  określa równanie

$$a = \frac{V(c_o - c_r)}{n} + V_w c_r \quad (1)$$

gdzie:  $a$  – adsorpcja fizyczna  $[mol \cdot kg^{-1}]$   
 $V$  – objętość roztworu  $[m^3]$   
 $c_o$  – stężenie początkowe adsorbentu w roztworze  $[mol \cdot m^{-3}]$   
 $c_r$  – stężenie końcowe adsorbentu (stężenie roztworu w stanie równowagi po adsorpcji)  $[mol \cdot m^{-3}]$   
 $m$  – masa adsorbentu  $[kg]$   
 $V_w$  – objętość właściwa warstwy powierzchniowej adsorbentu  $[m^3 \cdot kg^{-1}]$

Pierwszy składnik sumy w równaniu (1) zwany adsorpcją nadmiarową określa liczbę moli adsorbentu jaka uległa z roztworu w wyniku adsorpcji przez  $m$  gramów (lub kilogramów) adsorbentu, gdy występuje adsorpcja.<sup>[?]</sup>

Z drugiego składnika sumy można obliczyć liczbę moli adsorbentu znajdującą się w warstwie powierzchniowej adsorbentu niezależnie od tego czy występuje adsorpcja czy nie.<sup>[?]</sup>

Do opisu adsorpcji z rozcieńczonych roztworów dwuskładnikowych zawierających silnie adsorbującą się substancję (gdy powierzchnie adsorbentu pokrywa nie jedna, lecz kilka warstw cząsteczek zaadsorbowanych) stosuje się empiryczne równanie **izotermy Freundlicha**

$$a = kc_r^n \quad (2)$$

gdzie:  $a$  – adsorpcja rzeczywista  $[mol \cdot kg^{-1}]$   
 $c_r$  – stężenie końcowe adsorbentu w roztworze w stanie równowagi  $[mol \cdot m^{-3}]$   
 $k, n$  – współczynniki zależne od rodzaju adsorbentu i adsorbentu

Wartości współczynników  $k$  i  $n$  w równaniu Freundlicha można wyznaczyć dwiema metodami: metodą analityczną i metodą graficzną.<sup>[7]</sup>

### 3 Wykonanie ćwiczenia

#### 1. Przygotowanie roztworów do adsorpcji

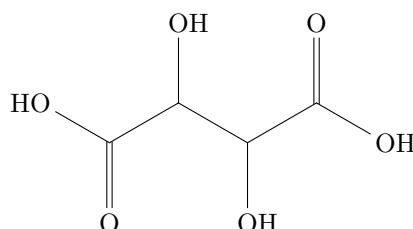
- Sporządzenie 5 roztworów kwasu winowego o różnych stężeniach (od ok.  $0,04 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  do ok.  $0,50 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ) w 5 kolbach stożkowych o pojemności  $250\text{cm}^3$  ponumerowanych od 1 do 5
- Odmierzenie do kolejnych kolb 4, 8, 15, 25 i  $40\text{cm}^3$  2-molowego roztworu kwasu winowego za pomocą biurety
- Dodanie do każdej z tych kolb cylindrem  $200\text{cm}^3$  wody destylowanej i wymieszanie

#### 2. Wytrząsanie roztworów kwasu z węglem aktywowanym

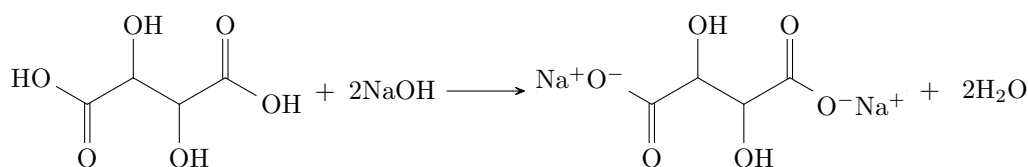
- Wypłukanie wodą destylowaną 5 ponumerowanych butelek z korkami o pojemności  $250\text{cm}^3$
- Odmierzenie do każdej butelki po 1g węgla aktywowanego, przy pomocy wagi technicznej i lejka z szeroką szyjką
- Wlanie  $100\text{cm}^3$  przygotowanego do adsorpcji roztworu kwasu winowego z kolb stożkowych do kolejnych butelek oznaczonych odpowiadającymi kolbom numerami
- Wstawienie butelek do wytrząsarki na 20min

