

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ

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. Рекомендуются 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.*

Пособие издается в авторской редакции

Лабораторная работа

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ

Цель работы: получение изотерм поверхностного натяжения и адсорбции; определение параметров адсорбционного слоя по величине предельной адсорбции

Для описания адсорбции газа или жидкости в поверхностном слое при малых и больших давлениях (концентрациях) можно пользоваться уравнением Ленгмюра:

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

где Γ_{∞} – предельное значение адсорбции, соответствующее полному заполнению 1 м² поверхности молекулы ПАВ и образованию мономолекулярного слоя, [моль/м²]; Γ – величина адсорбции; k – константа уравнения; C – равновесная концентрация растворенного вещества (моль/л).

Величины Γ_{∞} и k можно найти графически. Для этого уравнение Ленгмюра преобразуют в виде:

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

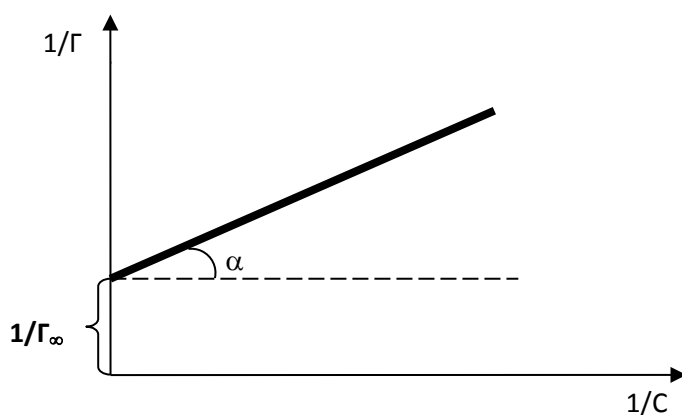


Рис. 8. Графическое определение величин Γ_{∞} и k

Это уравнение прямой, не проходящей через начало координат и отсекающей на оси ординат отрезок, равный $1/\Gamma_{\infty}$.

Вычислив предельное значение адсорбции Γ_{∞} , можно определить площадь S_0 , занимаемую одной молекулой в насыщенном адсорбционном слое и толщину адсорбционного слоя δ (или длину молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое):

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A} \text{ и } \delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{d},$$

где N_A – число Авогадро; d – плотность спирта; M – молярная масса спирта.

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: Конические колбы емкостью 50 мл, пипетки на 25, 20, 10 мл с делениями, 0,4 М растворы этилового, пропилового и бутилового спиртов (по заданию преподавателя).

Измерение поверхностного натяжения проводят методом наибольшего давления пузырьков (метод Ребиндера). Этот метод основан на измерении давления, при котором происходит отрыв пузырька воздуха (газа), выдуваемого в жидкость через капилляр. Зависимость давления P со стороны жидкости с поверхностным натяжением σ на пузырек газа или каплю несмешивающейся жидкости от радиуса r описывает уравнение Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$$

Из этого уравнения следует, что поверхностное натяжение жидкости можно определить, если измерить давление, которое необходимо приложить для образования пузырька воздуха или капли в поверхностном слое капилляра с радиусом r .

Прибор состоит из измерительной ячейки с капилляром, аспиратора, с помощью которого создают внешнее давление, и U-образного манометра.

Измерение $\Delta P_{\text{макс}}$ проводят следующим образом. Исследуемую жидкость наливают в ячейку до уровня, при которой кончик капилляра погружается в нее не более чем на 1 мм (избыток жидкости отбирают с помощью пипетки). Ячейку соединяют обводной трубкой с аспиратором и U-образным манометром. Устанавливают мениск в манометрической трубке против нулевой отметки. Открывают кран аспиратора. В установке создается разрежение, в результате чего манометрическая жидкость поднимается в одном колене U-образной трубки и опускается в другом.

Сформировавшийся на конце капилляра пузырек воздуха при достижении $\Delta P_{\text{макс}}$ лопается, пробивая поверхностный слой. В тот момент давление в системе снижается, и манометрическая жидкость начинает опускаться, но затем в результате образования нового пузырька она снова поднимается. Таким образом, уровень манометрической жидкости все время колеблется.

Устанавливают скорость равномерного проскока пузырька с интервалом 20-30 секунд путем регулирования скорости изменения вытекания воды из аспиратора. Если показание манометра $\Delta P_{\text{макс}}$ в течение 2-3 минут не изменяется, то его считают установившимся и записывают в журнал.

Вычисление поверхностного натяжения проводится по уравнению:

$$\sigma = A \cdot \Delta P,$$

где ΔP – наибольшее давление, соответствующее проскоку пузырька; A – константа, характерная для данного капиллярного кончика, которая может быть определена при изменении P для жидкости с известным σ , например для воды.

В этом случае:

$$A = \frac{\sigma(\text{H}_2\text{O})}{\Delta P_{\text{макс}}(\text{H}_2\text{O})}.$$

Приготовление исследуемых растворов

Методом последовательного разбавления приготовить по 6 растворов двух спиртов (по указанию преподавателя) следующим образом: в 6 колб емкостью 50 мл налить в первую – 20 мл 0,4 М раствора, например, бутилового спирта в воде, в остальные – по 10 мл дистиллированной воды. Затем из первой колбы отобрать 10 мл раствора и перенести его во вторую колбу. После перемешивания полученного раствора из него отобрать 10 мл и перенести в третью колбу и т.д. Получится серия растворов с последовательно убывающей вдвое концентрацией ПАВ.

