

## Ćwiczenie nr XIII

# WYZNACZANIE IZOTERMY ADSORPCJI NA GRANICY FAZ CIAŁO STAŁE-ROZTWÓR

### I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie nadmiarowej i rzeczywistej izotermy adsorpcji alkoholu izopropylowego z cykloheksanu na żelu krzemionkowym.

### II. Zagadnienia wprowadzające

1. Pojęcie adsorpcji.
2. Nadmiar powierzchniowy i sposoby jego wyrażania.
3. Równowaga adsorpcyjna.
4. Metody pomiaru adsorpcji z roztworów dwuskładnikowych.
5. Metody obliczania wielkości adsorpcji rzeczywistej.

#### Literatura obowiązuja:

1. J. Ościk, *Adsorpcja*, PWN Warszawa, 1979, str. 34–41, 147–181.
2. E. Szymański, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej – Aparatura pomiarowa*, UMCS Lublin, 1991, str. 170–172.
3. Ćwiczenie nr VII, część teoretyczna, rozdz. III.2, str. 104–107.

### III. Część teoretyczna

#### III. 1. Wprowadzenie

Procesy zachodzące na powierzchni kontaktujących się ze sobą faz, czyli na powierzchni międzyfazowej, odgrywają doniosłą rolę w wielu zjawiskach fizycznych i chemicznych. Można tu wymienić zjawiska związane z istnieniem stanu koloidalnego, katalizę heterogeniczną, zjawiska elektrokinetyczne, procesy elektrodowe, i w końcu jedno z najważniejszych zjawisk powierzchniowych – **adsorpcję**.

Pomiędzy cząsteczkami w dowolnym stanie skupienia działają siły spójności (kohezji), zwane ogólnie siłami van der Waalsa. O ile w głębi fazy siły te są zrównoważone, to na powierzchni występuje ich siła wypadkowa skierowana prostopadle do powierzchni międzyfazowej. Wskutek tego cząsteczki lub atomy powierzchniowe znajdują się w innym stanie energetycznym niż cząsteczki wewnątrz każdej z faz. Ta dodatkowa energia nazwana została **energią powierzchniową** lub **międzyfazową**. Determinuje ona odmienne, w porównaniu z wnętrzem fazy, właściwości jej powierzchni.

Całkowita energia wewnętrzna danej fazy,  $U$ , jest zatem sumą energii związanej z jednostką jej masy,  $u^m$ , oraz jednostką jej powierzchni,  $u^s$ .

$$U = u^m m + u^s A \quad (1)$$

gdzie  $m$  oznacza masę, a  $A$  powierzchnię danej fazy.

Energia przypadająca na jednostkę masy układu wynosi:

$$\frac{U}{m} = u^m + u^s \frac{A}{m} \quad (2)$$

Stosunek powierzchni fazy do jej masy,  $A/m$ , występujący w równaniu (2) zwany jest powierzchnią właściwą i stanowi ważną wielkość charakteryzującą ciała, na powierzchniach których występuje zjawisko adsorpcji. Wielkość ta oznaczana jest zwykle symbolem  $S$ .

Niezrównoważone siły ze strony graniczących faz (siły powierzchniowe) powodują to, że w warstwie międzyfazowej następuje zazwyczaj zmiana liczby cząsteczek (atomów lub jonów) w porównaniu z ich liczbą w fazie objętościowej. Zjawisko zmian stężenia substancji na powierzchni międzyfazowej nosi nazwę adsorpcji.

Adsorpcja może być spowodowana procesem fizycznym (siły van der Waalsa, mostek wodorowy, itp.), lub procesem chemicznym przebiegającym z tworzeniem związków chemicznych. W pierwszym przypadku nosi ona nazwę adsorpcji fizycznej, natomiast w drugim adsorpcji chemicznej lub chemisorpcji.

Należy podkreślić, że adsorpcja jest zjawiskiem różnym od absorpcji, której istotą jest przenikanie substancji z jednej fazy w głąb innej. Czasami do ogólnego określenia obu tych zjawisk stosuje się termin sorpcja.

Procesy adsorpcyjne można podzielić ze względu na rodzaj graniczących ze sobą faz i ze względu na rodzaj sił działających na powierzchni międzyfazowej. Biorąc pod uwagę pierwsze kryterium, możemy rozpatrywać adsorpcję w następujących układach:

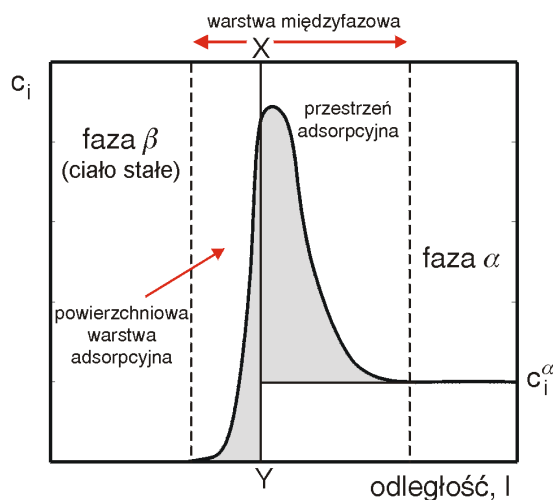
- ciecz-gaz,
- ciało stałe-gaz,
- ciało stałe-ciecz,
- ciecz-ciecz.

