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

АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

-

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

Оглавление

ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ 4
ВВЕДЕНИЕ 5
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПРИРОДА ВЕЩЕСТВА 7
ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ 10
Лабораторная работа № 1 16
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ 16
ДЛЯ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА СПИРТОВ 16
Лабораторная работа 2 20
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ 20
Лабораторная работа 3 24
ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОМ 24
АДСОРБЕНТЕ 24
Вопросы для самопроверки 30

ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Лабораторные работы по химии проводят в специально оборудованной химической лаборатории. За каждым студентом на время работы закрепляют место на рабочем столе. В процессе работы необходимо содержать рабочее место в порядке и чистоте. Запрещается класть на стол портфели, книги, свертки т.п., а по окончанию работы необходимо убрать рабочее место и тщательно вымыть химическую посуду.

В химической лаборатории нужно особенно строго соблюдать правила техники безопасности, с которыми каждый должен хорошо ознакомиться в первый же день работы. Нарушение их может привести к несчастным случаям.

При нагревании нельзя держать пробирки отверстием к себе или работающему рядом, нельзя наклоняться над отверстием сосуда, в котором протекает реакция.

Испытывать газы на запах нужно осторожно: пробирку следует держать в левой руке так, чтобы отверстие находилось ниже уровня носа, и правой рукой направлять к себе слабый поток воздуха. Каждый студент должен знать, где в лаборатории находится аптечка, простейшие средства огнетушения (вода, песок, кошма (одеяло), огнетушитель).

При выполнении лабораторной работы необходимо записать в рабочий дневник тему работы, указать цель опыта, сформулировать его теоретическое обоснование, записать наблюдения, уравнения протекающих реакций, сделать выводы.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. К любой работе следует приступать только тогда, когда все этапы ее известны и не вызывают сомнений.
2. Работать в химической лаборатории нужно аккуратно, без спешки. На рабочем столе должны находиться только необходимые приборы и рабочий дневник.
3. Для защиты одежды от действия химических реактивов необходимо работать в халате.
4. Все опыты с ядовитыми веществами, концентрированными кислотами, летучими и едкими веществами проводить только в вытяжном шкафу, открыв дверцу шкафа на 1/3.
5. Не следует пользоваться реактивами, если они хранятся в посуде без этикеток.
6. Нельзя выливать в раковину остатки кислот, щелочей и огнеопасных веществ: их нужно сливать в специально предназначенные для этого склянки, находящиеся в вытяжном шкафу.
7. При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту в воду (а не наоборот) небольшими порциями, при помешивании.
8. Запрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных горелок или электрических приборов.

9. Нельзя выбрасывать в раковину непрореагировавшие остатки металлов.
10. Горячие жидкости нельзя выливать в тонкостенную посуду.
11. Во избежание ранения осколками стекла следует соблюдать меры предосторожности при работе со стеклянной посудой.
12. Не допускать попадания кислоты или щелочи на руки! При попадании кислоты на кожу обожженное место промойте большим количеством проточной воды, а затем обработайте разбавленным (1-3%-ным) раствором бикарбоната натрия. При попадании щелочи на кожу вначале также промойте проточной водой, а затем разбавленным (3 %-ным) раствором уксусной или борной кислоты.
13. При термическом ожоге кожу следует обмыть спиртом, а затем смазать мазью от ожогов.
14. При попадании реактивов в глаза следует промыть их струей воды и обратиться к врачу.
15. При отравлении газами необходимо обеспечить пострадавшему приток свежего воздуха.

Пренебрежение требованиями техники безопасности в работе может привести к несчастным случаям, жертвами которых часто становятся не сами нарушители, а их товарищи по работе. Все работающие в лаборатории должны уметь оказывать первую помощь при ожогах и отравлениях.

ВВЕДЕНИЕ

К поверхностным явлениям относится совокупность явлений, связанных с особенностями свойств пограничных слоев между двумя соприкасающимися фазами, с наличием избыточной энергии у поверхности раздела. Эти явления могут быть разделены на две основные группы. К первой группе следует отнести явления, связанные с изменением формы поверхностей раздела (капиллярные явления, смачивание, прилипание и др.). Ко второй группе относятся адсорбционные явления, в основе которых лежит изменение состава поверхностного слоя.

Молекулы вещества, расположенные внутри фазы, отличаются по энергетическому состоянию от молекул, находящихся на границе раздела фаз. Во внутренних слоях фазы силы взаимного притяжения для каждой молекулы в среднем по времени одинаковы во всех направлениях, полностью скомпенсированы и равнодействующая их равна нулю. Произвольное перемещение молекулы жидкости или газа внутри фазы в любом направлении не связано с выделением или поглощением энергии. Иначе обстоит дело с молекулами, находящимися на границе раздела фаз. Они испытывают неодинаковое влияние сил межмолекулярного взаимодействия со стороны каждой из соседних фаз, поскольку их физические свойства (плотность, поляризуемость и т. д.) различны.

На границе раздела жидкости с собственным паром или с воздухом силы межмолекулярного взаимодействия оказываются существенно большими со стороны жидкости. Поверхностная молекула испытывает одно-

стороннее притяжение со стороны жидкости, втягивающее ее внутрь жидкости. В общем случае равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия поверхностных молекул перпендикулярна поверхности раздела и направлена в сторону фазы с более интенсивным межмолекулярным взаимодействием. Эта сила, отнесенная к единице площади поверхности раздела, носит название внутреннего давления и является важной характеристикой жидкости. Как правило, внутреннее давление тем больше, чем выше полярность вещества. Втягивая поверхностные молекулы внутрь фазы, внутреннее давление стремится уменьшить поверхность до минимально возможной в данных условиях.

