

## ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΥΣΙΑΣ ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Έννοιες που πρέπει να γνωρίζετε

Ισορροπία φάσεων, εξίσωση Clausius-Clapeyron

**Θέμα ασκήσεως**

Προσρόφηση ουσίας από αραιά διαλύματα. Προσδιορισμός ισόθερμων προσροφήσεως. Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας στερεού.

**Θεωρία**

Σ' ένα ετερογενές σύστημα από δύο φάσεις, π.χ. στερεού-αερίου, παρατηρείται στην επιφάνεια του στερεού μία αυξημένη συγκέντρωση αερίου οφειλόμενη στις ελκτικές δυνάμεις των ατόμων ή μορίων του στερεού. Η ιδιαίτερη αυτή φάση ονομάζεται **προσροφημένη φάση** και το φαινόμενο **προσρόφηση**.

Εάν τα μόρια της προσροφημένης φάσης συνδέονται με τα μόρια της στερεάς επιφάνειας, που ονομάζεται **προσροφητής**, με ασθενείς ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως **φυσική προσρόφηση**, ενώ εάν συνδέονται με χημικό δεσμό, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως **χημική προσρόφηση**. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε στην φυσική προσρόφηση.

Κατά την ισορροπία της προσροφημένης φάσεως με την αέρια (μη προσροφημένη) φάση ισχύει το κριτήριο ισορροπίας που είναι η ισότητα των χημικών δυναμικών του αερίου στις δύο φάσεις, δηλ.

$$\mu_s = \mu_g$$

όπου ο δείκτης  $s$  αφορά την προσροφημένη και  $g$  την αέρια φάση. Το χημικό δυναμικό της αερίας φάσης εκφράζεται ως συνάρτηση  $\mu_g(P,T)$ , της δε προσροφημένης ως συνάρτηση  $\mu_s(P,T,\theta)$ , όπου  $\theta$  το ποσοστό της επιφάνειας που καταλαμβάνεται από προσροφημένο αέριο. Μεταβάλλοντας τις συνθήκες του πειράματος μία νέα κατάσταση ισορροπίας θα αποκατασταθεί. Στις φασικές αυτές μεταβολές ισχύει η εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{dT} = -\frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (1)$$

όπου  $\Delta H_s$  η **ισοστερική** (δηλ. υπό σταθερό  $\theta$ ) **ενθαλπία προσροφήσεως**, δηλ. η μεταβολή της ενθαλπίας υπό σταθερό ποσοστό καλύψεως  $\theta$ . Η προσρόφηση είναι εξώθερμη διεργασία, οπότε  $\Delta H_s < 0$ .

Από τις πειραματικές μετρήσεις της προσροφημένης συγκέντρωσης ουσίας και της αντίστοιχης συγκέντρωσης στην μη προσροφημένη φάση υπό σταθερή θερμοκρασία λαμβάνονται σχέσεις της μορφής  $V_s = f(P_i)$  στην περίπτωση αερίων, όπου  $V_s$  ο προσροφημένος όγκος και  $P_i$  η πίεση ισορροπίας ή γενικά  $n_s = f(c_i)$  όπου  $n_s$  ο αριθμός των γραμμομορίων της προσροφημένης ουσίας ανά  $g$  προσροφητή και  $c_i$  η συγκέντρωση της μη προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία. Οι σχέσεις αυτές ονομάζονται **ισόθερμες προσροφήσεως**. Οι ισόθερμες που χρησιμοποιούνται ευρέως για μονομοριακές στιβάδες είναι του Langmuir και του Freundlich, ενώ για πολυστρωματικές προσροφήσεις των Brunauer, Emmet και Teller (BET).

Ο Langmuir έδωσε την πρώτη μαθηματική έκφραση της ισόθερμου με εφαρμογή της κινητικής θεωρίας η οποία στην απλή περίπτωση των αερίων δίνεται από την εξίσωση:

$$\theta = \frac{n_s}{n_m} = \frac{bP}{1+bP} \quad (2)$$

και γενικά:

$$\frac{n_s}{n_m} = \frac{bc_i}{1 + bc_i} \quad (3)$$

όπου  $n_m$  ο αριθμός των προσροφημένων γραμμομορίων για τον σχηματισμό μονοστιβάδας ανά  $g$  προσροφητή και  $b$  σταθερά της εξίσωσης εξαρτώμενη από την φύση του αερίου και την θερμοκρασία. Η εξίσωση αυτή αποτελεί την **ισόθερμο Langmuir** που περιγράφει ικανοποιητικά μεγάλο αριθμό συστημάτων στερεού – αερίου, αλλά εφαρμόζεται εξ ίσου καλά στην προσρόφηση ουσίας από διαλύματα. Το ποσοστό καλύψεως της επιφάνειας  $\theta$  ισούται με το ποσοστό των προσροφηθέντων mol από το σύνολο των mol που αντιστοιχούν στην κορεσμένη μονοστιβάδα.

