

2. ADSORPCE KYSELINY ŠŤAVELOVÉ NA AKTIVNÍ UHLÍ

Tuhé pórovité látky často vážou na svém povrchu značné množství plynů. Stejně tak látky rozpuštěné v roztocích mohou být vázány na povrch přítomné tuhé fáze. Tento jev, při kterém dochází ke koncentraci látek na fázovém rozhraní, nazýváme adsorpce. Příslušnou tuhou fází nazýváme adsorbent a vázanou látku adsorbát.

Podle charakteru sil, které působí mezi adsorbentem a adsorbátem rozlišujeme adsorpci chemickou a adsorpci fyzikální. Při fyzikální adsorpci jsou adsorbované částice vázány na povrchu adsorbentu poměrně malými silami, podobnými silám van der Waalsovým. V případě chemické adsorpce je vazba pevnější a podobá se chemické vazbě. Chemisorpce (tak se také nazývá chemická adsorpce) je úzce specifická, závisí na chemických vlastnostech molekul adsorbentu a adsorbátu. Naproti tomu fyzikální adsorpce není svým charakterem specifická a může probíhat v každém systému při nízkých nebo středních teplotách.

V případě adsorpce z roztoku závisí množství adsorbované látky na 1 g tuhé látky na měrném povrchu adsorbentu, na rovnovážné koncentraci adsorbátu v roztoku, na teplotě a na charakteru vázaných molekul. Měřením adsorpce při konstantní teplotě můžeme získat závislost $a = f(c)$ (adsorpční izoterma), kde a je počet molů látky adsorbované na 1 g adsorbentu a c je rovnovážná koncentrace adsorbátu v roztoku.

K vyhodnocení experimentálních výsledků se používají různé typy izoterem. Jednou ze základních typů je empirická **Freundlichova adsorpční izoterma**, která vyhovuje zejména v případech nepřilíš vysokých tlaků resp. koncentrací adsorbovaných látek

$$a = k \cdot c^n \quad (\text{II-1}),$$

kde k , n jsou empirické konstanty. Její grafické znázornění je na Obr. II-1, křivka 1. Dříve se pro vyhodnocování rovnice (II-1) linearizovala logaritmováním:

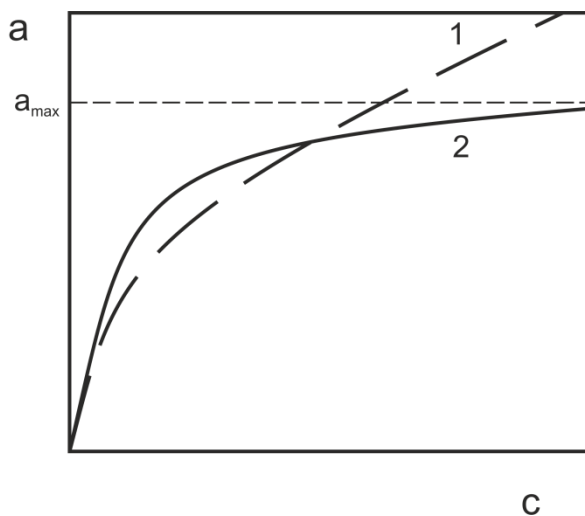
$$\ln a = \ln k + n \ln c \quad (\text{II-2})$$

Jinou používanou izotermou je **Langmuirova izoterma**, která na rozdíl od Freundlichovy izotermy byla teoreticky odvozena na základě jednoduchého modelu tvorby jediné adsorpční vrstvy. Matematickým vyjádřením Langmuirovy izotermy (Obr. II-1, křivka 2) je vztah

$$a = k_1 \cdot \frac{k_2 \cdot c}{1 + k_2 \cdot c} \quad (\text{II-3}),$$

kde k_1 , a k_2 jsou konstanty související s rychlostí adsorpce a desorpce. Vztah (II-3) se dříve linearizoval reciprokou transformací:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{k_1 \cdot k_2 \cdot c} + \frac{1}{k_1} \quad (\text{II-4}).$$



Obr. II-1: 1) Freundlichova adsorpční izoterma, 2) Langmuirova adsorpční izoterma

Úkol: Vyhodnořte adsorpci kyseliny šťavelové na aktivní uhlí v závislosti na koncentraci kyseliny šťavelové. Určete, která z izoterem lépe popisuje tento děj.

