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. 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.

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 м^2 поверхности молекулы ПАВ и образованию мономолекулярного слоя, [моль/м^2]; Г – величина адсорбции; k – константа уравнения; С–равновесная концентрация растворенного вещества (моль/л).

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

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

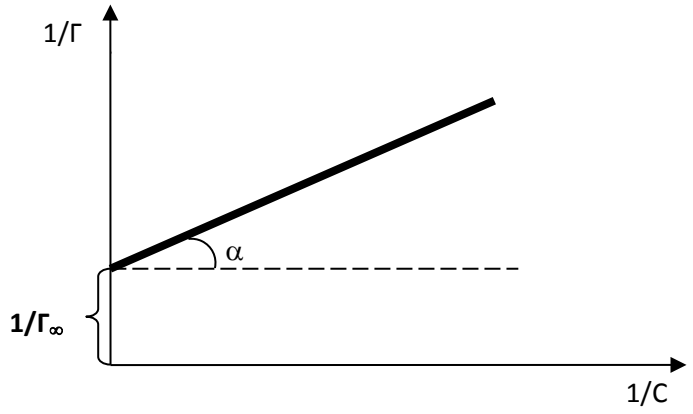

Рис. 8. Графическое определение величин Γ_∞ и k

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 r.

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

Измерение $\Delta P_{макс}$ 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 $\Delta P_{макс}$ 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 $\Delta P_{макс}$ 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:

$$A = \frac{\sigma(H_2O)}{\Delta P_{макс}(H_2O)}.$$

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 $\Delta P_{макс}$ 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) $C_{ПАВ}$, моль/л	Наибольшее давление пузырька, $\Delta P_{макс}$	Постоянная прибора, А	Поверхностное натяжение, σ, Дж/м^2	Величина адсорбции, Г
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 А – по формуле: $A = \frac{\sigma(H_2O)}{\Delta P_{макс}(H_2O)}$.

2. Пользуясь данными таблицы 2.1 построить изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C_{ПАВ})$. (Рис. 9).

3. Из изотермы поверхностного натяжения построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(C_{ПАВ})$. Вид изотермы адсорбции см. на рисунке 5. Величину адсорбции Γ_1, Γ_2,…,Γ_n рассчитать методом касательных следующим образом.

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

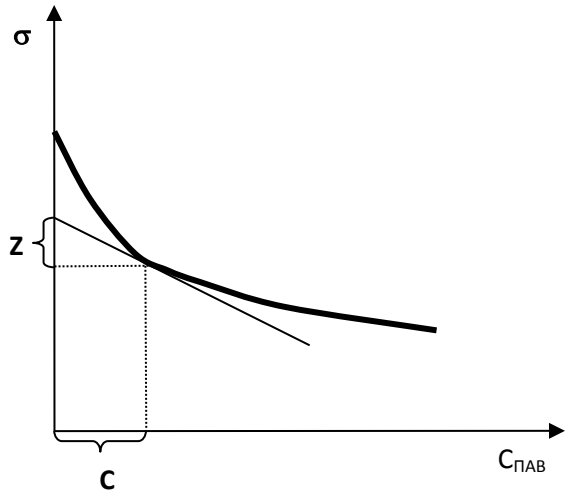

Рис. 9. Определение адсорбции методом касательных

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 Г. Экспериментальные данные занести в таблицу 2.2.

Таблица 2.2.

Данные для расчета величины адсорбции

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

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

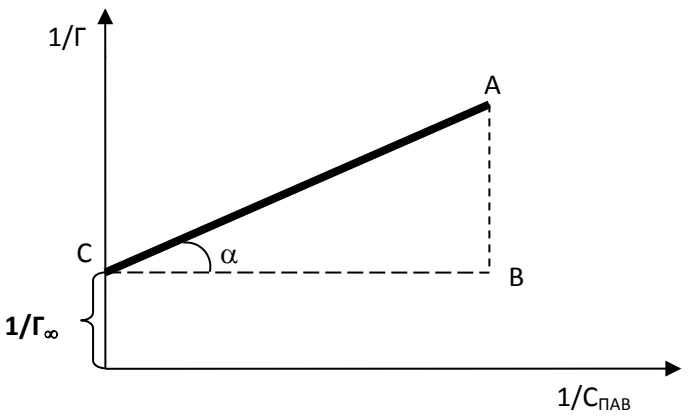

Рис. 10. Графическое определение $1/Г_\infty$ и b

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

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

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

6. Определить площадь s_0, занимаемую одной молекулой ПАВ:

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

7. Сделать выводы по результатам работы

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) $a = f(p)$; 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 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.