### III. 2. Nadmiar powierzchniowy i sposoby jego wyrażania

Ogólny schemat układu, składającego się z dwóch faz,  $\alpha$  i  $\beta$ , rozdzielonych powierzchnią graniczną XY, w którym zachodzi proces adsorpcji, pokazano na rys. 1 (ćw. VII). Przedstawiono tam również opis zjawiska i wprowadzono pojęcie nadmiaru powierzchniowego lub adsorpcji Gibbsa:

$$n_i^\sigma = n_i - (V^\alpha c_i^\alpha + V^\beta c_i^\beta) \quad (3)$$

W przypadku, gdy jedna z faz jest ciałem stałym (adsorbentem), natomiast druga cieczą lub gazem, przedstawiony opis zjawiska adsorpcji ulega pewnym zmianom, co przedstawia rys. 1.



**Rys. 1.** Adsorpcja na granicy faz ciało stałe-gaz (ciecz). Profil stężenia substancji 1 jako funkcja odległości od powierzchni ciała stałego w układzie rzeczywistym (linia ciągła) i układzie odniesienia (linia przerywana); pole powierzchni zakreskowanej – nadmiar powierzchniowy substancji 1.

Po pierwsze, powierzchnia Gibbsa pokrywa się w tym przypadku z rzeczywistą powierzchnią adsorbentu. Warstwa międzyfazowa składa się z dwóch obszarów: obszar fazy  $\alpha$  (gaz lub ciecz) leżący w polu działania sił adsorpcyjnych zwany jest **przestrzenią adsorpcyjną**, natomiast część ciała stałego, w którym obecna jest substancja „i”, określa się **warstwą powierzchniową adsorbentu**.

Stężenie substancji „i” w fazie stałej ( $\beta$ ) jest **równe zeru**, a tym, samym równanie (3) przyjmuje następującą postać:

$$n_i^\sigma = n_i - c_i^\alpha V^\alpha \quad (4)$$

Poza tym, w przypadku układów typu ciało stałe-roztwór, należy zwrócić uwagę na istotną różnicę mechanizmu procesu adsorpcji w porównaniu z adsorpcją pojedynczych substancji (z fazy gazowej lub ciekłej). W roztworze zawsze znajdują się co najmniej dwa składniki tworzące na powierzchni adsorbentu szczelną warstwę. Ani w fazie powierzchniowej, ani objętościowej, nie ma wolnych miejsc, a zmiany stężenia mogą być jedynie spowodowane wzajemnym rugowaniem się poszczególnych składników.

Wielkość nadmiaru powierzchniowego, wyrażonego przy pomocy równania (3), zależy od umiejscowienia powierzchni Gibbsa i sposób ten jest w związku z tym niewygodny. Z tego też powodu wprowadza się szereg innych nadmiarów powierzchniowych składnika „i”, których wielkość nie zależy od wyboru powierzchni granicznej.

**Zredukowana adsorpcja** substancji „i”,  $n_i^{\sigma(n)}$ , zdefiniowana jest następująco:

$$n_i^{\sigma(n)} = n_i^\sigma - n^\sigma \left( \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c^\alpha - c^\beta} \right) \quad (5)$$

gdzie:  $n^\sigma = \sum n_i^\sigma$ ,  $c^\alpha = \sum c_i^\alpha$  i  $c^\beta = \sum c_i^\beta$ .

Podobnie można zdefiniować wielkość  $\Gamma_i^{(n)}$ :

$$\Gamma_i^{(n)} = \frac{n_i^{\sigma(n)}}{s} \quad (6)$$

Ponieważ wielkość  $n_i^{\sigma(n)}$  nie zależy od położenia powierzchni Gibbsa, można przyjąć takie jej położenie, aby całkowita wielkość nadmiaru powierzchniowego  $n^\sigma$  ( $\Gamma^\sigma$ ) była równa zeru, czyli aby  $\sum n_i^\sigma = 0$ . Z równania (5) wynika, że w takim przypadku adsorpcja zredukowana równa jest adsorpcji Gibbsa, można ją zatem obliczyć za pomocą równania (3). Warunek  $n^\sigma = 0$  równoważny jest warunkowi, aby układ odniesienia zawierał taką samą ogólną liczbę moli składników  $n$ , co układ rzeczywisty.

Zatem zredukowaną adsorpcję  $n_i^{\sigma(n)}$  można określić jako adsorpcję Gibbsa substancji „i” w układzie adsorpcyjnym, w którym powierzchnia graniczna jest tak umiejscowiona, aby układ odniesienia zawierał taką samą liczbę moli wszystkich składników, co układ rzeczywisty.

Przyjmując warunek  $n^\sigma = 0$  oraz wiedząc, że  $V^\alpha + V^\beta = V$  można otrzymać równanie pozwalające na obliczenie adsorpcji zredukowanej:

$$n_i^{\sigma(n)} = n_i - (c_i^\alpha V^{\alpha(n)} + c_i^\beta V^{\beta(n)}) \quad (7)$$

gdzie:  $V^{\alpha(n)} = \frac{n - c^\beta V}{c^\alpha - c^\beta}$ ,  $V^{\beta(n)} = \frac{c^\beta V - n}{c^\alpha - c^\beta}$ ,  $n = \sum n_i$ .