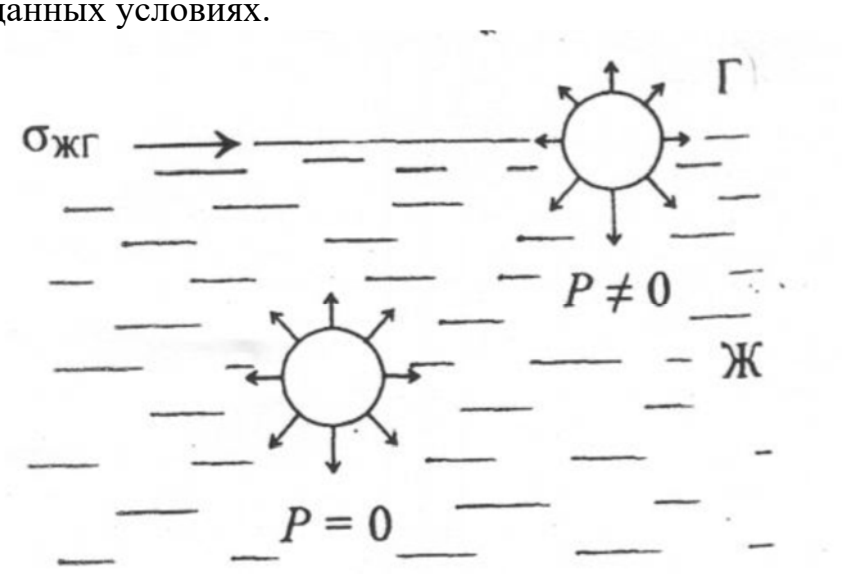

Рис.1. Взаимодействие молекул, расположенных на поверхности раздела фаз и внутри фазы.

Увеличение площади поверхности раздела фаз связано с выделением молекул из глубины фазы на поверхность, т. е. с совершением работы против сил внутреннего давления. Эта работа А в обратимых изотермических условиях пропорциональна площади образующейся новой поверхности s:

$$-dA = \sigma \cdot ds \qquad (1)$$

Максимальная работа А, взятая со знаком «минус», равна в зависимости от условий (p = const или v = const) увеличению энергии Гиббса или энергии Гельмгольца. Подобным же образом к увеличению поверхностной энергии Гельмгольца приводит и работа разрыва связей при дроблении твердых тел (v = const), сопровождающаяся увеличением площади поверхности раздела фаз. Коэффициент пропорциональности σ в соотношении (1) равен работе увеличения поверхности при постоянной температуре, объеме и составе, отнесенной к единице поверхности. Он численно равен удельной поверхностной энергии Гельмгольца и называется *поверхностным натяжением*. Применительно к границе двух конденсированных фаз чаще употребляют термин «межфазное натяжение».

Понятие «поверхностное (межфазное) натяжение» было введено в физику еще до того, как была развита термодинамика поверхностных яв-

лений. Величину σ рассматривали как силу, направленную тангенциально к поверхности и стягивающую ее. Однако такая трактовка может привести к ошибочному выводу о том, что существуют особые, отличные от межмолекулярных «поверхностные» силы и увеличение поверхности есть результат ее растяжения, т. е. увеличения расстояния между молекулами в поверхностном слое. Размерность величины σ − энергия на единицу поверхности (Дж/м^2), или, что то же, сила на единицу длины (Н/м).

Поверхностное натяжение можно представить также как энергию переноса молекул из объема тела на поверхность или как работу образования единицы поверхности. В общем случае поверхностное натяжение является частной производной от энергии Гиббса по межфазной поверхности при постоянных температуре и давлении для постоянного числа молей компонентов

$$\sigma = (\frac{dG}{ds})_{n,P,T}$$

где s – поверхность раздела (м^2); σ – свободная поверхностная энергия, отнесенная к единице поверхности, или поверхностное натяжение

Системы с избытком свободной энергии неравновесны и термодинамически неустойчивы, т.к. условием устойчивого равновесия системы является минимальная свободная энергия. В таких системах протекают процессы, приводящие к равновесию, т.е. уменьшению поверхностной энергии Гиббса. При этом самопроизвольно протекающими процессами являются:

уменьшение межфазной поверхности (изменение формы и кривизны; коагуляция, коалесценция и др.) при постоянном поверхностном натяжении σ;

уменьшение поверхностного натяжения при сохранении постоянной поверхности s=const (адгезия и смачивание, адсорбция, возникновение электрического потенциала и др.).

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПРИРОДА ВЕЩЕСТВА

Величина поверхностного натяжения является мерой интенсивности молекулярно-силового поля в поверхностном слое. Поскольку поверхностное натяжение является результатом нескомпенсированности межмолекулярного взаимодействия в разных фазах, оно определяется разностью интенсивности взаимодействия молекул внутри каждой фазы (когезии) и взаимодействия молекул различных фаз (адгезии). Интенсивность молекулярных взаимодействий внутри фазы в теории поверхностных явлений обычно обозначают термином «полярность». Полярность вещества в очень большой степени связана с такими ее параметрами, как дипольный момент молекул, диэлектрическая проницаемость, поляризуемость молекул, способность к образованию водородной связи между молекулами. Существенную роль играют также плотность (молярный объем) вещества, гео-

метрия строения молекул, ориентация молекул в поверхностном слое, определяющая направление силовых полей, возможная взаимная растворимость граничащих фаз, их химическое взаимодействие.

Экспериментальные методы определения поверхностного натяжения применимы к двухфазным системам с легко подвижной, обратимо изменяемой поверхностью раздела газа с жидкостью или двух несмешивающихся жидкостей. Как правило, они основаны на измерении силы, уравновешивающей поверхностное натяжение. Прямое определение поверхностной энергии твердых тел невозможно, и величины σ для них оцениваются лишь косвенно.

