

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

$$a = k \cdot c^n \quad (2.1),$$

kde k , n jsou empirické konstanty. Její grafické znázornění je na Obr. 2-1, křivka 1. Dříve se pro vyhodnocování rovnice (2.1) linearizovala logaritmováním:

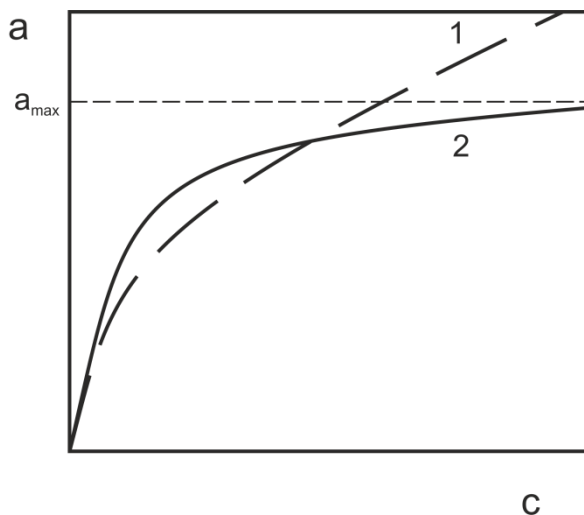
$$\ln a = \ln k + n \ln c \quad (2.2).$$

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

$$a = k_1 \cdot \frac{k_2 c}{1 + k_2 c} \quad (2.3),$$

kde k_1 , a k_2 jsou konstanty související s rychlostí adsorpce a desorpce. Vztah (2.3) se dříve linearizoval reciprokou transformací:

$$1/a = 1/(k_1 k_2 c) + 1/k_1 \quad (2.4).$$



Obr. 2-1 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: Roztoky kyseliny šťavelové o koncentracích $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $0,0125 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztok KMnO_4 , $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztok H_2SO_4 , $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztok $(\text{COOH})_2$ ke standardizaci roztoku KMnO_4 , aktivní uhlí, nálevky na filtraci, papírové filtry, titrační baňky, byreta, 6 Erlenmeyerových baněk, pipety, odměrný válec o objemu 25 cm^3 .

Pracovní postup: Nejdříve stanovíme přesnou koncentraci používaného roztoku KMnO_4 . Do titrační baňky dáme 20 cm^3 roztoku $(\text{COOH})_2$ pro standardizaci (jeho přesná koncentrace je $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), přidáme 20 cm^3 kyseliny sírové a zahřejeme k varu. Titrujeme do růžového zabarvení standardizovaným roztokem $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KMnO_4 . Poté zjistíme přesnou koncentraci používaných roztoků kyseliny šťavelové. K tomu vezmeme 5 cm^3 $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 10 cm^3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 25 cm^3 $0,025 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,0125 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ kyseliny šťavelové, ke kterým vždy přidáme odměrným válcem po 20 cm^3 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 , zahřejeme na vařiči k varu a titrujeme do růžova $0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KMnO_4 . Po těchto přípravných pracích odvážíme na laboratorních vahách do šesti Erlenmeyerových baněk aktivní uhlí, 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 30 minut protřepáváme. Roztoky zfiltrujeme. Prvních 10 cm³ filtrátu vylejeme a z dalšího podílu bereme stejná množství kyseliny šťavelové jednotlivých koncentrací jako při počáteční titraci. Manganometricky stanovíme obsah kyseliny šťavelové po adsorpci. Každou titraci provedeme 2× (pokud se výsledky výrazně liší, titraci opakujeme).

Vyhodnocení: Koncentraci zásobního roztoku (COOH)₂, spotřeby KMnO₄ před a po adsorpci a z nich vypočítané skutečné koncentrace (COOH)₂ uvedeme do tabulky. Z rozdílu koncentrací a z objemu roztoku, který byl ve styku s aktivním uhlím, vypočítáme ke každému použitému roztoku látkové množství naadsorbované (COOH)₂ na gram uhlí. Graficky znázorníme závislost $a = f(c)$, příp. $\ln a = f(\ln c)$, $1/a = f(1/c)$. Máme-li k dispozici PC a vhodný software, vyhodnotíme obě izotermy (2.1) a (2.3) nelineární regresí a (vysvětlovaná proměnná) proti c (vysvětlující proměnná), abychom získali bodové odhady neznámých parametrů n , k (resp. k_1 , k_2). Za lépe vyhovující popisu adsorpce kyseliny šťavelové na aktivním uhlí považujeme tu izotermu, která má vyšší koeficient mnohonásobné determinace (R^2).

Orientační vyhodnocení lze získat lineárními regresemi linearizovaných vztahů (2.2) a (2.4) $\ln a$ proti $\ln c$ (resp. $1/a$ proti $1/c$). Ze získaných parametrů zpět vyčíslíme n , k (resp. k_1 , k_2). Koeficient mnohonásobné determinace však bude mít vlivem linearizace mnohem nižší vypovídací schopnost a bodové odhady parametrů budou vychýlené.

Tabulka 2-1 Adsorpce kyseliny šťavelové na aktivním uhlí

M-(COOH) ₂	Spotřeba cm ³ KMnO ₄ před po adsorpci	c ₀ / (mol·dm ⁻³)	c / (mol·dm ⁻³)	a / (mmol·g ⁻¹)
...				
...				