$V^\alpha$  i  $V^\beta$  odpowiadają objętościom faz  $\alpha$  i  $\beta$  przy takim położeniu powierzchni Gibbsa, przy którym  $n^\sigma = 0$ .

Gdy faza  $\beta$  jest ciałem stałym (adsorbentem), wówczas stężenie substancji „i” w tej fazie jest równe zeru ( $c_i^\beta = 0$ ), co prowadzi do następującej postaci równania (7):

$$n_i^{\sigma(n)} = n_i - n^l x_i^l \quad (8)$$

gdzie  $n_i$  jest całkowitą liczbą moli składnika „i” w układzie,  $x_i^l$  jego ułamkiem molowym w roztworze pozostającym w równowadze z adsorbentem a  $n^l$  ogólną liczbą moli fazy ciekłej.

Podobnie można zdefiniować wielkości nadmiarowe  $n_i^{\sigma(v)}$  i  $\Gamma_i^v$ . W tym przypadku liczbę moli substancji „i” w układzie rzeczywistym porównujemy z liczbą moli tej substancji w układzie odniesienia o takiej samej całkowitej objętości składników. Wartość tak określonego nadmiaru powierzchniowego można obliczyć z następującego równania:

$$n_i^{\sigma(v)} = n_i - V^l c_i^l \quad (9)$$

gdzie  $V^l$  jest całkowitą objętością fazy ciekłej a  $c_i^l$  stężeniem substancji „i” w tej fazie.

Tak zdefiniowane nadmiary powierzchniowe można powiązać równaniem Guggenheima i Adama:

$$\sum_i P_i \Gamma_i = 0 \quad (10)$$

gdzie:  $P_i$  zależą od definicji nadmiaru powierzchniowego i wynoszą 1 dla  $\Gamma_i^{(n)}$  oraz  $V_{m,i}$  (objętość molowa substancji „i”) dla  $\Gamma_i^{(v)}$ .

Pomiędzy względnym nadmiarem powierzchniowym podanym przez Gibbsa i nadmiarami powierzchniowymi wprowadzonymi przez Guggenheima i Adama istnieje prosta zależność, która dla roztworu dwuskładnikowego przyjmuje następującą postać:

$$x_1^l \Gamma_2^{(l)} = \Gamma_2^{(n)} = \frac{\bar{V}}{V_{m,1}} \Gamma_2^{(v)} \quad (11)$$

gdzie:  $x_1^l$  jest ułamkiem molowym składnika „1” w fazie ciekłej,  $\bar{V} = x_1^l V_{m,1} + x_2^l V_{m,2}$  jest średnią objętością molową roztworu..

Wielkości  $n_i^{\sigma(n)}$  i  $n_i^{\sigma(v)}$  przelicza się zwykle na 1 g adsorbentu lub na 1 m<sup>2</sup> jego powierzchni.

Ważniejsza niż wielkości nadmiarowe jest znajomość całkowitej ilości substancji „i” w warstwie powierzchniowej,  $n_i^s$ . Najogólniej można ją zdefiniować następująco:

$$n_i^s = \int_{V^s} c_i^s dV \quad (12)$$

gdzie:  $V^s = l^s S$  jest objętością warstwy międzyfazowej,  $l^s$  jest grubością warstwy międzyfazowej,  $S$  jest powierzchnią właściwą a  $c_i^s$  jest lokalnym stężeniem substancji „i” w warstwie międzyfazowej.

W przypadku adsorpcji na ciele stałym wielkość  $n_i^s$  można wyliczyć z następujących równań:

$$n_i^{s(n)} = n_i^{\sigma(n)} + x_i^l n^s \quad (13)$$

lub

$$n_i^{s(v)} = n_i^{\sigma(v)} + c_i^l V^s \quad (14)$$

gdzie  $n^s = \sum n_i^s$  jest liczbą moli wszystkich składników w warstwie powierzchniowej, a  $V^s = \sum n_i^s V_{m,i}^s$  jest objętością tej warstwy.

Z równań (13) i (14) wynika, że wielkość  $n_i^s$  może być obliczona tylko wtedy, gdy określona jest grubość (lub objętość) warstwy powierzchniowej oraz jej położenie w układzie.

Należy podkreślić, że równość zdefiniowanych wyżej wielkości  $n_i^{\sigma(n)}$ ,  $n_i^{s(v)}$  i  $n_i^s$  można przyjąć jedynie dla doskonałej warstwy adsorpcyjnej i idealnego, objętościowego roztworu równowagowego.

### III. 3. Równowaga adsorpcyjna

Jak wspomniano poprzednio, zjawisko adsorpcji powoduje zrównoważenie się sił międzycząsteczkowych w fazie powierzchniowej. Osiągnięty stan równowagi adsorpcyjnej dla układów typu ciało stałe-gaz można opisać poprzez ogólne równanie:

$$f(a, p, T) = 0 \quad (15)$$

gdzie  $a$  jest to ilość substancji zaadsorbowanej (ilość substancji w warstwie powierzchniowej 1 grama adsorbentu),  $p$  jest równowagowym ciśnieniem gazu w fazie objętościowej, a  $T$  temperaturą układu.