Изменение кривизны поверхности вызывает изменение внутреннего давления в телах. Разность давлений ΔP в жидкости с кривизной поверхности и без нее называется ***капиллярным давлением.***

Связь капиллярного давления с кривизной поверхности описывается уравнением Лапласа:

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

где r – радиус кривизны поверхности.

Это соотношение лежит в основе многих методов определения поверхностного натяжения.

Если жидкость имеет поверхность раздела не с газом, а с другой жидкостью или твердым телом, то между ними существует работа адгезии (прилипания) $A_{адг}$, характеризующая взаимодействие фаз. Она определяется уравнением Дюпре

$$A_{адг} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}, \qquad (2)$$

где σ_1 – поверхностное натяжение твердого тела 1 или жидкости на границе с газом; σ_2 – поверхностное натяжение твердого тела 2 или жидкости на границе с газом; σ_{12} – поверхностное натяжение на границе жидкость – жидкость или жидкость – твердое тело.

Из уравнения Дюпре следует, что чем больше работа адгезии (взаимодействия между фазами), тем меньше межфазное натяжение σ_{12}. Уменьшение поверхностной энергии происходит в результате ***адсорбции*** (концентрирования) молекул веществ в поверхностном слое.

В таблице 1 представлены значения величин поверхностного натяжения ряда жидкостей на границе с их насыщенным паром.

Самое малое поверхностное натяжение оказывается у сжиженных инертных газов, симметричные молекулы которых обладают ничтожной поляризуемостью. Поверхностное натяжение органических жидкостей возрастает с увеличением их полярности. Обращает на себя внимание большая величина поверхностного натяжения воды по сравнению с другими жидкостями. Это связано со склонностью воды к образованию водородных связей. Еще выше поверхностное натяжение расплавленных солей и металлов, для которых характерна ионная связь. Поверхностная энергия

твердых тел, определенная косвенными методами, оказалась существенно большей, чем в случае жидкостей.

Таблица 1.

Поверхностное натяжение жидкостей на границе с их насыщенным паром

Вещество	Температура, °С	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м^2 (эрг/см^2)
Жидкий гелий	-270,5	0,30
Жидкий азот	-195	9,8
Гексан	20	18,4
Октан	20	21,8
Этанол	20	22,8
Ацетон	20	23,8
Бензол	20	28,8
Сероуглерод	20	37,7
Фенол	20	42,3
Глицерин	20	63,4
Вода	20	72,7
Расплав хлорида натрия	810	113
Расплав хлорида алюминия	452	125
Ртуть	20	472
Жидкий натрий	97	202
Жидкое железо	1535	1880

Существует некоторая корреляция между поверхностным натяжением жидкости и теплотой ее испарения. Чтобы вывести 1 моль вещества из объема в поверхностный слой, нужно произвести работу, т. е. затратить некоторую энергию. Обычно она составляет 3,5−5 кДж/моль. Эта энергия, равная в изотермическом процессе работе A образования новой поверхности, вычисляется по формуле

$$A = \omega \cdot N_A \cdot \sigma,$$

где ω − площадь, приходящаяся на одну молекулу в поверхностном слое, N_A − постоянная Авогадро, σ − поверхностное натяжение. Для этилового спирта, например, $W=20 \cdot 10^{-20} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 30 \cdot 10^3$ Дж/моль = 3600 Дж/моль ≈ 4 кДж/моль. Теплоты же испарения составляют 30−50кДж/моль (для этилового спирта 42,8 кДж/моль). Таким образом, работа, которую нужно совершить, чтобы вывести молекулу на поверхность, составляет 10−20% от работы, необходимой, чтобы полностью оторвать ее от фазы.

Литература: [1]

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ

В поверхностном слое раствора присутствуют и молекулы растворителя, и молекулы растворенного вещества. Поэтому поверхностное натяжение раствора отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя σ_0. Если поверхностное натяжение растворенного вещества (σ') больше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя, поверхностное натяжение раствора возрастает. Если же поверхностное натяжение растворенного вещества меньше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя, то появление молекул растворенного вещества в поверхностном слое приводит к понижению поверхностного натяжения раствора. Молекулы растворенного вещества способны перемещаться в растворе, и за счет этого происходит перераспределение концентраций между объемом и поверхностью раствора, удовлетворяется стремление системы к снижению поверхностной энергии Гельмгольца А. Если $\sigma' < \sigma_0$, они стремятся сосредоточиться в поверхностном слое; если $\sigma' > \sigma_0$, напротив, стремятся перейти в глубь раствора. В обоих случаях концентрация растворенного вещества в объеме раствора и концентрация в поверхностном слое не равны между собой. Изменение концентрации растворенного вещества у поверхности раздела фаз называют ***адсорбцией***.

Снижение σ_0 путем введения в раствор каких-либо добавок имеет огромное практическое значение. Вещества, способные при растворении понижать поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными по отношению к данному растворителю (ПАВ).

Вещества, добавление которых приводит к увеличению поверхностного натяжения раствора, называются поверхностно-инактивными по отношению к данному растворителю (ПИАВ).

ПАВ имеют резко выраженное ассиметричное строение: они содержат различной длины углеводородный радикал (неполярная гидрофобная часть) и очень небольшую, по сравнению с органическим радикалом, полярную (гидрофильную) часть. В роли полярных гидрофильных групп в молекулах ПАВ обычно выступают функциональные группы: $-NH_2$, -OH, -SH,-COOH, $-SO_3H$ и др.

Таким образом, молекулы ПАВ дифильны, поэтому в поверхностном слое они ориентируются так, чтобы их гидрофильная группа была обращена к воде, а гидрофобная – к воздуху или другой, менее полярной фазе.

Расположение адсорбированных молекул в поверхностном слое зависит от их концентрации в этом слое (рис.2).

