

# КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*Лабораторный практикум  
по адсорбции*

Тольятти  
ТГУ  
2010

Федеральное агентство по образованию  
Тольяттинский государственный университет  
Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия»

## **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

Практикум по адсорбции

Тольятти  
ТГУ  
2010

УДК 544.7(075.8)

ББК 24.6 Я73

К607

Рецензент:

д.п.н., профессор Тольяттинского филиала

Московского государственного университета пищевых производств

*В.Н. Воронин.*

**К607** Коллоидная химия : практикум по адсорбции / сост. Г.И. Остапенко. – Тольятти : ТГУ, 2010. – 71 с.

В практикуме приведены описания лабораторных работ с подробными пояснениями к последовательности выполнения экспериментальной части работ и проведению расчетов, а также кратким теоретическим введением, контрольными вопросами для лучшего усвоения соответствующих разделов курса физической химии и списком рекомендуемой литературы.

Предназначен для студентов, обучающихся по специальности 020100.65 «Химия» и направлению 240401.62 «Химическая технология и биотехнология» очной и заочной форм обучения.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета

© Тольяттинский государственный университет, 2010

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

## 1.1. Адсорбция как поверхностное явление

Адсорбцией называют концентрирование<sup>1</sup> (сгущение) веществ на поверхности раздела фаз. Вещество, которое адсорбирует другое вещество, называют адсорбентом. Название адсорбируемого вещества зависит от его положения по отношению к адсорбенту. Если вещество находится в объеме и может адсорбироваться (его химический потенциал равен  $\mu_i^V$ , а концентрация  $c$ ), то его называют *адсорбтивом*. Это же вещество в адсорбированном состоянии (его химический потенциал уже становится равным  $\mu_i^B$ , а концентрация –  $c^B$ ) будет называться *адсорбатом*. Иными словами, для обозначения положения адсорбируемого вещества используют термины «адсорбтив» (до адсорбции) и «адсорбат» (после адсорбции).

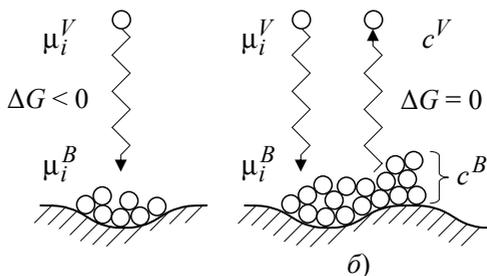


Рис. 1. Схема процесса адсорбции: а) начальный момент ( $\mu_i^V > \mu_i^B$ ,  $\Delta\mu < 0$ );  
б) состояние равновесия ( $\mu_i^V = \mu_i^B$ ,  $\Delta\mu = 0$ )

Молекулы (атомы, ионы, радикалы) адсорбата соприкасаются с поверхностью адсорбента и удерживаются на его поверхности. Поэтому концентрация молекул на поверхности становится больше, чем в объеме соприкасающейся с ней жидкости или газа (рис. 1). Часть молекул с поверхности может перейти обратно в объем. Т. е. десорбция – процесс, обратный адсорбции.

<sup>1</sup> Обычно под концентрированием подразумевается увеличение концентрации на поверхности по сравнению с концентрацией в объеме. Однако правильнее будет сказать, что при адсорбции имеет место изменение концентрации, т. е. ее увеличение или уменьшение. При изложении последующего материала будем считать, что адсорбция – это увеличение концентрации, а десорбция – ее снижение на границе раздела фаз.

В зависимости от агрегатного состояния адсорбента и адсорбтива различают адсорбцию на границе твердого тела и газа (Т–Г), жидкости и газа (Ж–Г) и твердого тела и жидкости (Т–Ж).

Рассмотрим в качестве примеров некоторые адсорбционные процессы. Активированный уголь обладает значительной пористостью и повышенной адсорбционной способностью, хорошо адсорбирует летучие вещества. Входящие в состав молока жиры и белки адсорбируются на границе раздела «водная среда – воздух» и снижают поверхностное натяжение воды с 73 до 45–60 мДж/м<sup>2</sup>. Очистку растительных масел от красящих веществ (так называемый процесс отбеливания) осуществляют с помощью бентонитовых глин, выполняющих роль адсорбента. На основе адсорбции проводят очистку и осветление жидкости.

Адсорбция газов на угле происходит на границе Т–Г, жиров и белков – на границе Ж–Г, а красящих веществ на бентоните – по границе раздела двух конденсированных тел Т–Ж. Причем в первом случае адсорбируются молекулы газа или паров на твердой поверхности, а во втором и в третьем случаях в качестве адсорбата выступает растворенное в жидкости вещество. В ходе всех этих процессов происходит концентрирование веществ на поверхности раздела фаз.

Адсорбцию выражают в абсолютных и избыточных величинах. Абсолютная адсорбция ( $A$ ) – это количество адсорбата на единице поверхности адсорбента. Она равна концентрации адсорбата в поверхностном слое  $c^B$  (рис. 1,б), умноженной на толщину этого слоя  $h$ :

$$A = c^B h. \quad (1)$$

Избыток адсорбата в поверхностном слое по сравнению с его первоначальным количеством в этом слое характеризует избыточную, или так называемую гиббсовскую адсорбцию ( $\Gamma$ ). Она показывает, насколько увеличилась концентрация адсорбата в результате адсорбции:

$$\Gamma = A - c^B h = A - N, \quad (2)$$

где  $c$  – равновесная концентрация адсорбтива в объеме;  $N$  – количество адсорбата в адсорбционном слое, когда его концентрация на поверхности соответствует концентрации в объемной фазе.

Когда концентрация адсорбата на поверхности адсорбента значительно превышает его концентрацию в объеме, т. е.  $c^B \gg c$ , то величиной  $N$  можно пренебречь и считать, что

$$\Gamma = A. \quad (3)$$

В случае адсорбции на границе раздела жидкость – газ и адсорбции на твердых гладких поверхностях величины  $\Gamma$  и  $A$  определяют относительно единицы площади границы раздела фаз, т. е. размерность  $\Gamma$  и  $A$  будет моль/м<sup>2</sup>.

Для твердого и особенно пористого порошкообразного адсорбента, имеющего значительную поверхность раздела фаз, адсорбцию выражают по отношению к единице массы адсорбента, т. е. в этом случае величины  $\Gamma$  и  $A$  имеют размерность моль/кг.

Таким образом, величина адсорбции для  $i$ -го компонента

$$\Gamma'_i = n_i/B \text{ моль/м}^2 \text{ или } \Gamma''_i = n_i/m \text{ моль/кг}, \quad (4)$$

где  $n_i$  – избыточное число молей адсорбата  $i$ -го компонента на поверхности по сравнению с его содержанием в объеме;  $B$  – площадь поверхности раздела фаз, м<sup>2</sup>;  $m$  – масса пористого порошкообразного адсорбента, кг.

В случае адсорбции одного компонента уравнения (4) упрощаются:

$$\Gamma' = n/B \text{ моль/м}^2 \text{ или } \Gamma = n/m \text{ моль/кг}. \quad (5)$$

У дисперсных систем в связи с раздробленностью резко увеличивается удельная поверхность, что приводит (по сравнению с адсорбцией на нераздробленных твердых телах, особенно в тех случаях, когда они имеют плоскую поверхность) к значительному увеличению количества адсорбата.

## 1.2. Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса

Адсорбция относится к поверхностным явлениям и протекает самопроизвольно. Концентрация веществ на поверхности раздела фаз происходит до достижения равновесия между процессами адсорбции и десорбции (рис. 1).

Для нахождения условий протекания самопроизвольного равновесного процесса обратимся к основам химической термодинамики. Адсорбция идет самопроизвольно, когда имеет место уменьшение энергии Гиббса, т. е.  $dG < 0$ . Из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики

$$dG \leq TdS - Vdp + \alpha dB + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq \quad (6)$$

для изобарно-изотермического процесса в отсутствие изменения площади поверхности раздела фаз и заряда поверхности ( $dT = 0$ ,  $dp = 0$ ,  $dB = 0$  и  $dq = 0$ ) можно записать

$$dG < \sum_i \Delta\mu_i dn_i.$$

Для однокомпонентной системы получим

$$dG < \Delta\mu dn. \quad (7)$$

Если обозначить химический потенциал  $i$ -го компонента в объеме адсорбтива через  $(\mu_i^V)$  и на поверхности адсорбента  $(\mu_i^B)$ , то согласно (7) изменение энергии Гиббса определится как

$$\Delta G < (\mu_i^B - \mu_i^V) dn. \quad (8)$$

Для самопроизвольных процессов ( $dG < 0$ ) из условия (8) получим

$$\mu_i^V > \mu_i^B. \quad (9)$$

Химический потенциал является фактором интенсивности любого физико-химического процесса, в том числе и адсорбции. Согласно условию (9) химический потенциал вещества в объеме  $\mu_i^V$  превышает химический потенциал этого же вещества на поверхности  $\mu_i^B$ .