#### 3. Oznaczenia stężenia roztworów kwasu przed adsorpcją ( $c_o$ )

- Odpipetowanie do wypłukanych wodą destylowaną kolb stożkowych przeznaczonych do miareczkowania odpowiednich objętości kolejnych roztworów kwasu: z kolby 1 –  $40\text{cm}^3$  roztworu, z kolby 2 –  $25\text{cm}^3$ , z kolby 3 –  $20\text{cm}^3$ , z kolby 4 –  $10\text{cm}^3$ , z kolby 5 –  $5\text{cm}^3$ .
- Dodanie do każdej z kolb do miareczkowania po 2-3 krople fenoloftaleiny
- Miareczkowanie kolejno roztworów
- Zapisanie zużytych w miareczkowaniu objętości NaOH w tabeli ??
- Obliczenie stężenia  $c_o$  wszystkich roztworów i zapisanie wyników w tabeli ??



Rysunek 1: Wzór szkieletowy kwasu winowego



$$c_z V_z = 2c_k V_k \implies c_k = \frac{c_z V_z}{2V_k} \quad (3)$$

#### 4. Oznaczenia stężenia roztworów kwasu po adsorpcji ( $c_r$ )

- Przygotowanie 5 kolb stożkowych bez szlifu o pojemności  $250\text{cm}^3$ , 5 lejków i 5 sączków karbowanych do odsączenia roztworów po adsorpcji węgla aktywowanego
- Odsączenie roztworów z butelek po wytrząśnięciu i uzyskaniu stanu równowagi do wypłukanych wodą destylowaną kolb stożkowych z numerami zgodnymi z numerami odpowiednich butelek

- c) Pobranie z otrzymanych przesączów do miareczkowania analogicznych objętości roztworów jak przed adsorpcją
- d) Oznaczenie za pomocą miareczkowania mianowanym roztworem NaOH stężeń  $c_r$  odsączonych roztworów kwasu po adsorpcji
- e) Zapisanie wyników miareczkowań w tabeli ??
- f) Obliczenie stężeń roztworów  $c_r$
- g) Zapisanie wyników obliczeń w tabeli ??

#### 5. Opracowanie wyników

- a) Obliczenie i zapisanie w tabeli ?? uzyskanych dla każdego z roztworów wartości adsorpcji rzeczywistej, zgodnie z równaniem (??), pomijając drugi wyraz sumy w tym równaniu

$$a = \frac{V(c_o - c_r)}{m} \quad (4)$$

gdzie:  $V$  – objętość roztworu kwasu użytego do adsorpcji;

$c_o$  – stężenie kwasu w roztworze przed adsorpcją;

$c_r$  – stężenie kwasu w roztworze po adsorpcji;

$m$  – masa węgla aktywnego użyta do adsorpcji

- b) Wyznaczenie wartości parametrów  $n$  i  $k$ , poprzez rozwiązanie układu równań (metoda analityczna) i zapisanie ich w tabeli ??

$$\begin{cases} \log a_1 = n \log c_{r1} + \log k \\ \log a_5 = n \log c_{r5} + \log k \end{cases} \quad (5)$$

- c) Sporządzenie wykresu zależności  $\log a = f(\log c_r)$
- d) Wyznaczenie wartości współczynników  $a$  i  $b$  równania prostej  $y = ax + b$  linii trendu, przy użyciu programu MS Office Excel 365
- e) W przypadku adsorpcji fizycznej opisywanej równaniem Freundlicha zależność  $a = f(c_r)$  można przedstawić w postaci logarytmicznej

$$\log a = n \log c_r + \log k \quad (6)$$

gdzie:  $n, k$  – współczynniki izotermy Freundlicha

Z równości  $b = \log k$  oraz współczynnika kierunkowego prostej  $a = n$  można wyznaczyć wartości  $k$  i  $n$  (metoda graficzna)