Графически полярную часть молекулы принято изображать кружочком «о», а неполярную – линией «———».

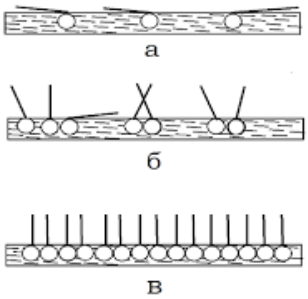

Рис. 2. Расположение адсорбированных молекул в поверхностном слое:
а – «двумерный газ», б – жидкорастянутое состояние, в – мономолекулярный слой.

Все многообразие зависимостей поверхностного натяжения от концентрации может быть представлено кривыми трех типов (рис. 3). Для поверхностно-активных веществ (ПАВ) характерны кривые типа 1. ПАВ менее полярны по сравнению с растворителем, обладают меньшим, чем растворитель, поверхностным натяжением. Интенсивность взаимодействия молекул растворителя с молекулами ПАВ меньше, чем молекул растворителя между собой.

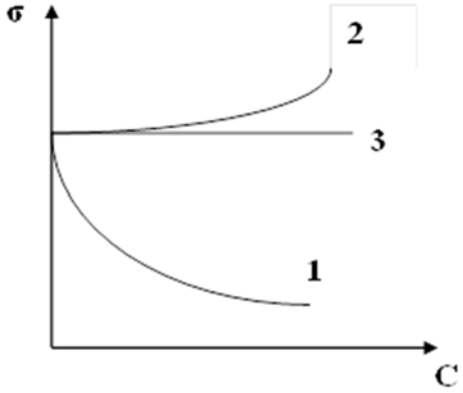

Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации:
1 –ПАВ, 2- ПИАВ, 3 -сахара.

По отношению к воде, полярному растворителю, поверхностно-активными веществами являются органические соединения, состоящие из углеводородного радикала (гидрофобная или олеофильная часть) и полярной группы (гидрофильная часть): карбоновые кислоты, их соли, спирты, амины. Такое дифильное строение молекулы является характерным признаком ПАВ. Углеводородные цепи, не имеющие постоянного дипольного момента, гидрофобны, взаимодействуют с молекулами воды слабее, чем между собой, и выталкиваются на поверхность. Поэтому органические вещества, не обладающие полярной группой (например, парафины, нафтены), в воде практически нерастворимы. Полярные группы типа −OH, −COOH, $-NH_2$ и др. обладают высоким сродством к воде, хорошо гидратируются, и наличие такой группы в молекуле обусловливает растворимость ПАВ. Таким образом, растворимость ПАВ в воде зависит от длины углеводородного радикала (растворимость уменьшается с увеличением длины в гомологическом ряду). Например, карбоновые кислоты $C_1 - C_4$ неограни-

ченно растворяются в воде; растворимость кислот $C_6 - C_{12}$ заметно падает с ростом числа С-атомов, а при длине углеводородной цепи более C_{12} они практически нерастворимы. *Увеличение длины углеводородного радикала молекулы ПАВ на одну CH_2-группу приводит к увеличению поверхностной активности в 3,2−3,5 раза* (это правило называется правилом **Дюкло — Траубе**).

Мерой способности растворенного вещества к понижению поверхностного натяжения раствора является величина производной *поверхностного натяжения по концентрации − dσ/dc*, называемая *поверхностной активностью (q)*. Единица измерения поверхностной активности названа в честь Дж. Гиббса:

$$1 \text{ гиббс} = 1 \text{Эрг/см}^2 / \text{моль/л} = 10^{-6} \text{ Дж} \cdot \text{м/моль}.$$

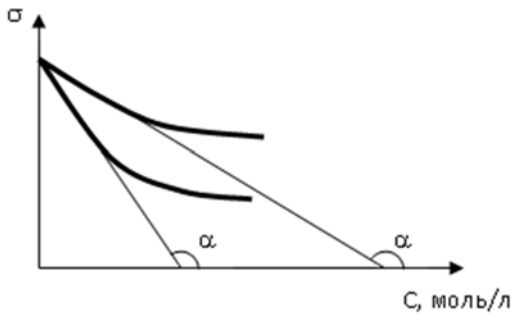

Рис.4. Изотерма поверхностного натяжения.

Поверхностную активность q можно найти графически (рис.4): она равна отрицательному тангенсу угла наклона касательной к изотерме поверхностного натяжения, проведенной из точки пересечения этой кривой с осью ординат (рис. 4):

$$g = \left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c\to 0} = -\,tg\,\alpha$$

Для разбавленных растворов правило Дюкло-Траубе можно записать в следующем виде (где n – число CH_2-групп):

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} \approx 3{,}2.$$

Правило Дюкло-Траубе выполняется лишь для водных растворов ПАВ при комнатной температуре. Для растворов ПАВ в неполярных растворителях поверхностная активность при увеличении длины углеводородного радикала, наоборот, уменьшается (обращение правила Траубе).

Зависимость поверхностного натяжения раствора σ от концентрации для водных растворов ПАВ подчиняется эмпирическому уравнению Шишковского:

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = B \ln(c/A + 1), \qquad (2)$$

где B – константа для всего данного гомологического ряда, а A – так называемая удельная капиллярная постоянная является характеристикой данно-

го поверхностно-активного вещества.

Для поверхностно-инактивных веществ (ПИАВ) характерна кривая типа 2 (рис 3). Поверхностно-инактивные вещества обладают высокой поверхностной энергией, энергия взаимодействия их молекул с молекулами растворителя выше, чем энергия взаимодействия молекул растворителя между собой. Поэтому они хорошо растворимы и втягиваются в глубь раствора. Их концентрация в поверхностном слое невелика (меньше, чем их концентрация в растворе), но поверхностное натяжение раствора больше, чем чистого растворителя.