Процесс адсорбции будет протекать до тех пор, пока будут достигнуты равновесные условия, т. е. до достижения состояния, когда  $\Delta G = 0$ , что, согласно условию (8), соответствует равенству химических потенциалов адсорбтива и адсорбата ( $\mu_i^V = \mu_i^B$ ). В условиях равновесия скорости адсорбции и десорбции становятся равными.

На основании этого *адсорбцию можно определить как процесс выравнивания химического потенциала, приводящего к росту концентрации компонентов на границе раздела фаз по сравнению с их концентрацией в объеме.*

Для изобарно-изотермического процесса, когда  $dT = 0$ ,  $dp = 0$ ,  $dq = 0$ , с учетом всех компонентов системы в условиях равновесия ( $dG = 0$ ) из уравнения (6) получим

$$\sum_i \mu_i dn_i + \sigma dB = 0. \quad (10)$$

Это уравнение связывает поверхностное натяжение с процессами, протекающими на границе раздела фаз. В нем экстенсивные величины стоят под знаком дифференциала ( $dn_i$  и  $dB$ ). Для однородной функции первой степени относительно экстенсивных величин можно воспользоваться теоремой Эйлера<sup>2</sup>, которая позволяет интегрировать это уравнение при постоянных значениях коэффициентов интенсивных величин ( $\mu_i$  и  $\sigma$ ) при дифференциалах.

<sup>2</sup> Согласно теореме Эйлера любая однородная функция степени  $k$ , имеющая непрерывные частные производные, удовлетворяет равенству

$$f_x(x,y,z)x + f_y(x,y,z)y + f_z(x,y,z)z = kf(x,y,z).$$

Однородной называется функция, если при умножении всех ее аргументов на множитель она приобретает этот же множитель в  $k$ -й степени, т. е.  $f(tx_1, \dots, tx_m) = f(x_1, \dots, x_m)$ .

Таким образом, если состав поверхностного слоя не изменяется, что соответствует конечному значению  $B$  и  $n_i$ , то можно записать

$$\sum_i \mu_i + \sigma B = 0. \quad (10a)$$

Полный дифференциал от всех переменных уравнения (10a) выглядит так:

$$\sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i + \sigma dB + B d\sigma = 0. \quad (11)$$

Из уравнения (11) вычтем уравнение (10), в результате получим

$$-B d\sigma = \sum_i n_i d\mu_i. \quad (12)$$

Используя уравнение (4) для выражения адсорбции, вместо формулы (12) можно записать

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i; \quad \sum_i \Gamma_i = -d\sigma / \sum_i d\mu_i. \quad (13)$$

Это уравнение называют *фундаментальным уравнением адсорбции Гиббса*.

В случае адсорбции только одного компонента уравнение (4.13) упрощается:

$$-d\sigma = \Gamma d\mu; \quad \Gamma = -d\sigma/d\mu. \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) справедливы для всех видов адсорбции; они показывают, что *при адсорбции происходит самопроизвольное снижение удельной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) по мере изменения химического потенциала*.

Адсорбция определяется избытком концентрации адсорбтива  $c$  и обусловлена изменением поверхностного натяжения  $\sigma$ , которое зависит от температуры. Все величины, определяющие адсорбцию, взаимосвязаны, т. е.  $\Gamma = f(c, \sigma, T)$ . Для нахождения этой зависимости воспользуемся уравнениями (13), в которых  $d\sigma$  характеризует уменьшение поверхностного натяжения в результате самопроизвольного процесса при адсорбции;  $\Gamma_i$  определяет адсорбцию количественно, а  $d\mu_i$  показывает возможность и интенсивность самопроизвольного процесса в результате изменения химического потенциала.

Используя уравнения (13), определим адсорбцию одного  $i$ -го компонента из смеси веществ:

$$\Gamma = -(\partial\sigma/\partial\mu_i)_j, \quad (15)$$

где  $j$ -е компоненты – все, кроме  $i$ -го.

Адсорбция одного компонента  $i$  согласно условию (15) есть частная производная от поверхностного натяжения (удельной свободной поверхностной энергии) по изменению химического потенциала при постоянных химических потенциалах других компонентов.

Для нахождения химического потенциала воспользуемся следующим соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c, \quad (16)$$

где  $\mu_i, \mu_i^0$  – равновесный и стандартный химический потенциал адсорбтива;  $c$  – концентрация адсорбтива.

Если адсорбтив является сильным электролитом и его концентрация значительна, то вместо концентрации в этом уравнении следует использовать активность  $a$ .

Дифференцируя уравнение (16) и учитывая, что  $\mu_i^0$  есть величина постоянная, получим

$$d\mu_i = RT d \ln c = RT (dc/c). \quad (17)$$

Заменив  $d\mu$  в уравнении (13), подставив полученное выражение для  $d\mu$  в уравнение (17), получим

$$\Gamma = -(c/RT)(d\sigma/dc). \quad (18)$$

Уравнение (18) непосредственно следует из фундаментального уравнения адсорбции Гиббса (14) и характеризует влияние на избыточную адсорбцию концентрации адсорбтива и температуры, а также изменение поверхностного натяжения (удельной свободной поверхностной энергии) в зависимости от концентрации адсорбтива. Оно справедливо для всех видов адсорбции.

Таким образом, уравнение (18) связывает между собой основные параметры, характеризующие адсорбцию ( $\Gamma$ ,  $c$ ,  $T$  и  $\sigma$ ), и определяет результат самопроизвольного процесса за счет снижения поверхностного натяжения. Обычно рассматривают зависимость адсорбции от концентрации адсорбтива, что и будет использовано в дальнейшем.

### 1.3. Причины и механизм адсорбции

Термодинамический подход, определяя возможность протекания адсорбции, абстрагируется от механизма процесса. Для уяснения причин адсорбции необходимо прежде всего рассмотреть особенности адсорбционных сил между адсорбентом и адсорбатом (в частности, когда в качестве адсорбента выступает твердая поверхность).

В зависимости от природы адсорбционных сил различают физическую и химическую адсорбцию. Последнюю называют хемосорбцией. При физической адсорбции взаимодействие адсорбента и адсорбата осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, а при хемосорбции — за счет образования химической связи. В результате физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свои индивидуальные особенности. Физическая адсорбция обратима, малоспецифична, т. е. в незначительной степени зависит от природы адсорбата, не локализована (адсорбированные молекулы в состоянии передвигаться по поверхности адсорбента), может привести к образованию нескольких адсорбционных слоев и уменьшается с ростом температуры. За счет физической адсорбции осуществляется, например, адсорбция паров воды.

При хемосорбции молекулы адсорбата образуют с адсорбентом поверхностные химические соединения. Хемосорбцию следует рассматривать как химическую реакцию на поверхности раздела фаз, а применительно к дисперсным системам — между фазой и средой.

Между физической и химической адсорбцией существует много промежуточных случаев, обусловленных образованием водородных связей, электростатическими силами взаимодействия между ионами, диполями или квадрупольными и другими причинами в зависимости от химической природы молекул адсорбтива и адсорбента. Значительная часть промежуточных случаев вызвана специфической адсорбцией, которая определяется химической природой молекул адсорбата и адсорбента. Кроме того, адсорбция зависит от геометрии поверхности раздела — в случае плоской поверхности речь идет об адсорбции на самой поверхности, а для пористой поверхности — об адсорбции в порах адсорбента.

В качестве адсорбента в промышленности широко применяют активированные угли (углеродные адсорбенты с развитой пористой структурой). При адсорбции на них, например, кислорода образуется химическая связь.

Хемосорбция необратима, определяется свойствами взаимодействующих молекул, т. е. специфична и локализована. Последнее обусловлено фиксированным положением адсорбированных молекул в основном в пределах одного адсорбционного слоя. Поэтому хемосорбция часто приводит к мономолекулярной адсорбции. В случае акти-

вированной хемосорбции, когда для осуществления химической реакции необходимо преодолеть энергетический барьер, определяемый энергией активации  $E^3$ , наблюдается увеличение адсорбции с ростом температуры.

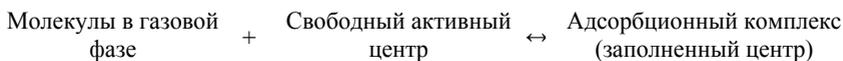
К параметрам, определяющим равновесную адсорбцию ( $\Gamma, A$ ), относятся концентрация  $c$  (или парциальное давление адсорбтива  $p$ ) и температура  $T$ . Эти параметры связаны так называемым термическим уравнением адсорбции:

$$f(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_i, \dots, \Gamma_k; c_1, c_2, \dots, c_i, \dots, c_k; T) = 0. \quad (19)$$

В теории адсорбции обычно используют функцию  $\Gamma(A) = f[c(p)]$ , которая определяет изотерму адсорбции (т. е. зависимость адсорбции от концентрации или парциального давления адсорбтива).

Изотермы адсорбции могут иметь различный вид. На рис. 2 (кривая 1) приведена *изотерма адсорбции*, которая соответствует мономолекулярной адсорбции. Теория этого вида адсорбции разработана Ленгмюром. Основные предпосылки *теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра* заключаются в следующем (рис. 3а): адсорбция происходит не на всей поверхности, а лишь в отдельных ее точках (активных центрах); энергия адсорбции всех молекул одинакова.