Równowagę tą można zapisać także w postaci następującej:

$$a = f(p, T) \quad (16)$$

Równanie (16) jest równaniem o trzech parametrach  $a$ ,  $p$  i  $T$ . Równowagę adsorpcyjną można więc opisać trzema sposobami:

1. Jeżeli temperatura jest stała ( $T = \text{const}$ ) równowagę adsorpcyjną opisuje równanie **izotermy adsorpcji**:

$$a = f(p)_T \quad (17)$$

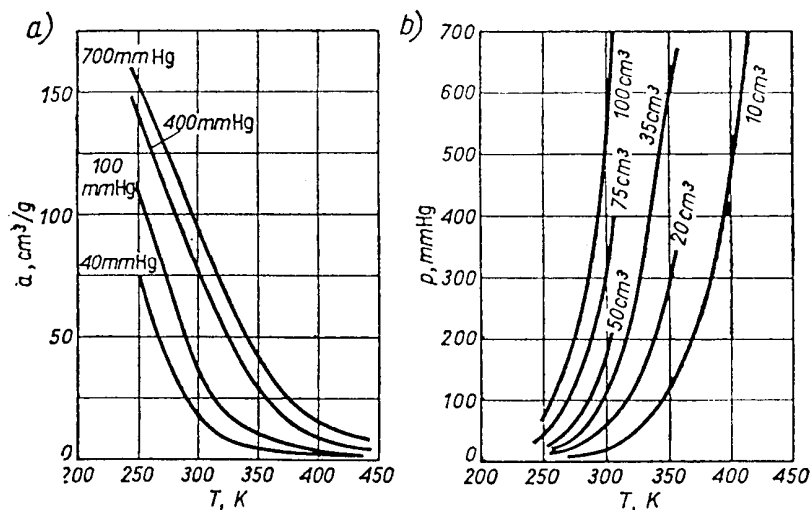
2. Jeżeli ciśnienie jest stałe ( $p = \text{const}$ ) równowagę opisuje **izobara adsorpcji** (rys. 2a):

$$a = f(T)_p \quad (18)$$

3. Jeżeli wielkość adsorpcji jest stała ( $a = \text{const}$ ) równowagę opisuje **izostera adsorpcji** (rys. 2b):

$$p = f(T)_a \quad (19)$$

Badając i opisując układy adsorpcyjne posługujemy się zwykle równaniem izotermy adsorpcji.



Rys. 2. Izobary (a) i izostery (b) adsorpcji amoniaku na węglu drzewnym.

### III. 4. Metody pomiaru adsorpcji z roztworów dwuskładnikowych

Badając adsorpcję z roztworów, w sposób doświadczalny można zmierzyć jedynie wielkości adsorpcji nadmiarowej. W tym celu stosować można metody statyczne i dynamiczne.

**Metoda statyczna** polega na pomiarze różnicy stężeń jednego ze składników w roztworze wyjściowym i w roztworze będącym w równowadze z adsorbentem. Najczęściej postępuje się w taki sposób, że odważone ilości adsorbentu zalewa się znanymi ilościami roztworów o różnych, znanych stężeniach. Po ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej mierzy się stężenia roztworów nad adsorbentem.

Jeżeli całkowitą ilość roztworu dwuskładnikowego (jako „1” oznaczamy składnik, którego adsorpcję wyznaczamy, jako „2” – rozpuszczalnik) użytego do pomiaru wyrazimy w molach i oznaczmy przez  $n$  ( $n = n_1 + n_2$ ), stężenia składnika „1” w roztworze wyjściowym i równowagowym wyrazimy w ułamkach molowych i oznaczmy jako  $x_1^{0,l}$  i  $x_1^l$ , a masa adsorbentu wynosi  $m$ , adsorpcję zredukowaną można obliczyć z następującej zależności:

$$n_1^{\sigma(n)} = \frac{n_1 - nx_1^l}{m} = \frac{nx_1^{0,l} - nx_1^l}{m} = \frac{n(x_1^{0,l} - x_1^l)}{m} \quad (20)$$

lub w przeliczeniu na jednostkę powierzchni:

$$\Gamma_1^{(n)} = \frac{n(x_1^{0,l} - x_1^l)}{mS} \quad (21)$$

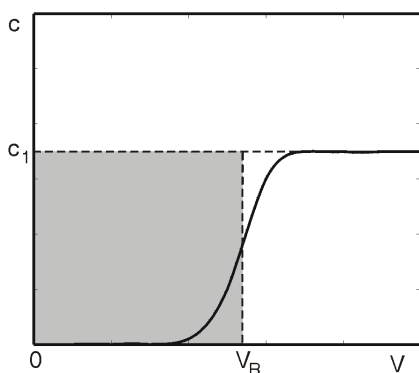
gdzie  $S$  oznacza powierzchnię właściwą adsorbentu.

Jeżeli ilość roztworu użytego do pomiarów wyrazimy w jednostkach objętości ( $V$ ), a stężenie składnika „I” w roztworze wyjściowym i równowagowym w  $\text{mol/dm}^3$  (odpowiednio  $c_1^{0,l}$  i  $c_1^l$ ), wielkość  $n_1^{\sigma(v)}$  obliczamy z zależności:

$$n_1^{\sigma(v)} = \frac{n_1 - c_1^l V}{m} = \frac{c_1^{0,l} V - c_1^l V}{m} = \frac{V(c_1^{0,l} - c_1^l)}{m} \quad (22)$$

lub w przeliczeniu na jednostkę powierzchni:

$$\Gamma_1^{(v)} = \frac{V(c_1^{0,l} - c_1^l)}{mS} \quad (23)$$



Spośród **dynamicznych (chromatograficznych) metod** pomiaru adsorpcji z roztworów często stosuje się metodę analizy czołowej.

