Энгельсский технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»
Кафедра «Естественные и математические науки»

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОМ АДСОРБЕНТЕ

Энгельс 2024г.

УДК 541.18 (075.8)
ББК 24-я 73

Р98 Автор-составитель: Рябухова Т.О.: Адсорбция из растворов: учебно-методическое пособие для выполнения лабораторных работ и самостоятельной работы по дисциплине «Коллоидная химия» - Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2016 – 33 с.

Рецензенты: профессор кафедры ЕМН ЭТИ (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А. , д.т.н. А.В. Яковлев;
профессор кафедры ЕМН ЭТИ (филиала) СГТУ имени Гагарина Ю.А., д.т.н. В.Н. Целуйкин.

В учебно-методическом пособии представлены основные разделы коллоидной химии: дисперсные системы, поверхностные явления, адсорбционное равновесие и лабораторные работы по темам курса. Пособие предназначено для студентов вузов, изучающих курс коллоидной химии. Рекомендуется студентам направлений 18.03.01 – Химическая технология, 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии очной и заочной форм обучения

УДК 541.18 (075.8)
ББК 24-я.73

Одобрено редакционно-издательским советом
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Лабораторная работа

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОМ АДСОРБЕНТЕ

Цель работы: получение изотерм поверхностного натяжения растворов ПАВ; определение предельной адсорбции ПАВ из водного раствора на акивированном угле; вычисление удельной поверхности адсорбента.

Адсорбция на твердой поверхности из растворов процесс более сложный, чем адсорбция газов, т.к. надо учитывать не только силовое поле твердой фазы, но и межмолекулярные взаимодействия в жидкой фазе, которые становятся преобладающими. Этот вид адсорбции лежит в основе таких важнейших явлений в коллоидной химии, как образование и разрушение лиозолей, а также определяет их устойчивость.

При рассмотрении адсорбции из растворов на твердых адсорбентах принято различать 2 случая:

- адсорбцию неэлектролитов, когда адсорбируются молекулы адсорбтива (молекулярная адсорбция);
- адсорбцию электролитов, когда избирательно адсорбируется один из ионов электролита.

Адсорбция неэлектролитов из растворов

Общих уравнений изотермы адсорбции из растворов для этого вида адсорбции пока не существует. Количество адсорбированного вещества можно вычислить по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_o - C_p) \cdot V}{m},$$

где C_o – начальная, C_p – равновесная концентрация адсорбтива (моль/л); V – объем раствора из которого происходит адсорбция (л); m – масса адсорбента (г).

Для достаточно разбавленных растворов адсорбцию можно описать эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = \frac{X}{m} = \beta \cdot C^{1/n},$$

где X – количество адсорбированного вещества в моль; m – масса адсорбента; β - константа уравнения; C – равновесная концентрация; 1/n – константа, характеризующая степень приближения изотермы к уравнению Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{kC}{1+kC}.$$

Молекулярная адсорбция различных веществ из растворов на твердых адсорбентах зависит от природы растворенного вещества, структуры твердой

поверхности, природы (полярности) твердой поверхности и жидкости, из которой происходит адсорбция, т.е. от природы растворителя.

Влияние природы растворителя

При адсорбции из раствора молекулы адсорбтива и растворителя являются конкурентами и, следовательно, чем хуже адсорбируется растворитель на адсорбенте, тем легче происходит адсорбция растворенного вещества.

Адсорбция растворенного вещества будет происходить лучше из растворителей, плохо смачивающих поверхность адсорбента, т.е. из растворителей с большим поверхностным натяжением (σ).