В случае адсорбции газов на твердых адсорбентах адсорбционное равновесие по Ленгмюру можно представить следующей схемой:



В качестве активных центров на твердой поверхности могут выступать группы химически активных атомов, катионы, нескомпенсированные соответствующим числом анионов и обнаруживающие высокое сродство к электронам. В результате адсорбции образуется один слой (монослой) адсорбированных молекул, взаимодействием между молекулами в котором можно пренебречь. Мономолекулярная адсорбция происходит в результате физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах, а также в результате хемосорбции.

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, разработанная для адсорбции газов, редко оправдывается на практике. Тем не менее эта теория и методы определения адсорбции с ее помощью не потеряли

<sup>3</sup> Здесь и в дальнейшем принято, что выполняется условие (3), т. е. гиббсовская избыточная адсорбция одновременно характеризует и абсолютную адсорбцию.

актуальности. Теория и уравнение Ленгмюра на ее основе позволяют получать приближенные, но достаточные для некоторых практических и теоретических целей решения. Дальнейшее развитие теории путем уточнения или исключения ряда допущений способствовало ее совершенствованию. В случае адсорбции из растворов и газов теория Ленгмюра отражает особенности адсорбционных процессов.

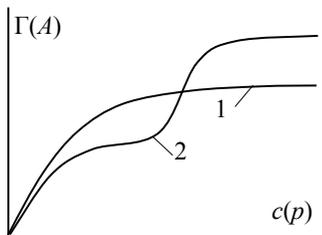


Рис. 2. Изотермы адсорбции:  
1 – мономолекулярной;  
2 – полимолекулярной

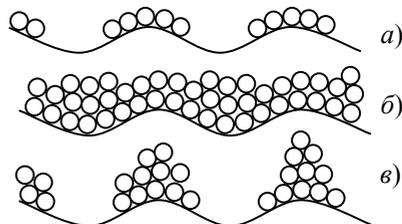


Рис. 3. Схема адсорбции:  
а) мономолекулярной; б) полимолекулярной;  
в) согласно теории БЭТ

Полимолекулярную адсорбцию характеризует изотерма, имеющая S-образную форму (рис. 2, кривая 2). Этот вид адсорбции связан с образованием на поверхности адсорбента нескольких, во всяком случае больше одного, слоев молекул адсорбата.

Полимолекулярная адсорбция может проявляться в двух случаях: первый из них (рис. 3б) соответствует потенциальной адсорбции, когда на поверхности адсорбента отсутствуют активные центры. Согласно этой теории, называемой по имени ее автора теорией Поляни, положение молекул адсорбата нелокализовано.

Вблизи поверхности адсорбента существует потенциальное адсорбционное силовое поле, которое убывает по мере увеличения расстояния от поверхности. Равновесное давление адсорбтива вдали от поверхности адсорбента  $p$  возрастает, и в области поверхностного слоя достигает значений давления насыщенного пара  $p_s$ , при этом адсорбат конденсируется. Обратимая изотермическая работа  $\varepsilon$  адсорбционных сил, называемая *адсорбционным потенциалом*, определяется следующим образом:

$$\varepsilon = RT \ln p_s / p. \quad (20)$$

Под воздействием адсорбционного потенциала создается возможность образования нескольких слоев молекул адсорбата. Наибольшее

притяжение и сжатие испытывает первый адсорбционный слой; газообразные продукты в нем конденсируются в жидкость. Притяжение последующих слоев снижается до тех пор, пока плотность вещества понизится до его плотности в окружающей среде.

Потенциальная теория адсорбции Поляни позволяет описать адсорбцию на пористых адсорбентах, к которым относится, в частности, активированный уголь. Она получила дальнейшее развитие в теории объемного заполнения пор. Теория Поляни, однако, исключает возможность пересчета адсорбции с одной температуры на другую и не позволяет аналитически выразить изотермы адсорбции, что снижает ее значимость. Эта теория не получила практического подтверждения и в тех случаях, когда первый слой адсорбата представлял конденсированную жидкость.

При наличии активных центров на поверхности (рис. 3,в) адсорбционные слои не будут сплошными. Теория этого вида адсорбции разработана Брунауэром, Эмметом и Теллером и по первым буквам их фамилий называется *теорией БЭТ*. Теория БЭТ учитывает наличие активных центров (в этом заключается ее общность с теорией Ленгмюра) и возможность образования нескольких слоев адсорбата (в этом ее общность с теорией Поляни).

Согласно теории БЭТ при температуре ниже критической каждая молекула, адсорбированная в первом слое, является активным центром для молекул, образующих второй слой адсорбата, и т. д., а дифференциальная теплота адсорбции  $q_a$  во всех слоях, кроме первого, равна теплоте конденсации  $\Delta H_K$ . В результате авторы получили следующее уравнение изотермы адсорбции:

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{A_\infty c} + \frac{k-1}{A_\infty c} \frac{p}{p_s}, \quad (21)$$

где  $k = \exp[(q_a - \Delta H_K)/RT]$ .

Уравнение (21) в координатах  $A - p/p_s$  соответствует S-образной кривой (рис. 4,а), а в координатах  $p/p_s - \frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)}$  — прямой линии (рис. 4,б). При  $0,05 < p/p_s < 0,30$  по наклону этой прямой можно графически определить предельную адсорбцию  $A_\infty$ . Теория БЭТ позволяет также определить площадь, занимаемую одной молекулой адсорбата.

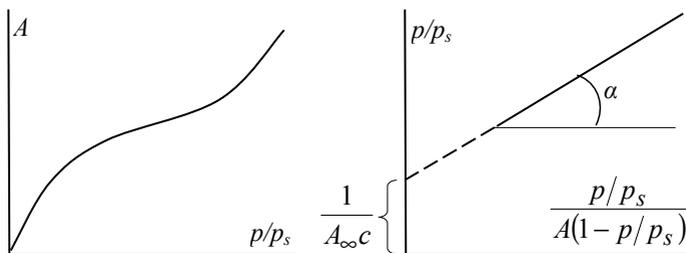


Рис. 4. Изотерма адсорбции по теории БЭТ в координатах уравнения (21),

$$\text{здесь } \operatorname{tg} \alpha = \frac{k-1}{A_{\infty} c}$$

Теория БЭТ применима главным образом в случае адсорбции газов и паров на твердых поверхностях и предусматривает образование на поверхности адсорбента своеобразных последовательных комплексов, т. е. активных центров с несколькими слоями молекул адсорбата. При этом процесс адсорбции идет последовательно с образованием одного, двух и последующих слоев молекул. При этом, по аналогии с теорией Ленгмюра, оценивается абсолютная адсорбция.

Теория БЭТ позволяет по изотерме адсорбции определить поверхность адсорбента. Дальнейшее развитие теории БЭТ сделало ее более универсальной и позволило снять некоторые ограничения (учитывать энергетическую неоднородность адсорбента, взаимодействие молекул адсорбата).

Уменьшение подвижности молекул адсорбата по сравнению с подвижностью молекул адсорбтива приводит к уменьшению энтропии. В условиях равновесия изменение энергии Гиббса связано с изменением энтропии следующим образом:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (22)$$

Когда  $\Delta G = 0$ , а  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta H < 0$ , т. е. адсорбция газов сопровождается выделением тепла.

Теплота физической адсорбции соизмерима с теплотой конденсации, а теплота хемосорбции значительно выше. Различают интегральную, дифференциальную и среднюю теплоты адсорбции.

*Интегральная теплота адсорбции*  $Q_a$  равна убыли энтальпии при изменении адсорбции от  $A_1$  до  $A_2$ :  $Q_a = -(\Delta H_2 - \Delta H_1)$  и измеряется в единицах теплоты, приходящейся на единицу площади поверхности или массы адсорбента (Дж/м<sup>2</sup> или Дж/кг).

Дифференциальная теплота  $q_a$  равна убыли энтальпии при изменении адсорбции  $A$  на  $dA$  и измеряется в единицах теплоты, приходящейся на единицу количества адсорбата (Дж/моль);  $q_a = (dH/dA)$ . Тогда

$$Q_a = \int_{A_1}^{A_2} q_a dA, \text{ или } g_a = dQ/dA. \quad (23)$$

Средняя теплота адсорбции  $Q_{a,cp}$ , Дж/моль, находится по формуле

$$Q_{cp} = [Q_a / (A_2 - A_1)] = \int_{A_1}^{A_2} q_a dA / (A_2 - A_1). \quad (23a)$$

Если дифференциальная теплота адсорбции показывает изменение интегральной теплоты в зависимости от изменения адсорбции, то средняя теплота характеризует отношение интегральной теплоты (а не ее изменение) к изменению адсорбции от  $A_1$  до  $A_2$ .

В начале процесса при формировании первого адсорбционного слоя дифференциальная теплота адсорбции достигает максимального значения. С ростом  $A$  интегральная теплота адсорбции увеличивается, а дифференциальная теплота адсорбции может уменьшаться, увеличиваться или оставаться неизменной в зависимости от природы адсорбата и адсорбента.