Tablica 1: Zestawienie wyników oznaczeń i obliczeń<sup>1</sup>

Stężenie roztworu NaOH $\left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\right]$ $c_z = 0,1003$						Badany kwas: kwas winowy		
Numer roztworu	Objętość roztworu kwasu $V_k [\text{cm}^3]$	Objętość roztworu NaOH $V_z [\text{cm}^3]$		Stężenie roztworu kwasu $\left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\right]$		$a \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}}\right]$	$\log a$	$\log c_r$
		przed adsorpcją	po adsorpcji	przed adsorpcją $c_o$	po adsorpcji $c_r$			
1	40	14,1	10,6	0,0177	0,0133	$4,39 \cdot 10^{-4}$	-3,3577	-1,8765
2	25	16,6	13,3	0,0333	0,0267	$6,62 \cdot 10^{-4}$	-3,1792	-1,5738
3	20	24,4	21,1	0,0612	0,0529	$8,27 \cdot 10^{-4}$	-3,0822	-1,2765
4	10	19,4	16,7	0,0973	0,0838	$1,35 \cdot 10^{-3}$	-2,8684	-1,0770
5	5	14,5	13,2	0,1454	0,1324	$1,30 \cdot 10^{-3}$	-2,8848	-0,8781

<sup>1</sup>Obliczenia wykonano przy pomocy programu MS Office Excel 365

## 4 Obliczenia

### 4.1 Obliczenia wykonane reprezentatywnie dla roztworu numer 1.

$$c_o = \frac{c_z V_{z\text{przed}}}{2V_k} = \frac{0,1003 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 14,1 \text{cm}^3}{2 \cdot 40 \text{cm}^3} = 0,0177 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \quad (4.1.1)$$

$$c_r = \frac{c_z V_{z\text{po}}}{2V_k} = \frac{0,1003 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 10,6 \text{cm}^3}{2 \cdot 40 \text{cm}^3} = 0,0133 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \quad (4.1.2)$$

$$a = \frac{V(c_o - c_r)}{m} = \frac{0,100 \text{dm}^3 \cdot (0,0177 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} - 0,0133 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3})}{1g} = 4,39 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{g} \quad (4.1.3)$$

$$\log [4,39 \cdot 10^{-4}] = -3,3577 \quad (4.1.4)$$

$$\log [0,0133] = -1,8765 \quad (4.1.5)$$

### 4.2 Wyznaczanie parametrów $n$ i $k$ – metoda analityczna

$$\begin{cases} -1,8765n + \log k = -3,3577 \\ -0,8781n + \log k = -2,8848 \end{cases} \quad (4.2.1)$$

$$A = \begin{bmatrix} -1,8765 & 1 \\ -0,8781 & 1 \end{bmatrix}; \quad B = \begin{bmatrix} -3,3577 \\ -2,8848 \end{bmatrix}; \quad X = \begin{bmatrix} n \\ \log k \end{bmatrix} \quad (4.2.2)$$

$$W = \begin{vmatrix} -1,8765 & 1 \\ -0,8781 & 1 \end{vmatrix} = -0,99836 \quad (4.2.3)$$