И наоборот, если растворитель хорошо смачивает поверхность адсорбента, т.е. его поверхностное натяжение небольшое, тогда молекулы растворителя будут сильнее конкурировать с молекулами растворенного вещества и будут больше адсорбироваться поверхностью адсорбента, чем молекулы растворенного вещества. Поэтому все полярные гидрофильные поверхности адсорбируют ПАВ из неполярных и слабополярных жидкостей. Неполярные сорбенты, такие как уголь или некоторые полимерные материалы, наоборот, хорошо адсорбируют ПАВ из полярных жидкостей. ***Следовательно, адсорбция растворенного вещества на твердой поверхности будет тем больше, чем больше разность полярностей между растворителем и твердым адсорбентом.***

И наоборот, чем ближе по своей природе адсорбент к растворителю, тем меньше адсорбируется вещество из этого растворителя на данном адсорбенте. Это правило называется **правилом уравнивания полярностей Ребиндера**. Согласно правилу Ребиндера ***при адсорбции ПАВ разность полярностей между адсорбентом и растворителем уменьшается***.

На адсорбцию ПАВ из растворов существенное влияние оказывает пористость сорбента. Влияние пористости определяется соотношением размеров пор и молекул ПАВ. С уменьшением размеров пор адсорбция небольших молекул ПАВ, как правило, возрастает. Однако это наблюдается в том случае, если молекулы ПАВ имеют размеры, позволяющие проникнуть в поры адсорбента.

Кроме общих закономерностей существует ряд частных правил. Например, способность вещества адсорбироваться возрастает с увеличением молярной массы. Поэтому ароматические соединения адсорбируются лучше алифатических, а непредельные – лучше, чем предельные.

После введения адсорбента в водный растворитель ПАВ в системе устанавливается равновесие между количеством молекул ПАВ, перешедших на поверхность сорбента (А), и их объемной равновесной концентрацией (С). Это равновесие можно описать уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{kC}{1+kC}.$$

где Γ_∞ – предельная адсорбция.

Для определения величины Γ_∞уравнение Ленгмюра записывают в линейной форме:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty k \mathrm{C}}$$

Строят график в координатах $1/\Gamma = f(1/\mathrm{C})$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя $(1/\Gamma_\infty)$. Тангенс угла наклона прямой позволяет найти константу адсорбционного равновесия k.

Величину адсорбции Г для ПАВ рассчитывают, определяя концентрацию раствора до и после адсорбции.

$$\Gamma = \frac{(\mathrm{C_o} - \mathrm{C_p}) \cdot V}{m}$$

где $\mathrm{C_o}$, $\mathrm{C_p}$ – начальная и равновесная концентрации ПАВ в растворе; m – масса адсорбента; V – объем раствора ПАВ, в который введен адсорбент.

Концентрацию ПАВ после адсорбции можно определять по изменению поверхностного натяжения раствора ПАВ.

Определив Γ_∞, можно рассчитать удельную поверхность адсорбента $S_{\text{уд}}$, т.е. поверхность, приходящуюся на единицу массы адсорбента, по формуле:

$$S_{\text{уд}} = \Gamma_\infty \cdot N_A \cdot s_0$$

где· N_A – число Авогадро; s_0 – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: Весы с разновесами, конические колбы емкостью 50 мл, воронки и фильтровальная бумага, бюретки и пипетки емкостью 25, 10, 5 мл градуированные, активированный уголь или другой неполярный сорбент, 0,3 М раствор этилового, пропилового или бутилового спиртов (по заданию преподавателя).

Приготовление исследуемых растворов

Приготовить 6 растворов заданного спирта различных концентраций (в соответствии с таблицей 3.1) путем разбавления водой исходного раствора спирта с концентрацией 0,3 моль/л до получения следующих концентраций:

Таблица 3.1.

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Спирт, мл	50	35	25	15	10	7
Вода, мл	0	15	25	35	40	43
Концентрация раствора, моль/л	0,3	0,21	0,15	0,09	0,06	0,04

Порядок выполнения работы

1. Из каждой колбы отобрать пипеткой по 25 мл раствора, перелить их в 6 пустых колб, всыпать в каждый раствор по 1 г активированного угля и оставить на 1-1,5 часа, периодически взбалтывая, для установления адсорбционного равновесия в системе.