Experimentální vybavení:

- 0,2 mol.dm⁻³ (COOH)₂
- 0,1 mol.dm⁻³ (COOH)₂
- 0,05 mol.dm⁻³ (COOH)₂
- 0,02 mol.dm⁻³ (COOH)₂
- 0,0125 mol.dm⁻³ (COOH)₂
- 0,005 mol.dm⁻³ (COOH)₂
- 0,02 mol.dm⁻³ KMnO₄
- 2 mol.dm⁻³ H₂SO₄
- 0,05 mol.dm⁻³ (COOH)₂ ke standardizaci
- aktivní uhlí
- 6 Erlenmeyerových baněk 250 cm³
- 6 kádinek 150 cm³
- 2 kádinky 100 cm³
- 2 kádinky 50 cm³
- pipety 5; 10; 25; 100 cm³
- 6 nálevek na filtraci
- odměrný válec 25 cm³
- 6 titračních baněk 250 cm³
- byreta s nálevkou
- vaříč
- váhy s váženkou a lžičkou

- alobal na zakrytí baněk
- třepačka
- papírové filtry

Pracovní postup:

Nejdříve si navážíme na laboratorních vahách do šesti Erlenmeyerových baněk aktivní uhlí a do každé baňky přidáme připravený roztok kyseliny šťavelové o určité koncentraci dle rozpisu:

0,5 g aktivního uhlí + **50 ml** (COOH)₂ o koncentraci **0,2 mol.dm⁻³**

0,5 g aktivního uhlí + **50 ml** (COOH)₂ o koncentraci **0,1 mol.dm⁻³**

0,5 g aktivního uhlí + **50 ml** (COOH)₂ o koncentraci **0,05 mol.dm⁻³**

1 g aktivního uhlí + **100 ml** (COOH)₂ o koncentraci **0,02 mol.dm⁻³**

1 g aktivního uhlí + **100 ml** (COOH)₂ o koncentraci **0,0125 mol.dm⁻³**

1 g aktivního uhlí + **100 ml** (COOH)₂ o koncentraci **0,005 mol.dm⁻³**

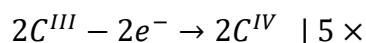
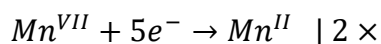
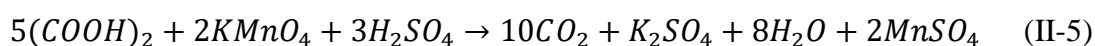
a po uzavření alobalem umístíme na třepačku, zaaretujeme šrouby, aby baňky držely na místě a 30 minut protřepáváme. Přesně po 30 minutách je potřeba roztoky zfiltrovat!!! Je nutné oddělit aktivní uhlí od roztoků kyseliny šťavelové, aby již dále nedocházelo k adsorpci kyseliny šťavelové na aktivní uhlí.

Dále stanovíme přesnou koncentraci roztoku KMnO₄.

Do titrační baňky

- napipetujeme **20 cm³** (COOH)₂ **pro standardizaci** (o přesné koncentraci 0,05 mol·dm³)
- pomocí odměrného válce přidáme **20 cm³ H₂SO₄** (o koncentraci 2 mol.dm⁻³)

Zahřejeme k varu (nezapomeňte přidat pár varných kamínků), roztok by neměl vařit, aby nedošlo odpařením ke změně objemu. Za horka titrujeme do růžového zbarvení standardizovaným roztokem 0,02 mol·dm⁻³ KMnO₄.