Поверхностно-инактивными веществами по отношению к воде являются неорганические электролиты − кислоты, основания, соли. Повышение а, как правило, невелико и становится заметным при сравнительно высоких концентрациях. Поливалентные ионы сильнее повышают поверхностное натяжение. В неводных растворителях неорганические электролиты также повышают поверхностное натяжение. Величина этого эффекта зависит от природы растворителя и чаще всего снижается с уменьшением его полярности.

В общем случае явления, связанные с перераспределением веществ между различными частями гетерогенной системы, называют ***сорбцией***. Сорбция (от лат. sorbeo − сгущать) − это изменение (как правило, увеличение) концентрации компонента либо у поверхности раздела фаз (адсорбция), либо в объеме одной из фаз (абсорбция). Сорбция может трактоваться как образование раствора, примерами ее могут служить поглощение хлороводорода водой или водорода металлическим палладием. Поверхностная сорбция − адсорбция − одно из важнейших сорбционных явлений. Наибольшее практическое значение имеет адсорбция на поверхности твердых тел.

Адсорбция пористым телом внешне выглядит как поглощение в объеме пор, но при этом не происходит внедрения сорбируемого вещества внутрь соседней фазы, происходит лишь накопление его у поверхности. Твердое тело, у поверхности которого происходит адсорбция, называется ***адсорбентом***, адсорбирующийся газ (или адсорбирующийся компонент жидкого раствора) называется ***адсорбтив***, а адсорбированное вещество − ***адсорбат***. Адсорбция паров пористыми твердыми телами в соответствии с уравнением Томсона может сопровождаться капиллярной конденсацией − конденсацией адсорбата в тонких порах при давлениях меньших, чем давление насыщенного пара.

В строгом определении адсорбции она рассматривалась как избыток вещества вблизи поверхности по сравнению с равным объемом вдали от нее. В ряде случаев удобнее рассматривать не избыток, а все количество адсорбата вблизи поверхности. Это количество обозначают символом a и называют ***полным содержанием*** или просто адсорбцией (без прилагательного гиббсова). Так как для пористых твердых тел бывает затруднительно знать величину поверхности, то часто адсорбцию относят не к единице поверхности, а к единице массы (моль/кг или моль/г).

Величина адсорбции − функция природы адсорбента и адсорбата − зависит от взаимодействия между ними. Взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента имеет ту же природу, что и взаимодействие молекул внутри одной фазы (например, в газе).

Адсорбцию принято делить на ***физическую*** и ***химическую*** адсорбцию (хемосорбцию). Резкой границы между ними не существует, хотя в предельных случаях они различаются легко. Физическая адсорбция обусловлена межмолекулярными (ван-дер-ваальсовыми) силами. В простейшем случае, при адсорбции неполярного адсорбата на неполярном адсорбенте, эти взаимодействия неспецифичны, т. е. это универсальные, дисперсионные силы. При физической адсорбции не происходит химичекого взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, и молекулы адсорбата на поверхности не теряют своей индивидуальности.

Химическая адсорбция имеет место, когда молекулы адсорбата вступают в химическое взаимодействие с поверхностью адсорбента с образованием поверхностных химических соединений, но без образования новой объемной фазы. Она гораздо более избирательна и чувствительна к химической природе адсорбента и адсорбата, чем физическая адсорбция. Теплоты хемосорбции обычно высоки (100−200 кДж/моль). Хемосорбция нередко протекает довольно медленно, со скоростью, определяемой наличием некоторого активационного барьера, поэтому часто используют термин «активированная адсорбция». При низких температурах скорость хемосорбции бывает так мала, что остается практически незаметной. Хемосорбция обычно необратима.

Существует большое многообразие форм адсорбции, переходных между физической адсорбцией и хемосорбцией. Широко распространенным видом такого переходного взаимодействия является образование водородной связи при адсорбции. Водородная связь возникает на адсорбентах, содержащих на поверхности гидроксильные группы (силикагель, алюмогель, природные сорбенты) при адсорбции веществ, склонных к ее образованию (вода, аммиак, спирты, амины). Адсорбция за счет водородной связи является пограничной между физической адсорбцией и хемосорбцией, ее теплота составляет 20−40 кДж/моль.

Разнообразие адсорбционных сил затрудняет до настоящего времени построение единой теории адсорбции, позволяющей на основе предположений о механизме процесса составить общее математическое описание.

И. Ленгмюр создал и обосновал теорию мономолекулярной адсорбции газов на твердом адсорбенте, предположив, что активные центры равномерно распределены по поверхности. Адсорбция локализована. Уравнение изотермы адсорбции имеет вид

$$a = \frac{a_\infty kp}{1+kp}, \qquad (4)$$

где a – адсорбция, моль/см^2; a_∞ – предельная адсорбция (емкость монослоя), моль/см^2; k – константа, характеризующая поверхностную актив-

ность адсорбтива; p – равновесное давление адсорбтива в объеме фазы, граничащей с адсорбентом.

При $p \to 0$, $a = a_\infty kp$; при $p \to \infty$ наступает насыщение адсорбционного слоя и $a = a_\infty$ (см. рис. 5).