Η εξαγωγή της σχέσης αυτής στηρίζεται σε μια σειρά παραδοχών όπως ότι: i. η ενέργεια προσροφήσεως είναι ίδια σ' όλα τα σημεία του προσροφητή, ii. κατά την προσρόφηση σχηματίζεται μονομοριακή στιβάδα, iii. η μη προσροφημένη φάση συμπεριφέρεται ιδανικά, iv. τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Για να διαπιστώσουμε την ισχύ της εξίσωσης Langmuir, η εξίσωση (3) μετασχηματίζεται στην:

$$\frac{c_i}{n_s} = \frac{1}{bn_m} + \frac{c_i}{n_m} \quad (4)$$

και ελέγχεται η γραμμικότητα της γραφικής παράστασης  $c_i/n_s = f(c_i)$ .

Μία άλλη ισόθερμος που χρησιμοποιείται ευρέως είναι η **ισόθερμος Freundlich** που δίνεται από την εμπειρική σχέση :

$$n_s = kc_i^{1/n} \quad (5)$$

όπου  $n_s$  ο αριθμός των γραμμομορίων της προσροφημένης ουσίας ανά  $g$  προσροφητή,  $c_i$  η συγκέντρωση της μη προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία και  $k, n$  σταθερές χαρακτηριστικές του συστήματος. Η σχέση αυτή γράφεται:

$$\ln n_s = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_i \quad (6)$$

Από την γραφική παράσταση  $n_s = f(\ln c_i)$ , υπολογίζονται οι σταθερές  $n$  και  $k$  από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή αντίστοιχα. Η εξίσωση Freundlich περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση από υδατικά διαλύματα.

Από τις ισόθερμες προσροφήσεως προσδιορίζεται η ειδική επιφάνεια  $A$  του στερεού (προσροφητή), δηλ. η επιφάνεια του προσροφητή ανά μονάδα μάζας που συνήθως εκφράζεται σε  $m^2/g$ . Εάν ένα μόριο καταλαμβάνει επιφάνεια  $\sigma$ , ο αριθμός των μορίων που μπορούν να προσροφηθούν σ' ένα στερεό με ειδική επιφάνεια  $A$  σχηματίζοντας μία μονοστιβάδα είναι  $N_{Am} = A/\sigma$ , δηλ.

$$A = N_A n_m \sigma \quad (7)$$

όπου  $n_m$  ο αριθμός των προσροφημένων γραμμομορίων για τον σχηματισμό μονοστιβάδας ανά  $g$  προσροφητή και  $N_A$  ο αριθμός Avogadro ( $N_A = 6.022142 \cdot 10^{23}$  μόρια/mol).

Η επιφάνεια που καταλαμβάνει 1 μόριο στην μονοστιβάδα προσεγγίζεται ικανοποιητικά αν δεχθούμε ότι είναι ίδια με την διατομή του μορίου στην συμπυκνωμένη φάση:

$$\sigma = \left( \frac{M}{\rho N_A} \right)^{2/3} \quad (8)$$

όπου  $M$  το γραμμομοριακή μοριακή μάζα και  $\rho$  η πυκνότητα της συμπυκνωμένης φάσεως.

Κατά την προσρόφηση ουσίας από διάλυμα σε στερεό προσροφητή, θεωρούμε ότι η προσρόφηση του διαλύτη είναι αμελητέα σε σχέση με την διαλυμένη ουσία. Οι εξισώσεις των ισοθέρων που αναφέρθησαν ισχύουν και στην περίπτωση προσρόφησης από διάλυμα.

Η ενέργεια προσροφήσεως υπολογίζεται συνήθως σε ποσοστό καλύψεως της επιφάνειας  $0.5$  ( $n_s = 0.5 n_m$ ) από την γραφική παράσταση της εξίσωσης  $\ln c_i = f(1/T)$ , όπως προκύπτει, από την ανάλογη προς την (1), εξίσωση:

$$\frac{d \ln c_i}{dT} = -\frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (9)$$

Από την κλίση της εξίσωσης αυτής υπολογίζεται η ισοστερική ενθαλπία προσροφήσεως υπό σταθερό ποσοστό καλύψεως.

$$\left( \frac{\partial \ln c_i}{\partial 1/T} \right)_{n=0.5} = \frac{\Delta H_s}{R} \quad (10)$$

## Πείραμα

*Προσρόφηση ασθενούς οργανικού οξέος σε ενεργό άνθρακα*

Στο πείραμα αυτό μελετάται η προσρόφηση ασθενούς οξέος σε ενεργό άνθρακα, από σειρά διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων. Η πειραματική μέθοδος βασίζεται στον ογκομετρικό προσδιορισμό της συγκεντρώσεως του οξέος με πρότυπο διάλυμα NaOH 0.1 M πριν και μετά την προσρόφηση και υπολογισμό από αυτές της ποσότητας του προσροφηθέντος οξέος.