**Rys. 3.** Wyznaczanie objętości retencji w dynamicznej metodzie pomiaru adsorpcji z roztworów.

Polega ona na przepuszczaniu przez umieszczony w kolumnie adsorbent o masie  $m$  roztworu, w którym stężenie składnika „I” wynosi  $c_1^l$  ( $x_1^l$ ). Zakładając, że składnik ten adsorbuje się silniej niż składnik „2” roztworu, początkowe jego stężenie w eluacie jest równe zero. Dopiero po wypłynięciu pewnej objętości wycieku zaczyna się w nim pojawiać składnik „I”. Jego stężenie rośnie aż do osiągnięcia stałej wartości  $c_1^l$  (rys. 3). Zależność stężenia składnika „I” w wycieku od objętości wycieku nazywa się **krzywą wyjścia**, a przez jej interpretację można znaleźć tzw. **objętość retencji**  $V_R$ . Wielkość nadmiarowej adsorpcji, której na rys. 3 odpowiada zakreskowane pole, można obliczyć ze wzoru:

$$n_1^{\sigma(v)} = \frac{V_R}{m} c_1^l \quad (24)$$

lub

$$n_1^{\sigma(v)} = \frac{V_R}{V_{m,2}} x_1^l m \quad (25)$$

gdzie  $V_{m,2}$  jest objętością molową składnika „2”.

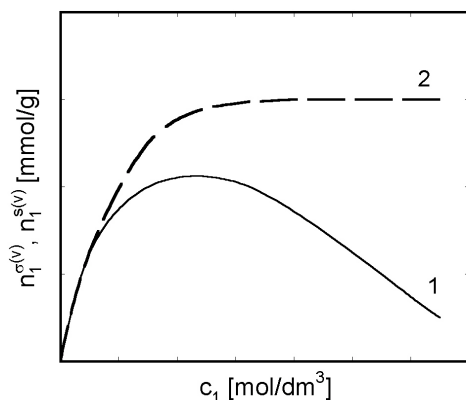
Pomiary takie wykonuje się dla roztworów o różnych stężeniach składnika „I”.



### III. 5. Metody obliczania wielkości adsorpcji rzeczywistej

Do opisu adsorpcji z roztworów na powierzchni ciała stałego potrzebna jest znajomość całkowitej ilości poszczególnych składników w fazie powierzchniowej, czyli ich **adsorpcja rzeczywista**  $n_i^s$ , gdyż tylko jej znajomość pozwala opracować teorię adsorpcji i poznać budowę warstwy adsorpcyjnej.

W tym celu niezbędna jest znajomość całkowitej liczby moli wszystkich składników w warstwie powierzchniowej,  $n^s$ , lub objętości tej warstwy,  $V^s$ . Obecnie omówione zostaną niektóre z metod wyznaczania wielkości  $n^s$  i  $V^s$ .



Jedną z nich jest **metoda Kisielewa i Szczerbakowej**. Opiera się ona na równaniu (14) oraz wykorzystuje wykres izotermy nadmiarowej  $n^{\sigma(v)} = f(c_1^l)$ . Jej przebieg pokazany jest na rys. 4.

**Rys. 4.** Izoterma nadmiarowej,  $n_1^{\sigma(v)}$ , (krzywa 1) i rzeczywistej,  $n_1^{s(v)}$ , (krzywa 2) adsorpcji substancji 1 z roztworu.

Przy silnej adsorpcji składnika „1”, a słabej składnika „2”, wielkość  $n_1^{\sigma(v)}$  po przejściu przez maksimum dąży, często liniowo, do zera. Ta opadająca część izotermy odpowiada maksymalnemu wypełnieniu warstwy adsorpcyjnej,  $n_{m,1}^s$ , substancją „1”, a jej nachylenie daje wartość  $V^s$ :

$$V^s = - \left( \frac{\delta n_1^{\sigma(v)}}{\delta c_1^l} \right)_{n_{m,1}^s} \quad (26)$$

Podstawiając obliczoną wartość  $V^s$  do równania (14), które dla roztworu dwuskładnikowego ma postać:

$$n_1^{s(v)} = n_1^{\sigma(v)} + c_1^l V^s \quad (27)$$

wyliczamy wielkość  $n_1^{s(v)}$  dla każdego ze stężeń  $c_1$ .

Przebieg funkcji  $n_1^{s(v)} = f(c_1)$  przedstawia krzywa 2 na rys. 4. Można również obliczyć całkowitą ilość substancji „1” przypadającą na jednostkę powierzchni,  $\alpha_1^s$ :

$$\alpha_1^s = \frac{n_1^{s(v)}}{S} = \Gamma_1^{(v)} + l^s c_1^l \quad (28)$$

gdzie  $V^s = l^s / S$  jest grubością warstwy powierzchniowej. Wartość  $l^s$  można określić, podobnie jak  $V^s$ , z przebiegu funkcji  $\Gamma_1^{(v)} = f(c_1^l)$ .