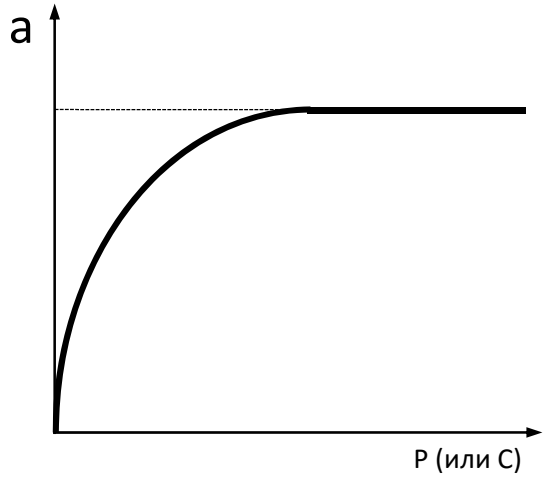

Рис. 5. Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Константы уравнения k и a могут быть определены графическим способом. Для этого уравнение Ленгмюра приводят к линейному виду:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty kp} \qquad (5)$$

На рис. 6 представлен график зависимости $1/a = f\,(1/p)$, который выражается прямой, не проходящей через начало координат и отсекающей на ординате отрезок, равный $1/\,a_\infty$. Отсюда находят a_∞. Константа k может быть определена по величине тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс.

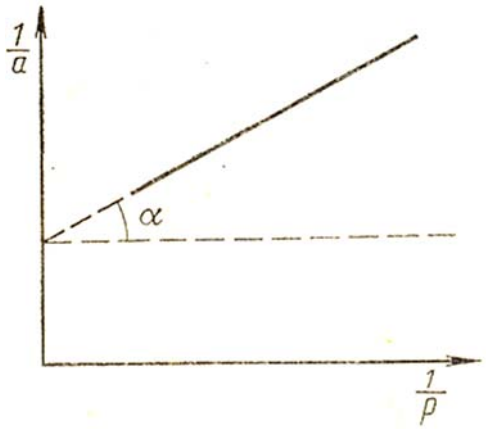

Рис. 6. Изотерма адсорбции Ленгмюра в линейных координатах.

По значению a_∞ может быть найдена удельная активная поверхность S, см^2/г, если известна S_o – площадь, занимаемая одной молекулой газа или ПАВ в монослое.

$$S_{уд} = a_\infty \cdot s_o \cdot N_A \qquad (6)$$

Интересно, что уравнение Ленгмюра, полученное на основании модели локализованной адсорбции газов на поверхности твердого тела, часто хорошо описывает адсорбцию растворенных веществ на поверхности жидкости (поверхности раздела раствор − газ), при которой адсорбция не локализована, так как молекулы подвижны и образуют двумерную газо- или жидкоподобную пленку. Однако парадоксальность этого факта лишь кажущаяся. Те основные положения модели Ленгмюра, которые не являются состоятельными при адсорбции газов на твердой поверхности, соблюдаются при адсорбции из растворов: поверхность жидкости идеально однородна, и взаимодействие адсорбированных молекул в адсорбционном слое мало отличается от взаимодействия их в растворе. К тому же оно сравнительно ослаблено за счет взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя и практически не влияет на адсорбцию.

Уравнение Ленгмюра часто используют для определения важных молекулярных характеристик ПАВ − площади поперечного сечения молекулы ω и ее длины λ, которую, исходя из представлений о нормальной к поверхности ориентации в поверхностном слое, считают равной толщине мономолекулярного слоя. Определив с помощью уравнения Ленгмюра в линейной форме (5), из рисунка 6 величину a_∞ (в моль/см^2) найдем:

$$\omega = \frac{s_0}{N_A} = \frac{1}{a_\infty \cdot N_A} \qquad (7)$$

где $s_0 = 1/a_\infty$ − площадь, занимаемая 1 моль адсорбированного вещества в мономолекулярном слое. Так как отношение M/d (где d − плотность адсорбата) есть объем такого слоя, то

$$\frac{M}{d} = \frac{\lambda}{a_\infty} \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{a_\infty M}{d}. \qquad (8)$$

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ДЛЯ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА СПИРТОВ

Цель работы: определение зависимости поверхностного натяжения растворов ПАВ на границе с воздухом от концентрации; проверка выполнения правила Дюкло-Траубе.

Экспериментальные методы измерения поверхностного натяжения на границе жидкость–газ, жидкость–жидкость делятся на статические и динамические.

Наиболее простыми и поэтому чаще применяемыми на практике являются статические методы определения поверхностного натяжения. К ним относятся: метод счета капель (метод сталагмометра) и метод максимального давления пузырька (метод Ребиндера).

Определение поверхностного натяжения методом счета капель (метод сталагмометра)

В основе метода лежит экспериментально установленное положение, что вес капли, медленно отрывающейся под действием силы тяжести от кончика вертикальной трубки, будет тем больше, чем больше поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом.

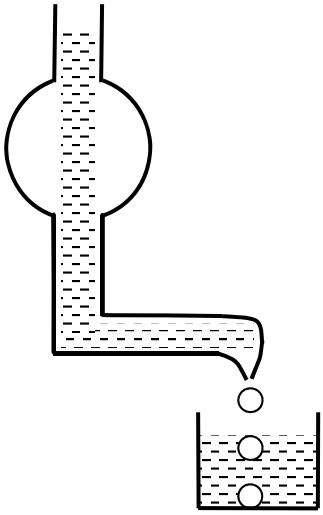

Рис. 7. Сталагмометр

При медленном истекании жидкости из отверстия вес образующейся капли P в момент ее отрыва равен силе поверхностного натяжения, действующей по окружности площадью $2\pi r$, стремящейся удержать каплю: $P=2\pi r\sigma$.

Вес капли может быть выражен через объем и плотность капли d, а заменяя объем капли V через отношение V/n (где n – число капель), можно записать:

$$\sigma = \frac{V}{n} \cdot \frac{gd}{2\pi r}$$

где g – ускорение силы тяжести.

Для двух жидкостей, вытекающих из одного и того же объема, имеющих плотности d_1 и d_2, будем иметь:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{n_2 \cdot d_1}{n_1 \cdot d_2}.$$

Если поверхностное натяжение одной из жидкостей известно (чаще всего это вода), то

$$\sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{n_2 \cdot d_1}{n_1 \cdot d_2}.$$

Сталагмометр представляет собой коленчатую трубку с расширением в средней части и капилляром в нижней.