#### 1.4. Уравнения Генри, Фрейндлиха и Ленгмюра

Для описания процесса адсорбции, в частности мономолекулярной, помимо фундаментального уравнения адсорбции Гиббса применяют ряд других аналитических уравнений, которые называют по имени их авторов.

При незначительном заполнении адсорбента адсорбатом отношение концентрации веществ в адсорбционном слое и в объеме стремится к постоянному значению, равному  $k_T$ . Эту закономерность можно выразить аналитически следующим образом:

$$\Gamma(A) = k_T c. \quad (24)$$

Уравнение (24) характеризует изотерму адсорбции при малых концентрациях адсорбтива (рис. 5, участок I) и является аналитическим выражением закона Генри. Коэффициент  $k_T$  не зависит от концентрации и представляет собой константу распределения, характеризующую распределение вещества в адсорбционном слое по отношению к его содержанию в объемной фазе. Полученное на основе закона Генри урав-

нение (24) и соответствующая ему линейная зависимость адсорбции от концентрации на начальном участке изотермы адсорбции (участке I) соблюдается лишь приближенно, но это приближение бывает достаточным для практики.

В более общем виде зависимость адсорбции от концентрации адсорбтива можно определить при помощи уравнения Фрейндлиха

$$\Gamma(A) = Kc^{1/n} \quad (25)$$

где  $K$  и  $n$  – коэффициенты.

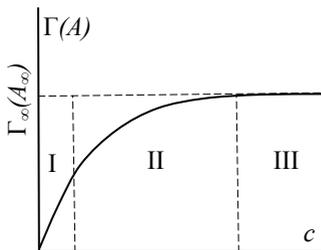


Рис. 5. Изотерма мономолекулярной адсорбции: I, II и III – характерные участки изотермы

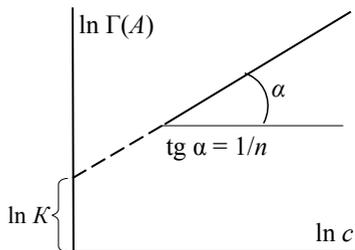


Рис. 6. Графическое определение коэффициентов  $K$  и  $n$  уравнения Фрейндлиха

Это уравнение было получено на основе результатов обработки опытных данных по адсорбции ПАВ. Коэффициент  $K$  численно равен величине адсорбции, когда концентрация адсорбтива, в данном случае ПАВ, равна единице ( $c = 1, K = \Gamma$ ). Коэффициент  $n$  характеризует отличие участка изотермы адсорбции (рис. 5, участок II) от прямой.

Коэффициенты уравнения Фрейндлиха нетрудно определить графически. Для этого прологарифмируем уравнение (25):

$$\ln \Gamma(A) = \ln K + (1/n) \ln c. \quad (26)$$

Зависимость между  $\ln \Gamma$  и  $\ln c$  (рис. 6) характеризуется прямой линией, тангенс угла наклона которой равен  $1/n$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает  $\ln K$ .

Изотерма адсорбции, которая соответствует аналитическому выражению уравнения Фрейндлиха (26), не определяет предельного значения адсорбции (рис. 5, участок III).

Подчеркнем еще раз, что закон Генри и уравнение Фрейндлиха характеризуют абсолютную адсорбцию ( $A$ ). Однако, учитывая, что значения абсолютной и избыточной адсорбции ( $\Gamma$ ) практически совпадают, различие между ними можно не принимать во внимание.

Аналитическое выражение адсорбции в зависимости от концентрации адсорбтива в виде изотермы адсорбции дано в теории Ленгмюра. В основу теории положены кинетические представления о процессе адсорбции, определяющие скорости адсорбции и десорбции в условиях равновесия.

Представим схематически единицу площади (например,  $1 \text{ м}^2$ ) адсорбционного слоя на границе раздела фаз. Если молекула адсорбата занимает в поверхностном слое площадь  $B_0$ , а число его молекул составляет  $n$ , то  $nB_0$  — это площадь, которая приходится на все молекулы в расчете на единицу площади адсорбционного слоя. Поверхность, свободная от молекул адсорбата, равна  $(1 - nB_0)$ ; свободная площадь определяет возможность протекания последующей адсорбции.

Скорость адсорбции  $v_a$ , т. е. скорость перехода молекул из объема в поверхностный слой (из адсорбтива в адсорбат), пропорциональна концентрации вещества в объеме  $c$  и свободной площади:

$$v_a = k_a c (1 - nB_0). \quad (27)$$

Динамический характер адсорбции предполагает возможность десорбции части вещества из адсорбционного слоя площадью  $nB_0$ . Скорость десорбции  $v_d$  пропорциональна этой площади и определяется по уравнению

$$v_d = k_d c n B_0. \quad (28)$$

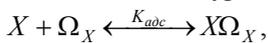
В уравнениях (27) и (28)  $k_a$  и  $k_d$  — константы скорости адсорбции и десорбции.

В условиях равновесия скорости прямого и обратного процесса равны. На этом основании из уравнений (27) и (28) следует

$$K_{adc} = \frac{k_a}{k_d} = \frac{nB_0}{c(1 - nB_0)}, \quad (29)$$

где  $K_{adc}$  — константа равновесия адсорбционного процесса.

Физический смысл  $K_{adc}$  можно уяснить, если процесс адсорбции описать формальным псевдохимическим уравнением



где  $X$  — молекула ПАВ в объеме фазы;  $\Omega_X$  — свободный участок поверхности;  $X\Omega_X$  — псевдокомплекс молекулы с соответствующим участком поверхности. Уравнение описывает динамическое равновесие, устанавливающееся между поверхностным слоем и объемом фазы в отношении растворенного ПАВ. Это равновесие характеризуется константой адсорбции

$$K_{adc} = \frac{[X\Omega_X]}{[X][\Omega X]}.$$

Константа равновесия  $K_{adc}$  связана со стандартным значением энергии Гиббса следующим образом:

$$\Delta G^0 = RT \ln K_{adc}; \quad \ln K_{adc} = \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R}.$$

Проведем вспомогательные преобразования уравнения (29) и выразим число молекул адсорбата:

$$\frac{1}{K_{adc}c} = \frac{1 - nB_0}{nB_0} = \frac{1}{nB_0} - 1; \quad \frac{1 + K_{adc}c}{K_{adc}c} = nB_0; \quad n = \frac{1}{B_0} \frac{K_{adc}c}{1 + K_{adc}c}. \quad (30)$$

В случае предельной адсорбции вся площадь границы раздела занята адсорбированными молекулами. По отношению к выбранной единице площади это можно выразить следующим образом:

$$n_\infty B_0 = 1, \quad (31)$$

где  $n_\infty$  — число молекул в насыщенном адсорбционном слое.

Ненасыщенный адсорбционный слой, в отличие от насыщенного, не полностью занят молекулами адсорбата. Степень насыщения  $\theta$  адсорбционного слоя можно представить в следующем виде:

$$\theta = n/n_\infty. \quad (32)$$

В процессе адсорбции степень насыщения изменяется в диапазоне  $0 < \theta < 1$ . Число молекул в ненасыщенном  $n$  и насыщенном  $n_\infty$  адсорбционных слоях можно выразить через адсорбцию  $\Gamma(A)$ :

$$n = \Gamma(A)N_A; \quad n_\infty = \Gamma_\infty(A_\infty)N_A, \quad (33)$$

где  $N_A$  — число Авогадро.

В уравнение (30) подставим значения  $n$ ,  $n_\infty$  и  $B_0$  согласно формулам (31) и (33) и тогда

$$n = n_\infty \frac{K_{adc}c}{1 + K_{adc}c}; \quad \Gamma(A)N_A = \Gamma_\infty(A_\infty)N_A \frac{K_{adc}c}{1 + K_{adc}c};$$

$$\Gamma(A) = \Gamma_\infty(A_\infty) \frac{K_{adc}c}{1 + K_{adc}c}. \quad (34)$$

Это и есть *уравнение Ленгмюра*. Входящая в него величина  $K_{adc}$  в соответствии с условием (29) является константой адсорбционного равновесия.

Заметим, что в соответствии с равенством (33) определялось абсолютное число молекул в адсорбционном слое, а следовательно, и абсо-

лутная адсорбция; но, как уже отмечалось, большой избыток молекул в поверхностном слое по сравнению с их содержанием в объеме позволяет воспользоваться соотношением (3). Поэтому в формулах (33) и (34) адсорбция обозначена как  $\Gamma(A)$ .

Проведем анализ уравнения Ленгмюра (34) и сопоставим его с уравнениями Генри (24) и Фрейндлиха (25). В начале процесса адсорбции, когда  $c \rightarrow 0$  и  $1 \gg K_{адс}c$ , в соответствии с уравнением (34)  $\Gamma(A) = \Gamma_{\infty}(A_{\infty})K_{адс}c$ . Произведение  $\Gamma_{\infty}(A_{\infty})K_{адс}$  – величина постоянная, что соответствует коэффициенту  $k_T$  закона Генри, т. е. участку I изотермы адсорбции (рис. 5). Уравнение Фрейндлиха справедливо лишь для средней части изотермы адсорбции (участок II). При  $c \rightarrow \infty$ ,  $K_{адс}c \gg 1$  из уравнения (34) следует, что  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$  и это соответствует участку III изотермы адсорбции. Таким образом, уравнение Ленгмюра определяет все участки изотермы мономолекулярной адсорбции, в том числе и предельную адсорбцию.