Inna metoda, opracowana przez **Schay'a i Nagy'a**, pozwala obliczyć  $n_1^s$  w oparciu o równanie (13). Dla roztworów dwuskładnikowych równanie to po przekształceniu przyjmuje postać:

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^s - n^s x_1^l \quad (29)$$

Dla liniowego, opadającego odcinka izotermy nadmiarowej adsorpcji, prawdziwe są równości  $n_1^s = \text{const}$  i  $n^s = \text{const}$ . Z powyższego równania wynika więc, że  $n_1^{\sigma(n)}$  jest liniową funkcją  $x_1$ , którą można zapisać w następującej postaci:

$$n_1^{\sigma(n)} = a - bx_1 \quad (30)$$

gdzie  $n_1^s = a$ , natomiast  $n^s = n_1^s + n_2^s = b$ .

Sposób ten można stosować wtedy, gdy mamy do czynienia z adsorpcją fizyczną i gdy rozmiary cząsteczek adsorbujących się składników roztworu są porównywalne.

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

1. Sprzęt:
  - refraktometr Abbego,
  - ultratermostat,
  - kolbka miarowa o pojemności  $10\text{ cm}^3$  – 1 szt.,
  - buteleczki z korkami plastikowymi o pojemności  $30\text{ cm}^3$  – 7 szt.,
  - buteleczki z nakrętkami o pojemności  $25\text{ cm}^3$  – 7 szt.,
  - pipeta pełna o pojemności –  $5\text{ cm}^3$ ,
  - pipety miarowe o pojemności 1, 5, 10 i  $25\text{ cm}^3$ .
2. Odczynniki:
  - wysuszony żel krzemionkowy Si-60 lub Si-100 – żel o masie ok. 1 g w szklanych ampulkach,
  - izopropanol cz.d.a.,
  - cykloheksan cz.d.a.,
  - etanol.

### B. Program ćwiczenia

1. Sporządzenie wzorcowych roztworów izopropanolu w cykloheksanie.
2. Przygotowanie próbki żelu krzemionkowego do adsorpcji.
3. Przeprowadzenie procesu adsorpcji na żelu krzemionkowym.
4. Zmierzenie współczynników załamania światła roztworów wzorcowych izopropanolu i roztworów po adsorpcji.

### C. Obsługa przyrządów

#### Refraktometr Abbego

Refraktometr Abbego jest przyrządem umożliwiającym pomiar współczynnika załamania światła w cieczy, o ile odpowiadająca mu wartość jest mniejsza od współczynnika załamania światła w szkle. Podstawowym elementem refraktometru jest pryzmat refraktometryczny w obudowie z poziomo ustawioną płaszczyzną pomiarową. Takie położenie płaszczyzny pomiarowej zabezpiecza przed spływaniem badanej cieczy z pryzmatu. Nad pryzmatem znajduje się pryzmat górny umieszczony w zawiasowo zamocowanej obudowie, służący do oświetlenia substancji mierzonych w świetle przechodzącym. Podczas pomiaru wiązka promieni skierowana zostaje do pryzmatu przez okienko oświetlające pryzmat górny. Po załamaniu na płaszczyźnie pomiarowej przedostaje się do wnętrza kadłuba refraktometru, gdzie po przejściu przez pryzmat kierujący trafia do zespołu pryzmatów Amiciego. Po przejściu przez pryzmat Amiciego wiązka promieni pada na obiektyw i zostaje zogniskowana w górnym okienku pola widzenia okularu. W dolnym okienku pola widzenia okularu widoczna jest podziałka współczynników załamania.

Próbkę umieszcza się na pryzmacie pomiarowym i podświetla zewnętrznym źródłem światła (np. światło dzienne lub zwykła lampka biurowa) poprzez odpowiednie ustawienie chromowanego reflektora. Regulacja pryzmatów achromatycznych za pomocą pokręteł dyspersji umożliwia otrzymanie pomiaru dla właściwej długości fali (589 nm dla pomiarów standardowych). Pojedynczy wizjer służy do obserwacji linii granicznej i odczytywania wyniku pomiaru ze zintegrowanej skali (współczynnik refrakcji). Refraktometr można skonfigurować zarówno do pomiarów dla światła przechodzącego jak i odbitego (dla próbek niehomogenicznych lub nieprzeźroczystych). Obudowy obu pryzmatów (zarówno nieruchomego jak i unoszonego do góry) są wyposażone w końcówki do podłączenia obiegu termostatującego celem utrzymania zadanej temperatury pryzmatów i próbki badanej. Temperatura pryzmatu jest monitorowana elektronicznie i prezentowana na zasilanym bateriami wyświetlaczu. Przy dobrej kontroli temperatury i precyzyjnej kalibracji możliwe jest dokonywanie pomiarów współczynnika refrakcji do 4 miejsca po przecinku. Wygodne jest utrzymywać temperaturę 20°C, dzięki czemu nie ma potrzeby stosowania współczynnika korygującego.



**Rys. 5.** Refraktometr Abbe 5.

### **Pomiar próbek ciekłych**

Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów należy termostatować refraktometr przez kilka minut w odpowiedniej dla danego ćwiczenia temperaturze.