Выше и ниже расширения на трубке нанесены две круговые метки, ограничивающие определенный объем. Капилляр предназначен для ограничения скорости образования капель. Внизу трубка оканчивается отшлифованной площадкой, в центре которой находится выходное отверстие капилляра.

Для измерения сталагмометр закрепляют в штатив, на верхний конец трубки надевают каучуковую трубку, резиновой грушей засасывают жидкость выше метки. Затем дают жидкости свободно вытекать и считают число капель.

Счет начинают тогда, когда мениск жидкости коснется верхней метки, и заканчивают, когда мениск дойдет до нижней метки. Измерения для каждой жидкости повторяют 3-4 раза и берут среднее значение (расхождение между отдельными измерениями не должно превышать 1-2 капли).

В начале измерения проводят для чистого растворителя (в нашем случае это вода) и определяют постоянную сталагмометра n – число капель для воды, а затем для растворов, начиная с наименьших концентраций (т.к. меньшая концентрация не мешает определению большей).

Экспериментальная часть

Приборы и реактивы: сталагмометр, штатив, конические колбы емкостью на 50 мл – 6 шт, пипетки емкостью 10 и 20 мл, 0,4 М растворы этилового, пропилового и бутилового спиртов (по заданию преподавателя).

Приготовление исследуемых растворов

В качестве объекта исследования используются водные растворы пропилового и бутилового, или бутилового и этилового, или этилового и пропилового спиртов различной концентрации (по заданию преподавателя). Для приготовления исследуемых растворов в шесть предварительно пронумерованных колб емкостью на 50 мл отмерить пипеткой в первую 20 мл раствора 0,4 м спирта (указанного преподавателем), а в остальные − по 10 мл дистиллированной воды. Затем пипеткой перемести 10 мл раствора из первой колбы во вторую и перемешать. После этого из второй колбы перенести 10 мл раствора в третью и т.д. Таким образом, получим набор растворов с последовательно убывающей вдвое концентрацией спирта в воде.

Порядок выполнения работы

1. На сталагмометре определить число капель чистой воды, затем каждого из спиртов.
2. Рассчитать величины поверхностного натяжения σ спиртов.
3. Результаты занести в таблицу 1.1.

Таблица 1.1

№ п/п	Концентрация раствора, C	Число капель, n	Среднее число капель, $n_{ср}$	Поверхностное натяжение, σ[Дж/м^2]
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				
6.				

Так как величина σ сильно зависит от температуры, то для расчетов необходимо пользоваться табличными данными σ(H_2O) при разных температурах (табл. 1.2).

Таблица 1.2

t, ^{0}C	σ·10^3, Дж/м^2	t, ^{0}C	σ·10^3, Дж/м^2	t, ^{0}C	σ·10^3, Дж/м^2
16	73,11	20	72,53	24	71,93
17	72,96	21	72,37	25	71,78
18	72,82	22	72,22	26	71,63
19	72,66	23	72,08	27	71,48

Обработка результатов эксперимента

1. Рассчитать поверхностное натяжение для каждого из шести растворов спирта различной концентрации по формуле:

$$\sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{n_2 \cdot d_1}{n_1 \cdot d_2}$$

где σ_1 – поверхностное натяжение исследуемого раствора; σ_2– поверхностное натяжение воды при данной температуре (таблица 2); n_2– постоянная сталагмометра (среднее число капель для воды); n_1 – среднее число капель для исследуемого раствора; d_1 и d_2 – плотность раствора и чистого растворителя (воды), соответственно.

2. Провести аналогичный расчет для растворов второго спирта и построить изотермы поверхностного натяжения для двух спиртов (на одном графике).

3. Определить поверхностную активность двух исследуемых спиртов следующим методом: к изотермам σ=f(C), полученным для двух соседних членов гомологического ряда спиртов, проводят касательные из точки пересечения этой кривой с осью ординат и определяют тангенс угла наклона этой касательной к оси абсцисс (см. рис.6).

Поверхностная активность рассчитывается по формуле

$$g = \left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c\to 0} = -\,tg\,\alpha$$

4. Рассчитать отношение g для двух гомологов и проверить выполнение правила Дюкло-Траубе:

$$\frac{g(C_{n+1}H_{2n+2}OH)}{g(C_nH_{2n+1}OH)}$$

5. Сделать вывод о зависимости σ = f(C) для исследованных растворов ПАВ и о выполнении правила Дюкло-Траубе.

Литература: [2]

Лабораторная работа 2

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:

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

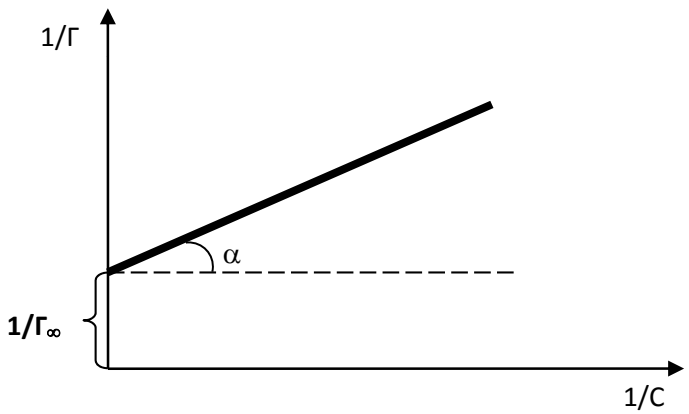

Рис. 8. Графическое определение величин Γ_∞ и k

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, A	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: $\sigma = \mathrm{A} \cdot \Delta\mathrm{P}$, постоянную прибора А – по формуле: $\mathrm{A} = \frac{\sigma(\mathrm{H_2O})}{\Delta\mathrm{P}_{\text{макс}}(\mathrm{H_2O})}$.