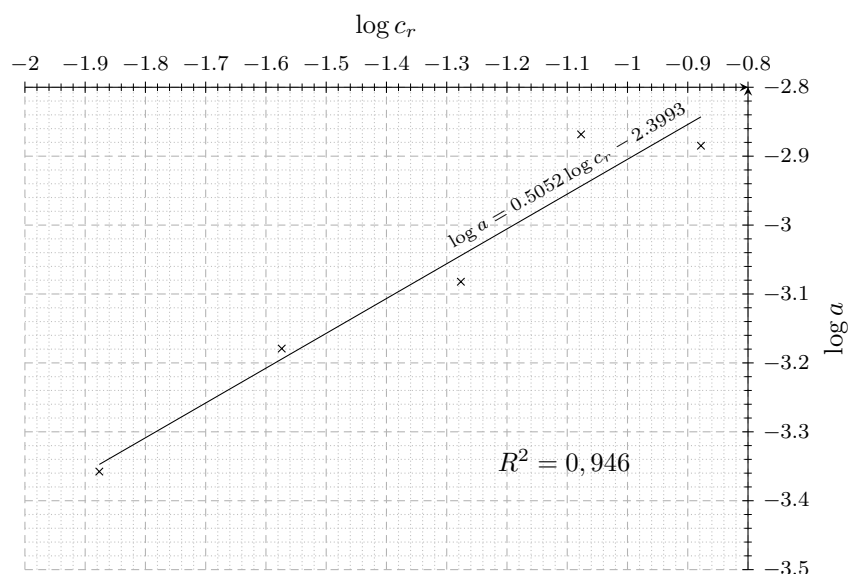
$$W_1 = \begin{vmatrix} -3,3577 & 1 \\ -2,8848 & 1 \end{vmatrix} = -0,47297; \quad W_2 = \begin{vmatrix} -1,8765 & -3,3577 \\ -0,8781 & -2,8848 \end{vmatrix} = 2,46470 \quad (4.2.4)$$

$$n = \frac{W_1}{W} = \frac{-0,47297}{-0,99836} = 0,47374; \quad \log k = \frac{W_2}{W} = \frac{2,46470}{-0,99836} = -2,46875 \quad (4.2.5)$$

$$k = 10^{-2,46875} = 0,00340 \quad (4.2.6)$$

$$\begin{cases} n = 0,47374 \\ k = 0,00340 \end{cases} \quad (4.2.7)$$

### 4.3 Wyznaczanie parametrów $n$ i $k$ – metoda graficzna



Rysunek 2: Wykres zależności  $\log a = f(\log c_r)^2$

Na podstawie wykresu:

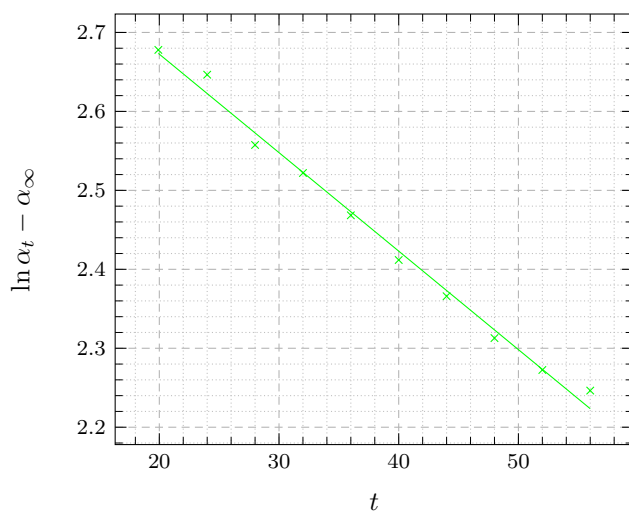
$$\begin{cases} n = 0,5052 \\ \log k = -2,3993 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n = 0,5052 \\ k = 0,00399 \end{cases} \quad (4.3.1)$$

Tablica 2: Wartości współczynników równania izoterm adsorpcji Freundlicha dla kwasu winowego

Współczynniki równania Freundlicha otrzymane metodą			
analityczną		graficzną	
$k$	$n$	$k$	$n$
0,00340	0,47374	0,00399	0,5052

## 5 Wnioski

Wartości parametrów  $k$  i  $n$  otrzymane metodą graficzną różnią się od wartości tych parametrów otrzymanych metodą analityczną, co wynika m. in. z faktu, że do obliczenia ich metodą analityczną wykorzystuje się tylko wartości dwóch pomiarów, a przy metodzie graficznej wykorzystuje się wartości pięciu pomiarów.



## Literatura

- [1] Jerzy Bryłka, Ewa Więckowska-Bryłka, Bożena Parczewska-Plesnar, and Barbara Bortnowska-Bareła. *Eksperymentalna chemia fizyczna*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 2017.

<sup>2</sup>Wykres sporządzono przy użyciu pakietów `pgfplots`, `pgfplotstable`, `amsmath` oraz `tikz` w L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X'u na podstawie obliczeń wykonanych w programie MS Office Excel 365