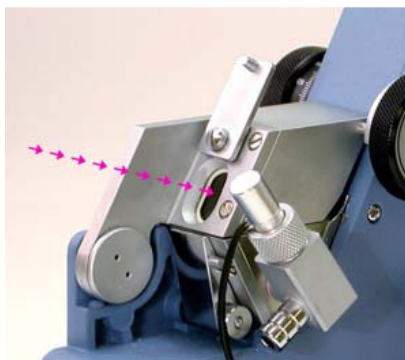
Aby zmierzyć współczynnik załamania światła ( $n_D$ ) badanej próbki cieczy należy:



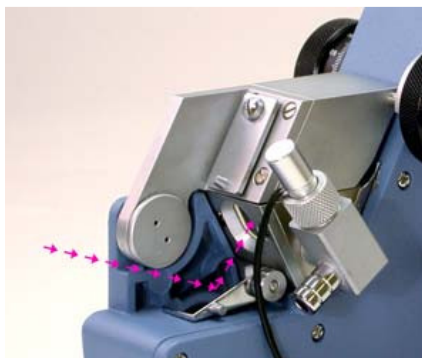
Obrócić pokrętkę blokującą i unieść górny pryzmat



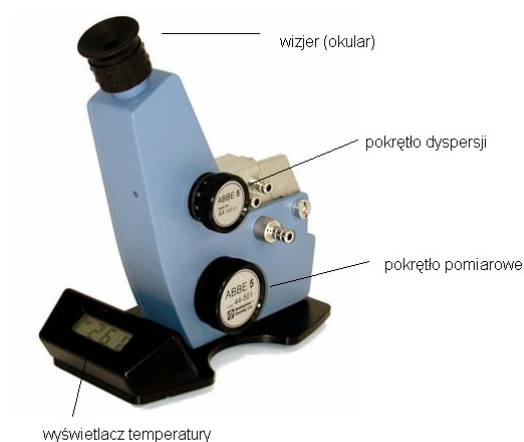
Umieścić za pomocą pipety kilka kropli cieczy badanej na dolnym pryzmacie, opuścić górny pryzmat i zablokować pokrętką. Próbka nie może zawierać bąbelków powietrza i powinna równomiernie pokrywać powierzchnię pryzmatu.



**Dla próbek przezroczystych** (najczęściej jednorodnych próbek płynów) stosuje się pomiar dla światła przechodzącego. W tym celu należy otworzyć przesłonę na górnym pryzmacie i zamknąć reflektor (lusterko) pryzmatu dolnego. Przy takim ustawieniu światło przechodzi przez górny pryzmat i próbkę.

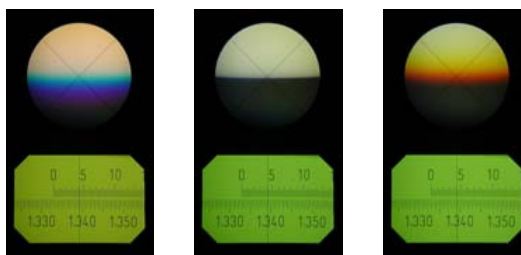


**Dla próbek nieprzezroczystych** stosuje się pomiar dla światła odbitego, ale linia graniczna jest gorzej widoczna. Należy zamknąć przesłonę na górnym pryzmacie i otworzyć reflektor (lusterko) pryzmatu dolnego. Przy takim ustawieniu światło odbija się od dolnej płaszczyzny próbki.



Patrząc przez wizjer obracać go w celu uzyskania ostrego obrazu skali i ekranu linii granicznej.

Obracając pokrętko dyspersji usunąć z ekranu kolory: niebieski w jednym kierunku i czerwony w kierunku przeciwnym ustawiając ostrą linię graniczną.



Obracając pokrętko pomiarowe ustawić linię graniczną (krawędź pomiędzy jasnym i ciemnym obszarem) na przecięciu linii krzyża pomiarowego.



Obracając kolektor światła ustawić optymalną jasność skal.

Zanotować wynik odczytany ze skali współczynnika refrakcji oraz temperaturę.

Po dokonaniu pomiarów usunąć próbki z pryzmatów możliwie szybko przy pomocy chusteczki nasączonej alkoholem i wytrzeć do sucha.

### Uwaga!

Niedopuszczalne jest pozostawienie próbki pomiędzy pryzmatami na dłuższy czas i doprowadzenie do jej wyschnięcia, gdyż może to spowodować sklejenie się pryzmatów. **Po każdym pomiarze pryzmaty refraktometru należy przetrzeć ściereczką zwilżoną etanolem i osuszyć.**

Pryzmatów nie należy pocierać szorstkimi materiałami, gdyż może to prowadzić do zarysowania powierzchni pryzmatu i w konsekwencji rozmycia linii granicznej oraz większego zanieczyszczenia próbek.

Do czyszczenia pryzmatów nie zaleca się stosowania agresywnych rozpuszczalników, takich jak aceton – należy używać alkoholi lub innych łagodnych rozpuszczalników.

## D. Sposób wykonania ćwiczenia

Uruchomić ultratermostat połączony z refraktometrem Abbego, ustawiając temperaturę na 25°C.

Sporządzić wzorcowe roztwory izopropanolu w cykloheksanie. W tym celu do kolbki miarowej o pojemności 10 cm<sup>3</sup> wlać **0,5 cm<sup>3</sup>** izopropanolu, a następnie uzupełnić do kreski cykloheksanem. Roztwór z kolbki przelać do szklanej butelki o pojemności 30 cm<sup>3</sup> oznaczonej nr 1. Analogicznie przygotować następne roztwory pobierając kolejno **1, 2, 3, 4, 5 i 6 cm<sup>3</sup>** izopropanolu i uzupełnić cykloheksanem do kreski. Roztwory przelać do kolejnych butelek.