Po dosažení bodu ekvivalence – první kapka manganistanu způsobí stálé růžové zbarvení roztoku v titrační baňce – si zapíšeme spotřebu KMnO₄. Každou titraci provádíme

minimálně 2x, pokud se spotřeba neliší o víc než 0,5 cm³. V případě rozdílů spotřeb více než 0,5 cm³ je nutno provést třetí titraci. Přesnou koncentraci KMnO₄ spočítáme dle rovnice (II-6c):

$$\frac{n_{KMnO_4}}{n_{(COOH)_2}} = \frac{2}{5} \quad (\text{II-6})$$

$$n_{KMnO_4} = \frac{2}{5} \cdot n_{(COOH)_2} \quad (\text{II-6a})$$

$$c_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = \frac{2}{5} \cdot c_{(COOH)_2} \cdot V_{(COOH)_2} \quad (\text{II-6b})$$

$$c_{KMnO_4} = \frac{2}{5} \cdot c_{(COOH)_2} \cdot V_{(COOH)_2} / V_{KMnO_4} \quad (\text{II-6c})$$

Nesmíme zapomenout hlídat si čas třepání - 30 minut a pak musíme všechny roztoky zfiltrvat, jak je uvedeno výše!!!

Poté manganometricky stanovíme přesné koncentrace roztoků kyseliny šťavelové před adsorpcí i po adsorpci.

K tomu do titračních baněk napipetujeme

→ 5 cm³ **0,2** mol.dm⁻³ (COOH)₂

→ 10 cm³ **0,1** mol.dm⁻³ (COOH)₂

→ 10 cm³ **0,05** mol.dm⁻³ (COOH)₂

→ 25 cm³ **0,025** mol.dm⁻³ (COOH)₂

→ 25 cm³ **0,0125** mol.dm⁻³ (COOH)₂

→ 25 cm³ **0,005** mol.dm⁻³ (COOH)₂

ke kterým vždy přidáme odměrným válcem po 20 cm³ 2 mol.dm⁻³ H₂SO₄, zahřejeme na vařiči k varu (nezapomeňte přidat varné kamínky) a za horka titrujeme do růžova 0,02 mol.dm⁻³ KMnO₄. Každou titraci provedeme 2× (pokud se výsledky výrazně liší, titraci opakujeme). Přesnou koncentraci (COOH)₂ spočítáme dle rovnice (II-7c):

$$\frac{n_{(COOH)_2}}{n_{KMnO_4}} = \frac{5}{2} \quad (\text{II-7})$$

$$n_{(COOH)_2} = \frac{5}{2} \cdot n_{KMnO_4} \quad (\text{II-7a})$$

$$c_{(\text{COOH})_2} \cdot V_{(\text{COOH})_2} = \frac{5}{2} \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \quad (\text{II-7b})$$

$$c_{(\text{COOH})_2} = \frac{5}{2} \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} / V_{(\text{COOH})_2} \quad (\text{II-7c})$$

Vyhodnocení:

- Koncentraci zásobního roztoku (COOH)₂, spotřeby KMnO₄ před a po adsorpci a z nich vypočítané skutečné koncentrace (COOH)₂ uvedeme do tabulky (Tabulka II-1).

Tabulka II-1 : Hodnoty z manganometrické titrace před a po adsorpci

$c_{(\text{COOH})_2}$ [mol·dm ⁻³] (ozn. zás. lahve)	$V_{\text{před}} (\text{KMnO}_4)$ [cm ³]	$V_{\text{po}} (\text{KMnO}_4)$ [cm ³]	$c_{\text{před}} (\text{COOH})_2$ [mol·dm ⁻³]	$c_{\text{po}} (\text{COOH})_2$ [mol·dm ⁻³]
0,2000				
0,1000				
0,0500				
0,0250				
0,0125				
0,0050				

- Z rozdílu koncentrací a z objemu roztoku, který byl ve styku s aktivním uhlím, vypočítáme ke každému použitému roztoku množství naadsorbované (COOH)₂ na gram uhlí dle následující rovnice.

$$a = \frac{\Delta c \cdot V_{(\text{COOH})_2 \text{ ve styku s aktivním uhlím}}}{m_{\text{aktivního uhlí}}} \quad (\text{II-8})$$

Δc je rozdíl koncentrací (COOH)₂ před a po adsorpci; $\Delta c = c_{\text{před}} - c_{\text{po}}$