Порядок выполнения работы

1. Описанным выше методом определяют $\Delta P_{\text{макс}}$ для воды, а затем для всех полученных растворов, переходя от растворов низшей концентрации к растворам с высшей концентрацией.
2. Результаты опыта занести в таблицу 2.1.

Таблица 2.1.

Экспериментальные данные для определения поверхностного натяжения методом Ребиндера.

№ п/п	Концентрация раствора спирта (ПАВ) $C_{\text{ПАВ}}$, моль/л	Наибольшее давление пузырька, $\Delta P_{\text{макс}}$	Постоянная прибора, A	Поверхностное натяжение, σ , Дж/м ²	Величина адсорбции, Γ
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					

Обработка результатов эксперимента

1. Рассчитать поверхностное натяжение для каждого раствора по формуле: $\sigma = A \cdot \Delta P$, постоянную прибора A – по формуле: $A = \frac{\sigma(\text{H}_2\text{O})}{\Delta P_{\text{макс}}(\text{H}_2\text{O})}$.
2. Пользуясь данными таблицы 2.1 построить изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C_{\text{ПАВ}})$. (Рис. 9).
3. Из изотермы поверхностного натяжения построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(C_{\text{ПАВ}})$. Вид изотермы адсорбции см. на рисунке 5. Величину адсорбции $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n$ рассчитать методом касательных следующим образом.

К кривой $\sigma = f(C_{\text{ПАВ}})$ (рис.9) в 5-7 точках построить касательные до пересечения с осью ординат

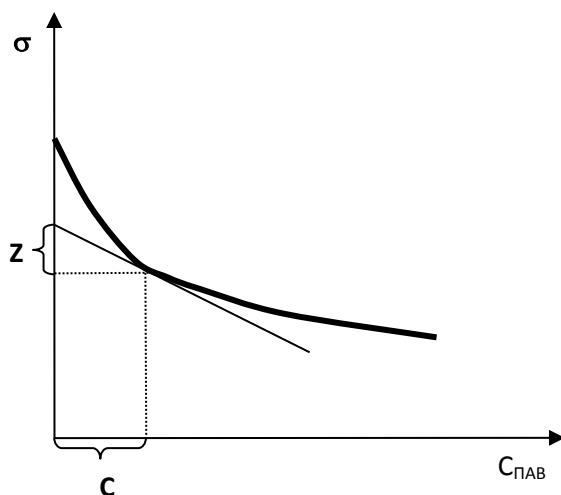


Рис. 9. Определение адсорбции методом касательных

Определить отношение отрезков Z и C:

$$\frac{Z}{C} = \frac{d\sigma}{dC}$$

Подставить это значение в уравнение Гиббса:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{Z}{C} = \frac{Z}{RT}$$

Указанным способом определить 5-7 значений величины адсорбции Γ . Экспериментальные данные занести в таблицу 2.2.

Таблица 2.2.

Данные для расчета величины адсорбции

№ колбы	Концентрация раствора, $C_{\text{ПАВ}}$	Величина адсорбции, Γ	$\frac{1}{C_{\text{ПАВ}}}$	$\frac{1}{\Gamma}$

4. Графически определить значение Γ_{∞} . Для этого вычислить значения $\frac{1}{\Gamma}$ и $\frac{1}{C_{\text{ПАВ}}}$ и построить график в координатах $1/\Gamma = f(1/C_{\text{ПАВ}})$

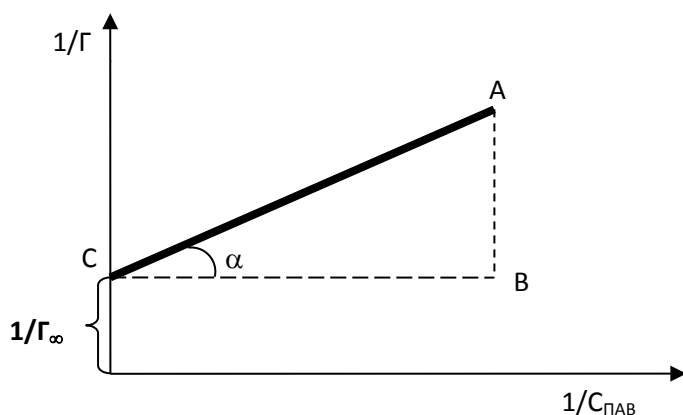


Рис. 10. Графическое определение $1/\Gamma_{\infty}$ и b

5. Определить толщину адсорбционного слоя δ (или длину молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое)

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{d}$$

где d – плотность спирта, M – молярная масса спирта.

6. Определить площадь s_0 , занимаемую одной молекулой ПАВ:

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}$$

7. Сделать выводы по результатам работы

Вопросы для самопроверки

- Среди приведенных ниже рассуждений, выберите верное
 - поверхностное натяжение не зависит от полярности вещества;
 - поверхностное натяжение тем больше, чем менее полярно вещество;
 - поверхностное натяжение тем больше, чем более полярно вещество.
- Среди приведенных ниже веществ, укажите поверхностно- активные по отношению к воде
 - NaCl и Na_2SO_4 ; б) $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ и CH_3COONa ;
 - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и CH_3COOH .
- Известно, что уравнение Ленгмюра часто используют для определения (выберите правильный ответ)
 - площади поверхности адсорбента; б) площадки, занимаемой одной молекулой и длины молекулы; в) массы адсорбента.
- Определите вещество, обладающее наибольшим поверхностным натяжением
 - вода; б) гексан; в) жидкий натрий.
- 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) $a = f(p)$; б) $a = f(1/p)$; в) $1/a = f(1/p)$.

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 Na₂SO₄; б) сахароза; в) C₄H₉OH и CH₃COOH.

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.