Pobrać po 5 cm<sup>3</sup> każdego roztworu i przelać do mniejszych buteleczek (25 cm<sup>3</sup>) z zakrętkami. Na wadze analitycznej zważyć ampułki z żelazem krzemionkowym i przesypać zawartość do buteleczek z roztworami. Ponownie zważyć puste ampułki z korkami, a z różnicy mas obliczyć masę żelaza każdej próbki.

Buteleczki zamknąć szczelnie zakrętkami i umieścić na ok. **60 min** w termostatowanym pojemniku, często nimi wstrząsając. Uważać, aby żel po mieszaniu nie pozostawał na ściankach buteleczek.

W czasie ustalania się równowagi adsorpcyjnej zmierzyć współczynniki załamania światła wzorcowych roztworów izopropanolu, a następnie roztworów znad adsorbentu po osiągnięciu równowagi adsorpcyjnej. Roztwory na pryzmat nalewać plastikowymi pipetami. Otrzymane dane doświadczalne zamieścić w tabeli I.

Roztwory pozostałe po krzywej wzorcowej i roztwory po adsorpcji (bez żelaza krzemionkowego) zlać do pojemników „ZLEWKI cykloheksanu i izopropanolu”. Do buteleczek z żelazem wlać wodę, a następnie zawartość przelać do pojemnika „ZLEWKI żelaza z izopropanolem”. Po całkowitym usunięciu żelaza buteleczki przepłukać niewielką ilością acetonu, który następnie wylać do pojemnika „ZLEWKI acetonu”.

## E. Opracowanie wyników i wnioski

Z uwagi na to, że zawartości izopropanolu w roztworach wyrażone są poprzez stężenia molowe, do obliczenia rzeczywistej adsorpcji w warstwie powierzchniowej wygodnie będzie zastosować metodę Kisielewa i Szczerbakowej.

1. Sporządzić wykres krzywej kalibracyjnej refraktometru, odkładając na osi odciętych stężenia izopropanolu wyrażone w mol/dm<sup>3</sup>, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości współczynnika załamania światła  $n_D$ .
2. Korzystając z krzywej kalibracyjnej odczytać stężenia roztworów znad adsorbentu,  $c_1^l$  (mol/dm<sup>3</sup>).
3. Dla poszczególnych stężeń obliczyć wartości adsorpcji zredukowanej w przeliczeniu na jednostkę masy adsorbentu,  $n_1^{\sigma(v)}$  (mol/g):

$$n_1^{\sigma(v)} = \frac{V^l (c_1^{0,l} - c_1^l)}{m} \quad (31)$$

gdzie:  $V^l$  – ilość roztworu użytego do adsorpcji (dm<sup>3</sup>),  $c_1^{0,l}$  i  $c_1^l$  – stężenia izopropanolu przed i po adsorpcji (mol/dm<sup>3</sup>),  $m$  – masa adsorbentu (g).

4. Wyniki obliczeń zamieścić w tabeli I.

**Tabela I.**

Nr kolbki	Stężenie przed adsorpcją $c_1^{0,l}$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	Współczynnik załamania przed adsorpcją $n_D^0$	Współczynnik załamania po adsorpcji $n_D$	Stężenie po adsorpcji $c_1^l$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	Masa żelu $m$ [g]	$n_1^{\sigma(v)}$ [mol/g]
1						
.						
.						
7						

5. Sporządzić wykres nadmiarowej izotermy adsorpcji izopropanolu z cykloheksanu,  $n_1^{\sigma(v)} = f(c_1^l)$ .
6. Obliczyć wielkości adsorpcji rzeczywistej,  $n_1^{s(v)}$ , korzystając z metody Kisielewa i Szczerbakowej. W tym celu należy skorzystać z wykresu izotermy nadmiarowej: z nachylenia prostoliniowej, opadającej części izotermy można obliczyć objętość warstwy powierzchniowej,  $V^s$ :

$$V^s = -\left(\frac{\delta n_1^{\sigma(v)}}{\delta c_1^l}\right) = -tg\Theta \quad (32)$$

gdzie:  $\Theta$  – kąt nachylenia prostoliniowej części izotermy.

7. Dla każdego z siedmiu stężeń równowagowych obliczyć wielkość adsorpcji rzeczywistej  $n_1^{s(v)}$  (mol/g), korzystając z zależności:

$$n_1^{s(v)} = n_1^{\sigma(v)} + V^s c_1^l \quad (33)$$

8. Wyniki obliczeń zamieścić w tabeli II.

**Tabela II.**

Nr kolbki	1	2	3	4	5	6	7
Stężenie równowagowe $c_1^l$ [mol/dm <sup>3</sup> ]							
Adsorpcja rzeczywista $n_1^{s(v)}$ [mol/g]							

9. Na wspólnym wykresie przedstawić izotermy adsorpcji nadmiarowej  $n_1^{\sigma(v)} = f(c_1^l)$  i rzeczywistej,  $n_1^{s(v)} = f(c_1^l)$  izopropanolu z cykloheksanu, wyrażając wartości adsorpcji w milimolach na gram adsorbentu (mmol/g).