$V_{(\text{COOH})_2}$ je objem kyseliny šťavelové, který byl v kontaktu s aktivním uhlím, tj. 50 nebo 100 cm³ podle toho, o jaký roztok se jednalo

$m_{\text{aktivního uhlí}}$ je hmotnost aktivního uhlí, které bylo v kontaktu s roztokem kyseliny šťavelové, tj. 0,5 nebo 1,0 g podle toho, o jaký roztok se jednalo

- Hodnoty zapíšeme do přehledné tabulky (Tabulka II-2)

Tabulka II-2: Adsorpce kyseliny šťavelové na aktivní uhlí – výpočet adsorpce

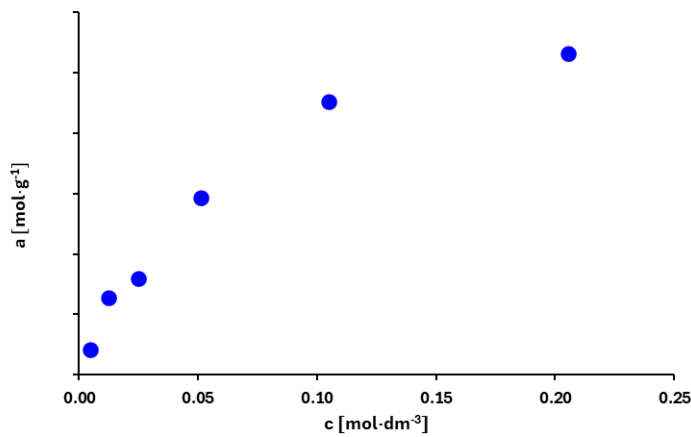
$c_{\text{před}}$ (COOH) ₂ [mol·dm ⁻³]	c_{po} (COOH) ₂ [mol·dm ⁻³]	Δc [mol·dm ⁻³]	V (COOH) ₂ [dm ³]	m [g]	a [mol·g ⁻¹]
			0,05	0,5	
			0,05	0,5	
			0,05	0,5	
			0,1	1,0	
			0,1	1,0	
			0,1	1,0	

- Pro tvorbu grafů si vytvoříme další tabulku, ve které bude uvedena koncentrace kyseliny šťavelové před adsorpcí, její přirozený logaritmus a převrácená hodnota, dále hodnota a v jednotkách [mol·g⁻¹], $\ln a$ a $1/a$.

Tabulka II-2a: Adsorpce kyseliny šťavelové na aktivní uhlí – pro tvorbu grafů

$c_{\text{před}}$ (COOH) ₂ [mol·dm ⁻³]	$\ln c$	$1/c$ [mol ⁻¹ ·dm ³]	a [mol·g ⁻¹]	$\ln a$	$1/a$ [mol ⁻¹ ·g]

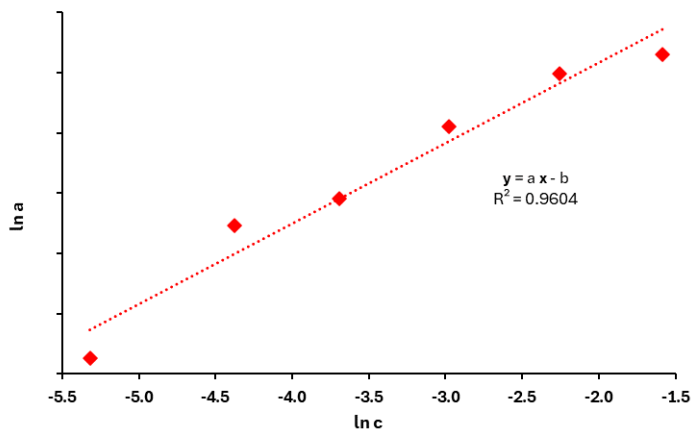
- Graficky znázorníme závislosti:



$$a = f(c)$$

- a (závisle proměnná) → osa y
- c (nezávisle proměnná) → osa x
- velikost grafu alespoň 10 x 10 cm
- není lineární závislost → neprokládat přímkou !!!
- body izolované, nespojovat !!!