Η πειραματική εργασία έχει ως ακολούθως:

Από αρχικό διάλυμα 0.5 M οξέος (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH) παρασκευάζονται διαλύματα συγκεντρώσεων 0.4, 0.3, 0.2, 0.1 και 0.05 M.

Λαμβάνονται 100 mL από κάθε ένα από τα 5 διαλύματα που παρασκευάστηκαν και από το αρχικό (0.5 M) και φέρονται αντίστοιχα σε 6 στεγνές κωνικές φιάλες των 500 mL οι οποίες αριθμούνται. Ζυγίζονται 6 δείγματα ενεργού άνθρακα 1 g περίπου το καθένα με ακρίβεια 0.01 g σε αριθμημένα χαρτιά ζυγίσεως και προστίθενται αντίστοιχα στις αριθμημένες φιάλες.

Η προσθήκη του ενεργού άνθρακα δεν γίνεται ταυτόχρονα σ' όλες τις φιάλες αλλά ανά 10 min, αρχίζοντας από το πυκνότερο, δηλ. αφήνεται τόσος χρόνος όσος περίπου θα απαιτηθεί αργότερα για την διήθηση του διαλύματος (με στόχο πάντα ο ενεργός άνθρακας να παραμένει σε επαφή με το διάλυμα τον ίδιο χρόνο σ' όλα τα διαλύματα). Είναι προφανές ότι εάν τα διαλύματα με τον ενεργό άνθρακα αφεθούν για πολύ χρόνο (συνήθως όλη την νύκτα) για να αποκατασταθεί ισορροπία, δεν υπάρχει θέμα στην ακρίβεια των μετρήσεων για μικρές διαφορές στους χρόνους αυτούς. Στο πλαίσιο της εργαστηριακής άσκησης, αν και οι 2 ώρες δεν είναι αρκετές για την αποκατάσταση πλήρους ισορροπίας, είναι όμως ικανοποιητικές για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Τα διαλύματα τοποθετούνται διαδοχικά σε υδατόλουτρο του οποίου η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 20°C ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) ή άλλη που προτείνει ο υπεύθυνος της ασκήσεως και αναδεύονται επί 2 h το κάθε ένα. Όπως αναφέρεται και προηγουμένως ο χρόνος προσρόφησης πρέπει να είναι ίδιος σ' όλα τα διαλύματα.

Κατά την διάρκεια της παραμονής των φιαλών στο υδατόλουτρο για την ολοκλήρωση της προσρόφησης γίνονται οι τιτλοδοτήσεις των αρχικών διαλυμάτων σε δύο τουλάχιστον δείγματα όπως αναφέρεται παρακάτω.

Ακολούθως τα διαλύματα ανασύρονται από το υδατόλουτρο με την σειρά που τοποθετήθηκαν διηθούνται και τα διηθήματα τιτλοδοτούνται όπως τα αρχικά διαλύματα.

Τα πρώτα 1-2 mL του διηθήματος απορρίπτονται προς αποφυγή σφαλμάτων λόγω προσροφήσεως οξέος από το χαρτί. Επισημαίνεται ότι η λήψη του δείγματος για την τιτλοδότηση γίνεται μετά την ολοκλήρωση της διηθήσεως ώστε να εξασφαλίζεται η ομοιογένεια της συγκεντρώσεως στο διήθημα λόγω μικρής προσροφήσεως του οξέος από το διηθητικό χαρτί κατά τα πρώτα λεπτά της διηθήσεως.