2. Рассчитать поверхностное натяжение σ_n^0 для каждого раствора до адсорбции по формуле:

$$\sigma_n^0 = \sigma(H_2O) \cdot \frac{n(H_2O) \cdot d(\text{раствора})}{n(\text{раствора}) \cdot d(H_2O)}.$$

3.По результатам расчетов построить калибровочную кривую $\sigma_n^0 = f(\mathrm{C}_{\text{ПАВ}})$ (рис. 11).

4.Определить поверхностное натяжение растворов после адсорбции (σ_n^1), на сталагмометре предварительно отфильтровав уголь.

5. По калибровочной кривой ($\sigma_n^0 = f(\mathrm{C}_{\text{ПАВ}})$) определить концентрации ПАВ после адсорбции (рис. 11).

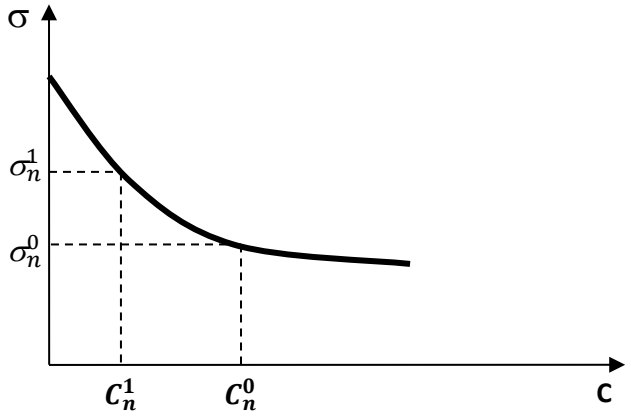

Рис. 11. Калибровочная кривая $\sigma = f(\mathrm{C}_{\text{ПАВ}})$

6. Заполнить таблицу 3.2.

Таблица 3.2.

Экспериментальные данные для определения поверхностного натяжения растворов до и после адсорбции

№ колбы	До адсорбции				После адсорбции			
	концентрация раствора C^0_n, моль/л	число капель, n	среднее число капель $n_{ср}$	поверхностное натяжение раствора σ^0_n, Дж/м^2	концентрация раствора C^1_n, моль/л	число капель n	среднее число капель $n_{ср}$	Поверхностное натяжение раствора σ^1_n, Дж/м^2
1.								
2.								
3.								
4.								
5.								

6.								

7. Для каждого раствора рассчитать адсорбцию ПАВ на адсорбенте по разности между начальной C_n^0 и конечной C_n^1 концентрацией растворов по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_n^0 - C_n^1) \cdot V}{m}$$

8. Построить изотерму адсорбции в координатах $\Gamma = f(C_n^0)$.

9. Для определения предельного значения адсорбции уравнение Ленгмюра записать в виде:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty k C}$$

и решить графически. Для этого рассчитать значения $1/\Gamma$ и $1/C_n^0$ и записать их в таблицу 3.3.

Таблица 3.3

Данные для расчета величин $1/\Gamma$ и $1/C_n^0$

№ колбы	Концентрация раствора C_n^0, моль/л	Величина адсорбции Г, моль/л	$1/C_n^0$	$1/\Gamma$

10. Построить график в координатах $1/\Gamma = f(1/C_n^0)$ (рисунок 12).

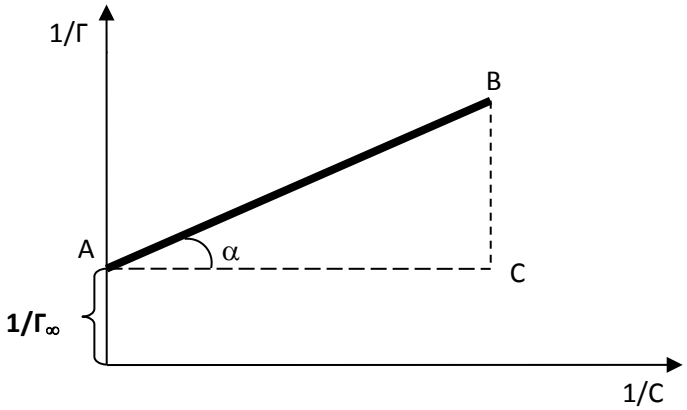

Рис. 12. Графическое определение Γ_∞ и b.