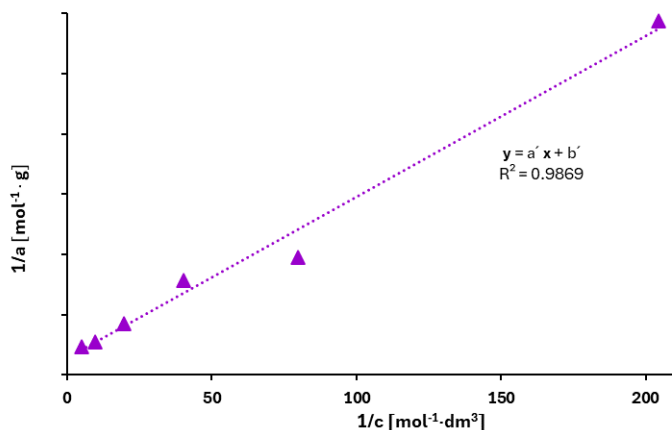
Graf II-1: Závislost adsorpce na koncentraci



$$\ln a = f(\ln c)$$

- $\ln a$ (závisle proměnná) → osa y
- $\ln c$ (nezávisle proměnná) → osa x
- velikost grafu alespoň 10 x 10 cm
- body izolované, nespojovat !!!
- lineární závislost → proložíme přímkou, uvést rovnici přímky a koeficient R^2
- rozsah os vhodně zvolíme dle naměřených hodnot, abychom využili celou plochu grafu pro naše naměřené hodnoty

Graf II-2: Závislost $\ln a = f(\ln c)$



Graf II-3: Závislost $1/a = f(c)$ ($1/c$)

$$1/a = f(1/c)$$

- $1/a$ (závisle proměnná) → osa y
- $1/c$ (nezávisle proměnná) → osa x
- velikost grafu alespoň 10 x 10 cm
- body izolované, nespojovat !!!
- lineární závislost → proložíme přímkou, uvést rovnici přímky a koeficient R^2
- rozsah os vhodně zvolíme dle naměřených hodnot, abychom využili celou plochu grafu pro naše naměřené hodnoty

- Adsorpci kyseliny šťavelové na aktivní uhlí vyhodnotíme pomocí lineárních regresí linearizovaných vztahů (II-2) a (II-4) $\ln a$ proti $\ln c$ (resp. $1/a$ proti $1/c$). Ze získaných parametrů zpět vyčíslíme n , k (resp. k_1 , k_2).
- Hodnotu koeficientu n představuje **směrnice** přímky ($y = a x + b$) grafu II-2 z rovnice (II-2)

$$\ln a = \ln k + n \ln c \quad (\text{II-5})$$

tj. $a \rightarrow n$; hodnotu k zjistíme z **posunutí** přímky $b \rightarrow \ln k$, hodnotu **posunutí** b musíme odlogaritmovat, abychom dostali hodnotu k

- Hodnotu koeficientu k_1 zjistíme z **posunutí** přímky ($y = a' x + b'$) grafu (Graf II-3) z rovnice (II-4)

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{k_1 \cdot k_2 \cdot c} + \frac{1}{k_1} \quad (\text{II-6}).$$

tj. $b' \rightarrow (1/k_1)$, tedy $k_1 = (1/b')$; hodnotu k_2 zjistíme ze **směrnice** přímky $a' \rightarrow 1/(k_1 \cdot k_2)$, kdy si za k_1 dosadíme hodnotu, kterou jsme zjistili z **posunutí**.

- Do **závěru** protokolu nezapomeňte uvést:
 - co bylo cílem úlohy, co jste stanovovali, jak jste to provedli
 - kde jsou uvedena data (např. v tabulce 1, 2 atd.) a příslušné grafy (např. v grafu 1, 2 atd.)

- která izoterma lépe popisuje adsorpci kyseliny šťavelové na aktivní uhlí (lépe popisující izoterma má vyšší koeficient R^2)
- z rovnic přímek vypočítané koeficienty n, k, k_1, k_2
- pokud se něco nepovedlo, nezapomeňte to uvést a napsat pravděpodobnou příčinu nepřesnosti