Οι τιτλοδοτήσεις των διαλυμάτων πριν και μετά την προσρόφηση γίνονται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0.1 M προσθέτοντας 2 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Τα δείγματα που λαμβάνονται από κάθε συγκέντρωση και ο τρόπος γραφής των μετρήσεων αναγράφονται στις πρώτες 5 στήλες του ακόλουθου πίνακα:

### Πίνακας

Προσροφημένη ουσία :

Θερμοκρασία :

c (mol/L)	β (g)	V <sub>δείγμα</sub> (mL)	V <sub>α</sub> (mL)	V <sub>τ</sub> (mL)	V <sub>α</sub> -V <sub>τ</sub> (mL)	c <sub>i</sub> (mol/L)	n <sub>s</sub> (mol/g)	c <sub>i</sub> /n <sub>s</sub> (g/L)	ln c <sub>i</sub>	ln n <sub>s</sub>
0.5		5								
0.4		5								
0.3		10								
0.2		10								
0.1		20								
0.05		20								

β: ζυγισθείσα ποσότητα ενεργού άνθρακα

V<sub>α</sub>: όγκος διαλύματος NaOH 0.1 M που καταναλώθηκε για την τιτλοδότηση του αρχικού διαλύματος

V<sub>τ</sub>: όγκος διαλύματος NaOH 0.1 M που καταναλώθηκε για την τιτλοδότηση του διαλύματος μετά την διήθηση (προσρόφηση)

Οι πυκνότητες των οξέων που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο είναι: ρ<sub>HCOOH</sub> = 1.2200 g/cm<sup>3</sup>, ρ<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> = 1.0492 g/cm<sup>3</sup>, ρ<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH</sub> = 0.9934 g/cm<sup>3</sup>.

### Αποτελέσματα-Υπολογισμοί

Υπολογίζεται η συγκέντρωση του οξέος c<sub>i</sub> στην ισορροπία προσροφήσεως σε mol/L από την σχέση c<sub>i</sub> = V<sub>τ</sub>/V<sub>δείγμα</sub> 0.1 M και τα γραμμομόρια του οξέος που προσροφήθηκαν (ανά 1 g ενεργού άνθρακα) από την σχέση:

$$n_s = \frac{(V_\alpha - V_\tau)}{V_{\text{δείγμα}}} 0.1 \frac{\text{mol}}{1000 \text{ mL}} \frac{100 \text{ mL}}{\beta}$$

Οι μετρήσεις και οι υπολογιζόμενες ποσότητες τοποθετούνται στον πίνακα.

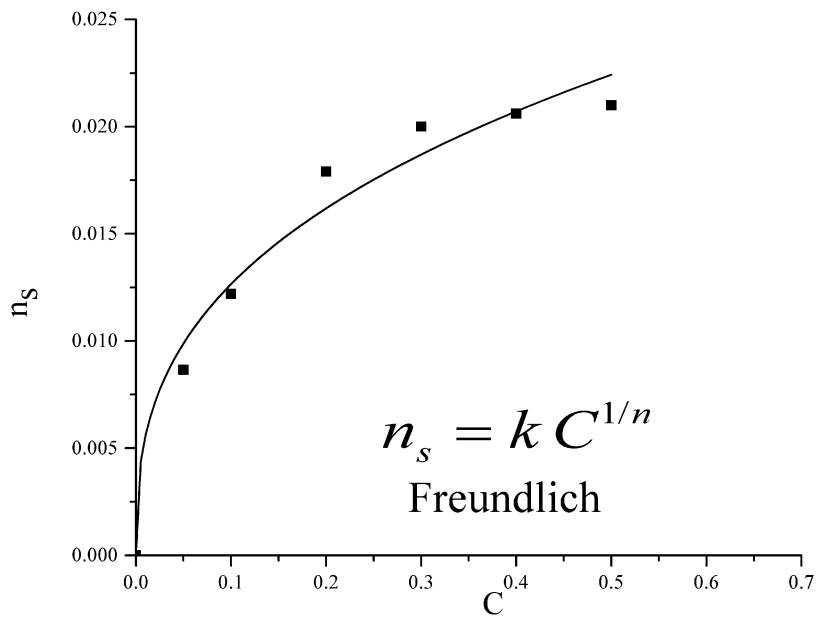
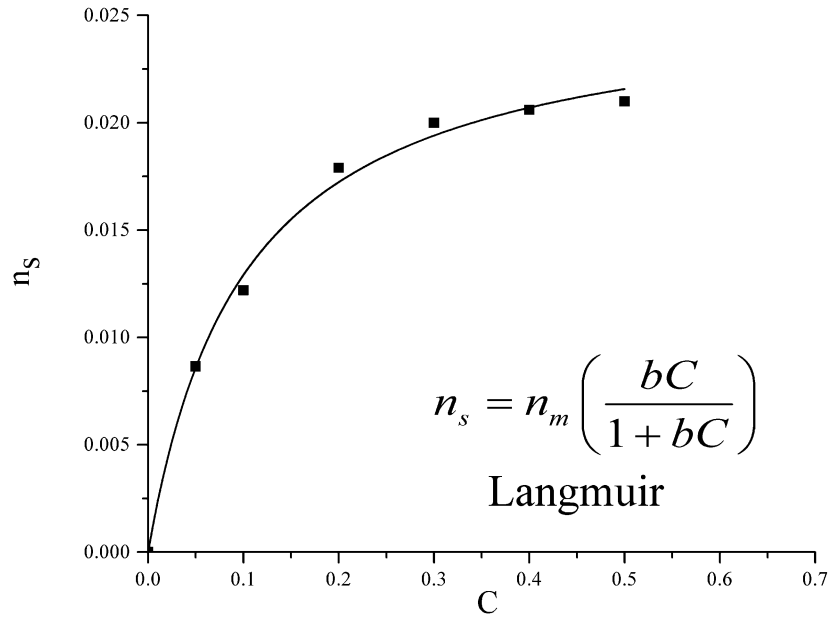
Σχεδιάζεται η γραφική παράσταση της ισόθερμης προσροφήσεως, n<sub>s</sub> = f(c<sub>i</sub>). Η μορφή που θα έχουν οι ισόθερμες φαίνεται στην επόμενη σελίδα. Σημειώστε ότι θα πρέπει να διέρχονται από το σημείο (0,0). Διερευνάται εάν η ισόθερμη Freundlich ή Langmuir περιγράφει ικανοποιητικότερα το σύστημα δηλ. ελέγχεται η γραμμικότητα των συναρτήσεων ln n<sub>s</sub> = f(ln c<sub>i</sub>) και c<sub>i</sub>/n<sub>s</sub> = f(c<sub>i</sub>). Τα υπολογιζόμενα μεγέθη αναγράφονται επίσης στον πίνακα.