Фактически механизм адсорбции является более сложным, чем он представлен на рис. 3. Это подтверждают большие отклонения экспериментальных данных от теоретических расчетов. Поверхность твердых адсорбентов, как правило, геометрически, энергетически и химически неоднородна; адсорбтив может иметь сложный состав, а скорость адсорбции в различных точках поверхности неодинакова.

Адсорбция относится к одному из важнейших и широко распространенных поверхностных явлений. На основе адсорбции осуществляются многочисленные способы очистки газов и жидкостей от вредных примесей, удаление влаги, разделение смесей веществ и выделение из сложных смесей определенных компонентов, а также многие другие технологические процессы.

## 2. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ «ЖИДКОСТЬ – ГАЗ»

На границе раздела «жидкость – газ» («вода – воздух») могут самопроизвольно адсорбироваться молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Они формируют пограничные адсорбционные слои, которые способны радикально изменять свойства поверхности раздела фаз и дисперсных систем.

Поверхность жидкости однородна, молекулы в поверхностном слое подвижны, а поверхностное натяжение, вызванное нескомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия на границе жидкости с газовой средой, одинаково по всей площади раздела фаз.

Адсорбция приводит к изменению поверхностного натяжения. Эти изменения зависят от концентрации адсорбтива и графически выражаются при помощи изотерм поверхностного натяжения и адсорбции (рис. 7). По мере роста концентрации растворенного вещества (адсорбтива) поверхностное натяжение может снижаться или увеличиваться (рис. 7,а). Вещества, снижающие в результате адсорбции поверхностное натяжение жидкости, называются *поверхностно-активными*, а вещества, поверхностное натяжение растворов которых по отношению к растворителю увеличивается, – *поверхностно-инактивными*.

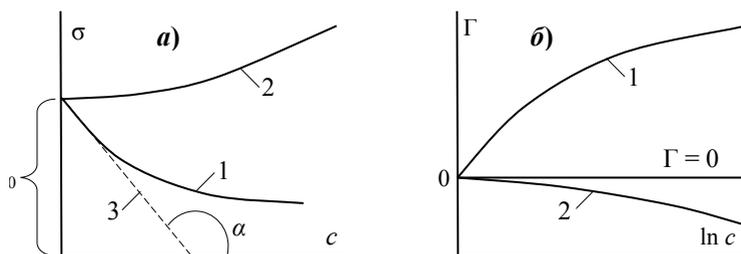


Рис. 7. Изотермы поверхностного натяжения (а) и адсорбции (б): 1 – для поверхностно-активных веществ; 2 – для поверхностно-инактивных веществ; 3 – касательная для определения поверхностной активности;  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение чистого растворителя

Поверхностное натяжение может снижаться в результате увеличения в поверхностном слое межмолекулярного расстояния вследствие теплового движения и взаимного обмена молекул, расположенных на поверхности и в объеме, т. е. в результате своеобразного разрыхления поверхностного слоя. Снижение поверхностного натяжения происхо-

дит и при замене поверхностных молекул менее полярными молекулами в соответствии с правилом уравнивания полярности. Так, дипольный момент молекул воды составляет  $1,84D$ , а этилового спирта  $1,70D$ , поэтому в водно-спиртовом растворе молекулы спирта, как более полярные, стремятся к поверхностному слою воды, которая контактирует с неполярной газовой средой.

Способность вещества при адсорбции на границе раздела фаз снижать поверхностное натяжение в зависимости от его концентрации в объеме называют поверхностной активностью. Она определяется знаком и значением отношения  $d\sigma/dc$ , которое входит в фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса (18). Значение этой производной непостоянно и зависит от концентрации растворенного вещества.

Исключить влияние концентрации можно, если использовать предельное значение производной в одинаковых условиях, в частности, когда  $c \rightarrow 0$ . Тогда уравнение (18) можно записать так:

$$g = -(d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0} = RT(\Gamma/c)_{c \rightarrow 0}, \quad (35)$$

где  $g$  — величина *поверхностной активности вещества*.

Размерность поверхностной активности определяется размерностью поверхностного натяжения (Дж/м<sup>2</sup> или Н/м) и концентрации (моль/м<sup>3</sup>), т. е. она может выражаться в Дж×м/моль или Н×м<sup>2</sup>/моль. Значение поверхностной активности графически может быть определено как тангенс угла наклона касательной (прямая 3 на рис. 7,а) к изотерме поверхностного натяжения (кривая 1) в точке, которая соответствует поверхностному натяжению чистого растворителя, т. е.  $g = \operatorname{tg} \alpha$ .

Знак поверхностной активности и характеризует адсорбцию различных веществ. В случае адсорбции ПАВ поверхностная активность  $g > 0$ , и согласно условию (35) производная  $d\sigma/dc < 0$ .

На основании уравнения (18) гиббсовская адсорбция для ПАВ равна  $\Gamma > 0$ , а изотерма адсорбции (рис. 7,б) графически аппроксимируется кривой 1. Адсорбция ПАВ на границе раздела «раствор вещества — газ» («водный раствор вещества — воздух») заключается в самопроизвольном переходе значительной части растворенного вещества на межфазовую поверхность, то есть протекает процесс, в котором интенсивная величина, т. е. концентрация, не выравнивается, а становится различной. В результате адсорбции концентрация вещества в адсорбционном слое  $c^b$  поверхности жидкости превышает его концентрацию в объеме  $c$ .

В случае адсорбции поверхностно-инактивных веществ производная  $d\sigma/dc > 0$ , и с увеличением концентрации этих веществ поверхностное натяжение возрастает (рис. 7,а, кривая 2). В соответствии с уравнением (18)  $\Gamma < 0$ . Отрицательное значение гиббсовской адсорбции для поверхностно-инактивных веществ означает, что растворенного вещества в объеме находится больше, чем в адсорбционном поверхностном слое. Этот процесс можно рассматривать как десорбцию вещества из поверхностного слоя в объем. Изотерма адсорбции в этом случае проходит ниже оси абсцисс (рис. 7,б, кривая 2).

К поверхностно-инактивным веществам относятся некоторые водные растворы электролитов (кислот, щелочей и солей), способные диссоциировать на ионы и чьи молекулы по сравнению с молекулами воды более полярны. Увеличение поверхностного натяжения и, соответственно, снижение адсорбции растворов поверхностно-инактивных веществ происходит менее резко, чем изменение этих же параметров для растворов ПАВ (сравним кривые 1 и 2 на рис. 7). При отрицательной адсорбции концентрация веществ в поверхностном слое будет меньше, чем в объеме, поэтому поверхностное натяжение разбавленных растворов инактивных веществ незначительно отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя.

## 2.1. Адсорбция ПАВ

Молекулы ПАВ имеют асимметричное, или дифильное, строение. Рассмотрим строение молекулы ПАВ на примере валериановой кислоты (рис. 8,а). Длинная часть молекулы представляет собой углеводородный радикал. Этот радикал неполярен и гидрофобен, он не обладает сродством к воде. Другая часть молекулы ПАВ, обычно меньшая, содержит гидрофильную полярную группу, которая обладает сродством к воде. В случае валериановой кислоты это карбоксильная группа  $-\text{COOH}$ . Схематически молекулу ПАВ изображают в виде кружка (гидрофильная полярная группа) и черточки (гидрофобная неполярная группа). Кроме карбоксильной группы гидрофильную часть молекул ПАВ могут составлять другие группы, обладающие значительным дипольным моментом и сродством к воде. К числу таких групп относятся  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CNS}$ ,  $-\text{SO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}$  и др.

Натриевая соль стеариновой кислоты, которая входит в состав мыла, также является ПАВ. Но, в отличие от валериановой кислоты, которая практически не диссоциирует в воде и не образует ионы, стеарат натрия диссоциирует в водном растворе, образуя поверхностно-активный анион:



причем анион  $C_{17}H_{35}COO^{-}$  имеет длинный углеводородный радикал. Если гидрофобная часть молекулы ПАВ длинная, то ее изображают ломаной линией, как это показано в нижней части рис. 8а.