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

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

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

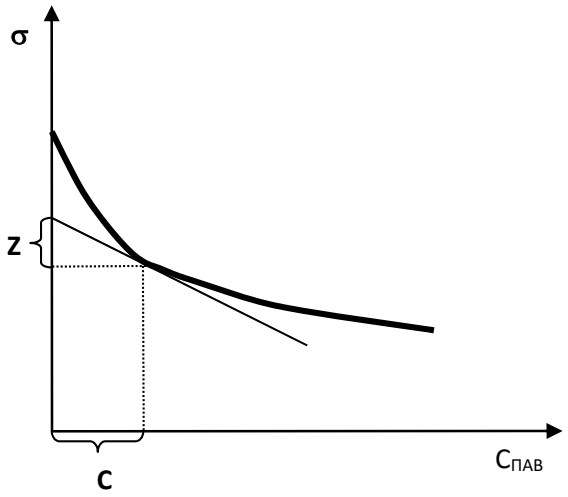

Рис. 9. Определение адсорбции методом касательных

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 Г. Экспериментальные данные занести в таблицу 2.2.

Таблица 2.2.

Данные для расчета величины адсорбции

№ колбы	Концентрация раствора, $\mathrm{C}_{\text{ПАВ}}$	Величина адсорбции, Г	$\frac{1}{\mathrm{C}_{\text{ПАВ}}}$	$\frac{1}{\Gamma}$

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

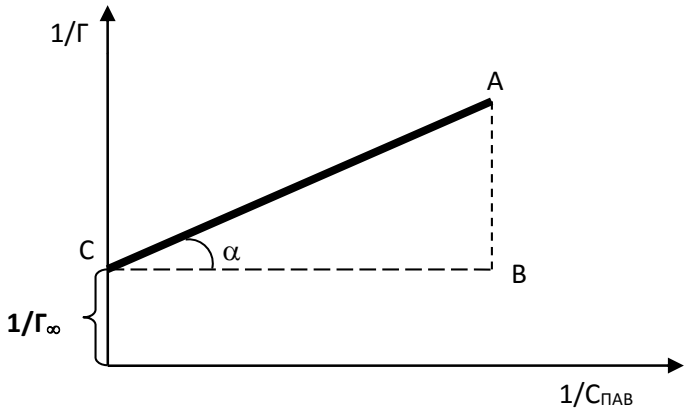

Рис. 10. Графическое определение $1/\Gamma_\infty$ и b

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.

Лабораторная работа 3

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 $S_{уд}$, т.е. поверхность, приходящуюся на единицу массы адсорбента, по формуле:

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

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).

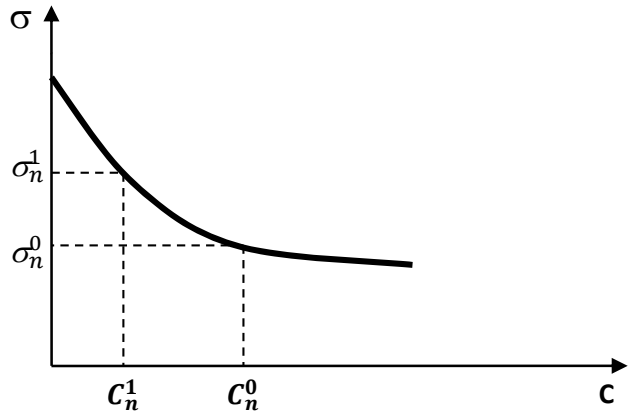

Рис. 11. Калибровочная кривая $\sigma = f(\mathrm{C}_{\text{ПАВ}})$

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:

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

8. Построить изотерму адсорбции в координатах $\Gamma = f(\mathrm{C}_n^0)$.

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

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

и решить графически. Для этого рассчитать значения $1/\Gamma$ и $1/\mathrm{C}_n^0$ 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).

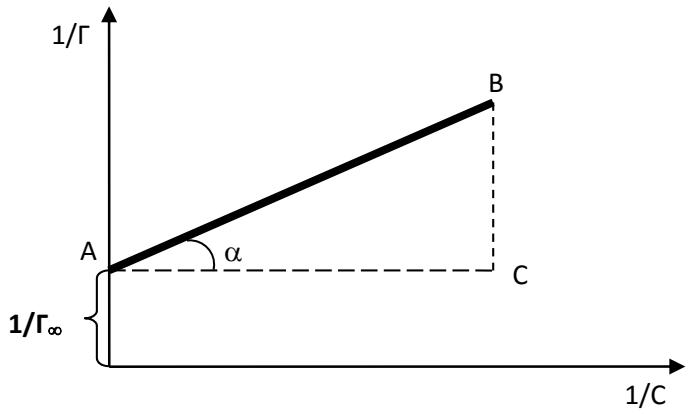

Рис. 12. Графическое определение Γ_∞ и b.

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.

Литература: [2], [3]

ПРИЛОЖЕНИЕ

Значения плотности используемых спиртов:

Этиловый – 0,789 г/см^3
Пропиловый – 0,804 г/см^3
Изопропиловый – 0,789 г/см^3
Бутиловый – 0,810 г/см^3
Изобутиловый – 0,804 г/см^3

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.

АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Учебно-методическое пособие

Автор-составитель: Рябухова Татьяна Олеговна

Ответственный за выпуск Рябухова Т.О.
Оригинал-макет Рябухова Т.О.

Подписано в печать 2016
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать RISO.
Объем 1,5 печ.л. Тираж 50 экз. Заказ № .

413100, Россия, Саратовская область г. Энгельс, пл. Свободы, 17
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.