По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, определить емкость монослоя (Γ_∞).

11. Рассчитать удельную поверхность адсорбента $S_{уд}$:

$$S_{уд} = \Gamma_\infty \cdot N_A \cdot s_0 (м^2/кг),$$

где s_0 – величина посадочной площадки молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое; s_0(бутилового спирта) = $30 \cdot 10^{-16}$ см^2 = 0,3 Нм^2.

12. По результатам расчетов сделать вывод.

Вопросы для самопроверки

1. Среди приведенных ниже рассуждений, выберите верное

а) поверхностное натяжение не зависит от полярности вещества;

б) поверхностное натяжение тем больше, чем менее полярно вещество;

в) поверхностное натяжение тем больше, чем более полярно вещество.

2. Среди приведенных ниже веществ, укажите поверхностно- активные по отношению к воде

а) NaCl и Na_2SO_4; б) $Ba(CH_3COOH)_2$ и CH_3COONa;

в)C_4H_9OH и CH_3COOH.

3. Известно, что уравнение Ленгмюра часто используют для определения (выберите правильный ответ)

а) площади поверхности адсорбента; б) площадки, занимаемой одной молекулой и длины молекулы; в) массы адсорбента.

4. Определите вещество, обладающее наибольшим поверхностным натяжением

а) вода; б) гексан; в) жидкий натрий.

5. Для исследования поверхностных слоев используются весы Ленгмюра. Они предназначены

а) для измерения поверхностного натяжения; б) для измерения поверхностного давления; в) для измерения площади, занимаемой одной молекулой в монослое.

6. Укажите координаты, в которых строится уравнение Ленгмюра в линейной форме

а) $\mathrm{a} = f(\mathrm{p})$; б) $\mathrm{a} = f(1/\mathrm{p})$; в) $1/\mathrm{a} = f(1/\mathrm{p})$.

7. Определите вещество, обладающее наименьшим поверхностным натяжением

а) вода; б) бензол; в) жидкое железо.

8. Продолжите утверждение. Площадь молекулы ПАВ, приходящаяся на одну молекулу в плотном монослое, определяется

а) длиной неполярного углеводородного радикала; б) размером полярной группы и зависит от длины неполярного углеводородного радикала; в) размером полярной группы и не зависит от длины неполярного углеводородного радикала.

9. Среди приведенных ниже веществ, укажите поверхностно- инактивные по отношению к воде

а) NaCl и Na_2SO_4; б) сахароза; в) C_4H_9OH и CH_3COOH.

10. Для определения удельной поверхности адсорбента необходимо пользоваться

а) уравнением Генри; б) уравнением Ленгмюра; в) уравнением БЭТ

11. Какова причина возникновения избыточной поверхностной энергии?

12. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.

13. Классификация поверхностных явлений.

14. Какие поверхностные явления связаны с уменьшением межфазной поверхности?

15. Какие поверхностные явления связаны со снижением поверхностного натяжения?

16. От чего зависит величина поверхностного натяжения? В каких единицах она измеряется?

17. Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества.

18. Что называется адсорбцией? Чем она обусловлена?

19. В чем состоят различия между физической и химической адсорбцией?

20. Адсорбционное уравнение Гиббса, его формы.

21. Правило Дюкло-Траубе и условия его выполнения.

22. Почему величина предельной адсорбции для всех членов данного гомологического ряда одинакова?

23. Каков физический смысл предельной адсорбции?

24. Как определить экспериментально константы уравнения Ленгмюра?

25. Как рассчитываются величины адсорбции и предельной адсорбции?

26. Определение размеров молекул ПАВ.

Литература

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы/ Ю.Г. Фролов – М.: Альянс, 2004.
2. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия/ П.М. Кругляков, Хаскова Т.Н.− М.: Высшая школа, 2007.
3. Ролдугин В.И. «Физикохимия поверхности». – М.: Интеллект, 2008.- 568 с.