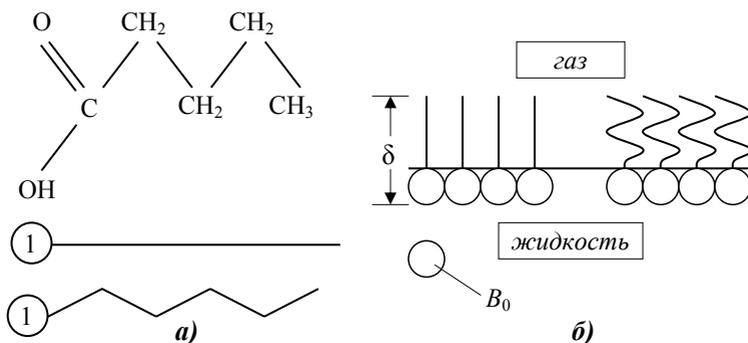


Рис. 8. Строение молекулы валериановой кислоты (а) и адсорбционный слой ПАВ на границе раздела «жидкость – газ» (б)

Вследствие дифильного строения молекулы ПАВ адсорбируются на границе раздела фаз «вода – воздух», ориентируясь при этом определенным образом. Гидрофильная часть молекул, обладающая сродством к полярным молекулам воды, взаимодействует с водой, а неполярная гидрофобная часть выталкивается в неполярную фазу (воздух).

При определенной концентрации раствора валериановой кислоты достигается предельная адсорбция и на поверхности воды образуется монослой, т. е. один ряд адсорбированных молекул (рис. 8,б).

В результате адсорбции ПАВ снижается поверхностное натяжение. Так, поверхностное натяжение воды при температуре 293 К составляет 72,75 мДж/м<sup>2</sup>, а для 0,24%-го раствора валериановой кислоты оно составляет 42,1 мДж/м<sup>2</sup>; поверхностное натяжение 5×10<sup>-3</sup> моль/л водного раствора стеарата натрия равно примерно 30 мДж/м<sup>2</sup>.

Поверхностное натяжение сырого молока колеблется в пределах 45–60 мДж/м<sup>2</sup>, то есть оно ниже, чем у воды. Причиной снижения по-

верхностного натяжения являются фосфолипиды – ПАВ, содержащие несколько функциональных гидрофильных групп. В состав молока входят также жирные карбоновые кислоты и другие вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами. Эфиры сахарозы, образующиеся в процессе производства сахара, применяют в различных отраслях пищевой промышленности; 0,1%-ный раствор эфиров сахарозы снижает поверхностное натяжение воды до 30 мДж/м<sup>2</sup>.

## 2.2. Зависимость адсорбции от концентрации адсорбтива

Снижение поверхностного натяжения в результате адсорбции ПАВ можно определить на основании экспериментальных измерений. Так, лимонная кислота, которая используется для пищевых целей, является ПАВ и снижает поверхностное натяжение воды (при 293 К) в зависимости от концентрации следующим образом:

Концентрация лимонной кислоты, %	0	10	20	40
Поверхностное натяжение, мДж/м <sup>2</sup>	72,8	69,6	68,5	65,5

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ в растворе характеризует рис. 9. Поверхностное натяжение с увеличением концентрации ПАВ снижается со значения  $\sigma_0$ , характерного для воды в отсутствие ПАВ ( $c = 0$ ), до значения  $\sigma$  при концентрации ПАВ, равной  $c'$ .

Снижение поверхностного натяжения  $\Delta\sigma$  в результате адсорбции ПАВ на границе раздела «жидкость – газ» можно определить при помощи уравнения Шишковского

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc), \quad (36)$$

где  $a$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты.

Это уравнение получено в результате обработки экспериментальных данных. Оно является аналитическим выражением изотермы поверхностного натяжения. Коэффициент  $a$  не изменяется в гомологическом ряду неполярного радикала молекул ПАВ. Коэффициент  $b$  определяют экспериментально и его значение зависит от свойств жидкости и ПАВ. Если известны коэффициенты  $a$  и  $b$ , а также поверхностное натяжение растворителя  $\sigma_0$ , то, используя уравнение (36), несложно вычислить поверхностное натяжение раствора ПАВ с концентрацией  $c$ .

Теория Ленгмюра и уравнение (34), определяющее изотерму адсорбции, применимы для адсорбции из растворов, в том числе и для адсорбции ПАВ.

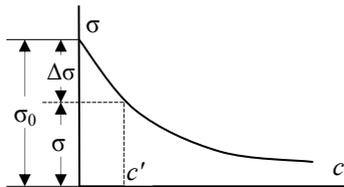


Рис. 9. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации адсорбтива

Используя уравнение Ленгмюра и уравнение Гиббса (18), можно пояснить значение коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении Шишковского (36). Для этого, принимая во внимание условие (3), приравняем правые части уравнений (18) и (34):

$$-\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \Gamma_{\infty} \frac{K_{ad}c}{1 + K_{ad}c}. \quad (37)$$

Разделим переменные:

$$-d\sigma = \Gamma_{\infty} RT \frac{K_{ad}dc}{1 + K_{ad}c}. \quad (38)$$

Проинтегрируем правые и левые части равенства (38) при  $T = const$ :

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -\Gamma_{\infty} RT \int_0^c \frac{K_{ad}dc}{1 + K_{ad}c} = -\Gamma_{\infty} RT \int_0^c d \ln(1 + K_{ad}c). \quad (39)$$

Учитывая, что  $d(1 + K_{ad}c) = d(K_{ad}c)$ , после интегрирования уравнения (39) получим

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\infty} RT(1 + K_{ad}c). \quad (40)$$

Обозначим через  $a$  произведение  $\Gamma_{\infty} RT$ , тогда

$$\Gamma_{\infty} = a/RT. \quad (41)$$

Подставив равенство (41) в формулу (40), получим уравнение Шишковского, соответствующее формуле (36).

Коэффициенты  $a$  и  $b$  этого уравнения, которые ранее рассматривались как эмпирические, теперь приобретают определенный физический смысл. В соответствии с равенством (41) коэффициент  $a$  определяет предельную адсорбцию, а коэффициент  $b$ , согласно уравнению (29), – равновесный характер адсорбции и является константой равновесия.

Кроме уравнения (36), снижение поверхностного натяжения в результате адсорбции можно определить при помощи уравнения Фрумкина

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\infty} RT \ln(1 + \Gamma/\Gamma_{\infty}). \quad (42)$$

Если уравнение Шишковского (36) связывает поверхностное натяжение с концентрацией адсорбтива, а уравнение Ленгмюра (34) – адсорбцию с концентрацией, то уравнение Фрумкина определяет изменение поверхностного натяжения в зависимости от адсорбции. Фундаментальное уравнение Гиббса (18) связывает все параметры, которые характеризуют адсорбцию ( $\sigma$ ,  $c$  и  $\Gamma$ ).

### 2.3. Предельная адсорбция

Величину  $\Gamma_{\infty}$  (рис. 5), которая согласно условию (3) равна  $A_{\infty}$ , входящую в уравнение Ленгмюра (34), называют предельной адсорбцией. Увеличение концентрации ПАВ приводит к росту адсорбции, но после достижения определенной концентрации ПАВ адсорбция перестанет возрастать и будет оставаться постоянной, так как поверхностный слой целиком заполнен. Это есть предельная адсорбция – адсорбция в момент образования монослоя адсорбата, состоящего из молекул ПАВ.

По значению предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  можно определить параметры адсорбционного слоя:  $B_0$  – площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ, и  $\delta$  – толщину адсорбционного слоя (рис. 8, б).

Если обозначить число молекул насыщенного адсорбционного слоя площадью  $1 \text{ м}^2$  через  $n_{\infty}$ , то площадь, занимаемая одной молекулой, будет определяться по формуле

$$B_0 = 1/n_{\infty} = 1/(\Gamma_{\infty} N_A), \quad (43)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

Зная плотность растворенного вещества  $\rho$  и его молекулярную массу  $M$ , можно рассчитать толщину предельного адсорбционного слоя, которая будет соответствовать длине молекул (вследствие вертикальной ориентации молекул в мономолекулярном слое). Произведение  $\Gamma_{\infty} M$  эквивалентно массе адсорбата на  $1 \text{ м}^2$ :  $\text{моль}/\text{м}^2 \times \text{кг}/\text{моль} = \text{кг}/\text{м}^2$ . Эту же массу можно выразить через произведение  $\delta \rho$  ( $\text{м} \times \text{кг}/\text{м}^3 = \text{кг}/\text{м}^2$ )

$$\Gamma_{\infty} M = \delta \rho; \quad \delta = \Gamma_{\infty} M / \rho. \quad (44)$$

Таким образом, предельная адсорбция позволяет определить размеры молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Предельная адсорбция определяет площадь, занимаемую гидрофильной частью молекул ПАВ, которая не зависит от длины углеводородного радикала, т. е. гидрофобной части молекулы.

Так, например, гидрофильная часть алифатических спиртов определяется гидроксильной группой ОН, и их предельная адсорбция (выраженная в молях на м<sup>2</sup>) будет одинакова. В соответствии с уравнением (43) площадь в адсорбционном слое одной молекулы всех спиртов будет также одинакова и равна 0,25 нм<sup>2</sup>, или 0,25×10<sup>-18</sup> м<sup>2</sup>. Для всех жирных кислот (например, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, капроновой, гептановой), несмотря на различие углеводородной части, площадь поперечного сечения молекул в адсорбционном насыщенном слое составляет 0,20 нм<sup>2</sup>, или 0,20×10<sup>-18</sup> м<sup>2</sup>.