Υπολογίζεται η κλίση και η τεταγμένη επί την αρχή της συναρτήσεως ln n<sub>s</sub> = f(ln c<sub>i</sub>) και από αυτές οι σταθερές της εξισώσεως Freundlich. Επίσης υπολογίζονται η κλίση και η τεταγμένη επί την αρχή της συναρτήσεως c<sub>i</sub>/n<sub>s</sub> = f(c<sub>i</sub>) και από αυτές ο αριθμός των γραμμομορίων που καταλαμβάνουν μία μονομοριακή στιβάδα ανά g προσροφητή n<sub>m</sub> και η σταθερά b της εξισώσεως Langmuir.

Υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια A του ενεργού άνθρακα, σε m<sup>2</sup>/g, από την σχέση (7).

Εάν το πείραμα πραγματοποιηθεί, κατόπιν υποδείξεως του υπευθύνου, σε δύο ή τρεις θερμοκρασίες, υπολογίζεται η ισοστερική ενθαλία προσροφήσεως από την γραφική παράσταση της ln c<sub>i</sub> = f(1/T) για δεδομένο ποσοστό καλύψεως (θ = 0.5).

**Παράδειγμα προσαρμογής των μετρήσεων σε ισόθερμες  
Langmuir και Freundlich.**



## Παρατηρήσεις

1. Η φυσική προσρόφηση είναι εξώθερμη διεργασία
2. Αυθόρμητη διεργασία:  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H < 0$ ,
3. Καταστατική εξίσωση  $f(n_s, P, T) = 0$  ή  $f(\theta, P, T) = 0$   
 $n_s$  = αριθμός mol / gr προσροφητή  
 $n_m$  = μέγιστος αριθμός mol όταν καλυφθούν όλα τα ενεργά κέντρα  
 $\theta$  = ποσοστό καλύψεως,  $\theta = n_s / n_m =$  αριθμός mol  
α) Ισοθερμη προσρόφηση,  $T =$  σταθερό  
β) Ισοβαρής προσρόφηση,  $P =$  σταθερό  
γ) Ισοστερής προσρόφηση,  $\theta =$  σταθερό
4. Ισόθερμος Freundlich: Εμπειρική ισόθερμος η οποία περιγράφει καλά κυρίως την προσρόφηση απο υδατικά διαλύματα.
5. Ισόθερμος Langmuir: Προκύπτει από την εξίσωση Clausius-Clapeyron.  
Παραδοχές:  
α) Η ενέργεια προσροφήσεως είναι ίδια σε όλα τα σημεία του προσροφητή  
β) Κατά την προσρόφηση σχηματίζεται μονομοριακή στιβάδα  
γ) Η μη προσροφημένη φάση συμπεριφέρεται ιδανικά  
δ) Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
6. Μονάδες:  $\sigma$  ( $\text{\AA}^2$ ),  $A$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
7. Εργαστηριακές Σημειώσεις:  
<http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/notes/151-170.pdf>