По значению предельной адсорбции с помощью уравнений (43) и (44) в 1919 году коллоидно-химическими методами впервые удалось определить размеры молекул. По мере развития науки размеры молекул стали определять другими методами, результаты которых подтвердили достоверность полученных ранее данных.

Предельную адсорбцию  $\Gamma_{\infty}$ , являющуюся важнейшей характеристикой мономолекулярной адсорбции, можно определить графическим путем. Для этой цели уравнение (34) представляют в следующем виде:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1 + K_{адс}c}{\Gamma_{\infty}K_{адс}c}; \quad \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K_{адс}c} + \frac{K_{адс}c}{\Gamma_{\infty}K_{адс}c} \quad (45)$$

или

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K_{адс}} + \frac{c}{\Gamma_{\infty}}. \quad (46)$$

В координатах «1/Γ – 1/c» уравнение (46) описывается прямой (рис. 10, линия 1). Тангенс угла наклона этой прямой есть величина, обратная предельной адсорбции, т. е.  $\text{tg}\alpha = 1/\Gamma_{\infty}K_{адс}$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, характеризует величину  $1/\Gamma_{\infty}$ , первое слагаемое правой части уравнения (46), т. е. величину, обратную предельной адсорбции, что позволяет найти предельную адсорбцию  $\Gamma_{\infty}$ . По тангенсу угла наклона прямой можно определить значение  $\Gamma_{\infty}K_{адс}$ , а по ранее известной  $1/\Gamma_{\infty}$  – численное значение константы  $K_{адс}$ . Так, рассчитанные по описанному выше методу значения предельной адсорбции для гексилового  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$  и гептилового  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$  спиртов совпадают и равны  $1 \times 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>.

Таким образом, по изотерме адсорбции  $\Gamma = f(c)$  можно определить не только значение предельной адсорбции, но и константу  $K_{адс}$  уравнения Ленгмюра [уравнение (34)].

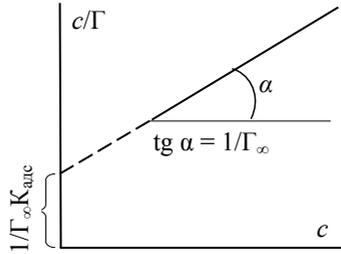


Рис. 10. Графическое определение  $\Gamma_{\infty}$  [к уравнению (46)]

В соответствии с уравнением (29)  $K_{адс}$  характеризует константу равновесия процессов адсорбции и десорбции, когда адсорбция не достигла предельного значения, а снижение поверхностного натяжения определяется поверхностной активностью  $g$  [см. формулу (35) и рис. 7].

Иными словами, константа равновесия адсорбционного процесса связана с поверхностной активностью  $g$ .

На рис. 11,а изображены изотермы адсорбции, а на рис. 11,б показано снижение поверхностного натяжения по мере увеличения концентрации пропилового  $C_3H_7OH$  (кривая 1), бутилового  $C_4H_9OH$  (кривая 2) и пентилового  $C_5H_{11}OH$  (кривая 3) спиртов. Поверхностная активность  $g$  в соответствии с формулой (35) есть производная функции  $d\sigma/dc$  при  $c \rightarrow 0$  и определяется тангенсом угла наклона в начале кривых 1, 2 и 3. Поверхностная активность различных спиртов неодинакова; из рис. 11,б следует, что

$$-tg\alpha_3 > -tg\alpha_2 > -tg\alpha_1; \quad (d\sigma/dc)_3 > (d\sigma/dc)_2 > (d\sigma/dc)_1; \quad g_3 > g_2 > g_1. \quad (47)$$

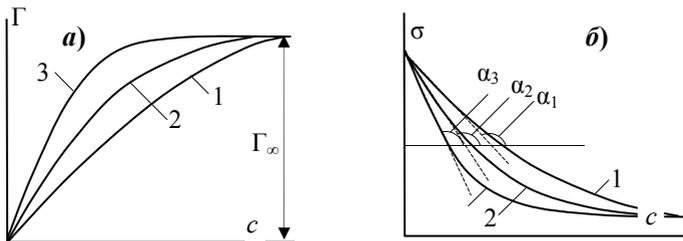


Рис. 11. Изотермы адсорбции (а) и поверхностного натяжения (б) спиртов: 1 — пропилового; 2 — бутилового; 3 — пентилового

Условие (47) означает, что с увеличением длины углеводородного радикала, характеризующего гидрофобную часть молекулы ПАВ, по-

верхностная активность увеличивается. Чем больше величина поверхностной активности, тем круче изотерма адсорбции (сравним кривые 1 и 3 на рис. 10, *a*) и быстрее достигается предельная адсорбция.

Поверхностная активность зависит от длины углеводородного радикала, и согласно эмпирическому *правилу Траубе–Дюкло* при удлинении углеводородного радикала на одно звено (группу)  $\text{CH}_2$  поверхностная активность увеличивается примерно в 3–3,5 раза. Это правило соблюдается для водных растворов некоторых ПАВ при небольшой длине углеводородного радикала и комнатной температуре.

Константа  $K_{\text{адс}}$ , входящая в уравнение (34), увеличивается (как и поверхностная активность) примерно в 3–3,5 раза при удлинении на одну группу  $\text{CH}_2$  углеводородной части молекул ПАВ данного гомологического ряда. Константа  $K_{\text{адс}}$  для гексилового спирта  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$  равна  $1,1 \times 10^{-3}$ , а для гептилового  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$  –  $3,3 \times 10^{-3}$ , т. е. увеличивается в три раза при удлинении углеводородной цепи на одну группу  $\text{CH}_2$ , в данном случае соблюдается правило Дюкло–Траубе.

### 3. АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Характерной особенностью твердых поверхностей является их пористость. Природа поверхности адсорбента, размеры и форма его пор влияют на адсорбцию, изменяют ее количественные и качественные характеристики, т. е. механизм адсорбции.

Несмотря на разнообразие адсорбционных процессов, они всегда связаны с особой структурой твердой поверхности и, в частности, с пористостью адсорбента.

#### 3.1. Особенности адсорбции на поверхности твердых тел

Твердые поверхности в качестве адсорбентов используются для адсорбции газов или жидкостей, а адсорбционные процессы при этом протекают на границе раздела твердое тело – газ (Т–Г) и твердое тело – жидкость (Т–Ж).

В отличие от поверхности жидкости поверхность твердых тел геометрически и энергетически неоднородна, т. к. твердые адсорбенты могут иметь поры. Одной из основных характеристик подобных адсорбентов является пористость  $\Pi$ , она равна отношению суммарного объема пор  $V_{\text{п}}$  к общему объему адсорбента  $V_{\text{об}}$ , т. е.  $\Pi = V_{\text{п}}/V_{\text{об}}$ . В зависимости от пористости твердые адсорбенты делятся на две группы: *непористые* и *пористые*.

Поверхность раздела фаз у непористых адсорбентов соответствует контуру твердого тела. У пористых адсорбентов эта поверхность значительно больше за счет наличия пор. Часто пористые адсорбенты применяют в виде порошков. Адсорбция на порошкообразных адсорбентах определяется их удельной поверхностью, которая рассчитывается по формуле

$$B_{\text{уд}} = B/m, \text{ м}^2/\text{кг}, \quad (48)$$

где  $m$  – масса дисперсной среды. Удельная поверхность пористых порошкообразных адсорбентов значительно превышает удельную поверхность непористых адсорбентов и в большей степени зависит от пористости пор, чем от поверхности, определяющей контур частиц.

Например, адсорбируемая на твердой поверхности молекула азота занимает площадь  $0,162 \text{ нм}^2$ . Для адсорбции 55 мл азота при нормальных условиях в виде мономолекулярного слоя площадь поверхности

твердого непористого тела должна составлять 239 м<sup>2</sup>. Для адсорбции этого же количества азота потребуется всего 0,5 г активированного угля, являющегося пористым порошкообразным адсорбентом.

Характеристика непористых и пористых порошкообразных адсорбентов приведена в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Характеристика адсорбентов

Адсорбенты	Диаметр пор <sup>4</sup> , нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг
Непористые	— — —	1–500
Макропористые	> 4,0	(0,5–2,0)10 <sup>3</sup>
Мезопористые	1,2–4,0	< 4 10 <sup>5</sup>
Микропористые	< 1,2	(> 4 10 <sup>5</sup> ) <sup>5</sup>

Пористые адсорбенты могут иметь поры различного размера (рис. 12). В зависимости от размера пор адсорбенты делятся на *микропористые*, *мезопористые* или *переходнопористые*, а также на *макропористые*. Диаметр микропор соизмерим с размерами молекул.

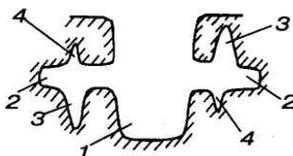


Рис. 12. Структура пористой поверхности:  
1 – макропоры; 2 – мезопоры; 3, 4 – микропоры

Пористость не только резко повышает удельную поверхность адсорбента, но и влияет на механизм адсорбции.

Адсорбция на микропористых адсорбентах заключается в объемном заполнении пространства пор, а адсорбция на мезопористых адсорбентах – в капиллярной конденсации паров адсорбата. Адсорбционная емкость микропор определяется не только их удельной поверхностью, но и объемом самих микропор.

Значительную часть дисперсных систем и их продуктов можно отнести к непористым адсорбентам. К ним, в частности, относятся цемент, бетон и изделия из них. Удельная поверхность сахара-песка и сахарной пудры не превышает 500 м<sup>2</sup>/кг; согласно классификации,

<sup>4</sup> Размер пор приведен по классификации М.М. Дубинина.

<sup>5</sup> Объем микропор обычно составляет не более 0,5×10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>/кг (0,5 см<sup>3</sup>/г).

приведенной в табл. 3.1, их можно отнести к непористым адсорбентам. Крупы, например рис, пшено, гречка, некоторые сорта растворимого кофе и другие сыпучие пищевые массы также относятся к непористым адсорбентам.

Часть непорошкообразных и порошкообразных дисперсных систем являются макропористыми адсорбентами. К ним относятся ткани, асбест, древесина и некоторые пищевые массы: хлеб, сухари, макароны, пастила, зефир и др. Мука является макропористым порошкообразным адсорбентом. Так, удельная поверхность различных сортов пшеничной муки лежит в пределах  $(0,06-0,27) \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

В промышленности применяют микро- и мезопористые адсорбенты на основе минеральных веществ и угольных материалов.

Минеральные мезопористые адсорбенты используют для осветления и стабилизации полупродуктов фруктово-ягодных соков, растительных масел, питьевой и технической воды, в качестве осушителей продуктов и для других целей. К минеральным относятся глинистые адсорбенты – бентониты различного класса с разбухающими кристаллическими решетками: монтмориллонит, каолин, палыгорскит, гидрослюда и др. Если бентонитовые глины подвергнуть активации, то их адсорбционная способность увеличивается. Удельная поверхность и размеры пор глин соответствуют поверхности мезопор. Так, например, некоторые глинистые адсорбенты, применяемые в промышленности, имеют удельную поверхность  $(1,5-4,0) \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Кремнеземистые породы природных глин (диатомиты, опоки и трепелы), принадлежащие к группе алюмосиликатов ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ) щелочных и щелочноземельных металлов, также относятся к мезопористым адсорбентам. Обычно их используют в виде суспензий, нанесенных на фильтрующую основу, обычно ткань. Фильтрующие адсорбенты подобного типа применяют для очистки растворов и сиропов от взвесей, коллоидных и желеобразных веществ в сахарной, пивоваренной промышленности и при производстве соков, для обесцвечивания сахарных и глюкозных сиропов. При помощи глин в процессе рафинации жиров осуществляется их очистка от свободных жирных кислот и красящих веществ.

К микропористым минеральным порошкообразным адсорбентам относятся цеолиты, которые представляют собой щелочные (Na, K) и щелочноземельные (Ca, Mg) алюмосиликаты и характеризуются об-

шей формулой  $Me_nAl_xSi_yH_2O_z$ , где  $Me$  – ион металла. Цеолиты могут быть природные и синтетические. Наибольшее значение цеолиты приобретают в процессе осушки газов и воздуха, а также при очистке различных жидких продуктов.

Угольные микропористые адсорбенты получают высокотемпературной обработкой без доступа воздуха различных ископаемых углей, древесины, торфа и других веществ, богатых углеродом. После дополнительной обработки паром или инертными газами для очистки пор и введения добавок, способствующих адсорбции, получают активированные угли. За счет пористости активированного угля его удельная поверхность увеличивается на три порядка и превышает  $4 \times 10^5$  м<sup>2</sup>/кг, а объем его пор –  $0,5 \times 10^{-2}$  м<sup>3</sup>/кг (0,5 см<sup>3</sup>/г). Активированный уголь, используемый в медицинских целях, выпускается в виде таблеток массой 0,25 г. В одной такой таблетке реализуется поверхность около 100 м<sup>2</sup>. Угольные адсорбенты широко используются в различных отраслях промышленности. Существуют более 1000 различных марок адсорбентов на основе активированных углей, свыше 200 из них применяются в пищевой промышленности.

### 3.2. Адсорбция газов

Адсорбция газов на микро- и мезопористых адсорбентах существенным образом отличается от их адсорбции на непористых и макропористых адсорбентах.

Для непористых и макропористых адсорбентов типична мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция (рис. 3). Различие между этими адсорбентами обусловлено лишь величиной удельной поверхности.

Причины и различные теории адсорбции, рассмотренные в главе 2, характерны для адсорбции газов на непористых и макропористых адсорбентах.

В случае адсорбции газов уравнение Гиббса (18) приобретает следующий вид:

$$\Gamma = -(p/RT)(d\sigma/dp), \quad (49)$$

где  $p$  – равновесное парциальное давление адсорбтива в газовой среде.

Уравнение (49) характеризует мономолекулярную и полимолекулярную адсорбцию газов на твердых поверхностях, которая происходит в результате физической адсорбции и хемосорбции.

Для мономолекулярной адсорбции при соблюдении условия (3) справедливо уравнение Ленгмюра (34), которое можно представить в виде

$$\Gamma(A) = \Gamma_{\infty}(A_{\infty}) \frac{K_{адс} P}{1 + K_{адс} P}, \quad (50)$$

где  $\Gamma(A)$  и  $\Gamma_{\infty}(A)_{\infty}$  – гиббсовская текущая и предельная адсорбция газов соответственно.

Физический смысл предельной адсорбции тот же, что и в случае адсорбции на границе «жидкость – газ».

Для адсорбции газов также справедливо полуэмпирическое уравнение Фрейндлиха [см. уравнения (25) и (26)]:

$$\Gamma(A) = k p^{1/n}; \quad \ln \Gamma(A) = \ln k + (1/n) \ln p. \quad (51)$$

При адсорбции азота слюдой при 90 К, когда адсорбция равна  $10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг, коэффициенты уравнения (51)  $k = 8,4$ ;  $n = 0,414$ .

Для небольших концентраций или парциальных давлений существует линейная зависимость между адсорбцией и давлением и удовлетворительно соблюдаются закон Генри и уравнение (24):

$$\Gamma = k_{\Gamma} p. \quad (52)$$

Подчеркнем еще раз, что уравнение Гиббса (18) характерно для избыточной адсорбции, а уравнения (50)–(52) – для абсолютной и избыточной адсорбции в том случае, когда концентрация адсорбтива в объеме пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией адсорбата в адсорбционном слое, т. е. выполняется условие (3).

Уравнения (50)–(52) справедливы для адсорбции на непористых и пористых адсорбентах. Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса в форме (49), однако, не может быть использовано практически в связи со сложностью определения как величины  $d\sigma/dp$ , так и самого поверхностного натяжения твердых тел.

В микро- и мезопорах процесс адсорбции существенным образом отличается от адсорбции на непористых и макропористых адсорбентах. Для микропористых адсорбентов это отличие заключается в объемном заполнении микропор (рис. 13,а). Размеры микропор небольшие, но их очень много, поэтому микропоры обладают относительно большим объемом и удельной поверхностью (табл. 3.1).

Во всем объеме микропор действует поле адсорбционных сил, которое и определяет особенности адсорбции. Теорию объемного заполнения микропор, являющуюся дальнейшим развитием потенциальной

теории Поляни (см. п. 3), разработал М.М. Дубинин. Согласно развиваемым им представлениям, адсорбция в этом случае определяется уже не поверхностью микропор, а их объемом  $V$ . Предельная адсорбция  $\Gamma_{\infty}(A)_{\infty}$  будет определяться предельным объемом адсорбционного пространства  $V_{\infty}$ , а адсорбция прямо пропорциональна объему пор.

Поры полидисперсны, поэтому их адсорбционный объем неодинаков. Заполнение адсорбатом объема микропор и адсорбция в них подчиняются одной и той же закономерности:

$$V = V_{\infty} \exp\left[-(\varepsilon/E)^n\right]; \quad (53)$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \exp\left[-(\varepsilon/E)^n\right], \quad (54)$$

где  $V$ ,  $V_{\infty}$  – заполненный адсорбатом и предельный объем адсорбционного пространства;  $n$  – параметр, не зависящий от температуры и характеризующий энергию адсорбции  $E$ ;  $\varepsilon$  – адсорбционный потенциал.

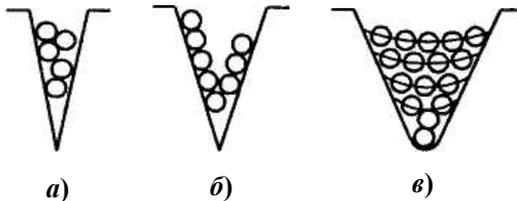


Рис. 13. Объемное заполнение микропор (а) и стадии капиллярной конденсации (б, в)

Микропоры заполняются не целиком. Отношение между объемом, занимаемым адсорбатом  $V$ , и объемом микропор  $V_{\infty}$  характеризует степень заполнения микропор:

$$a = V/V_{\infty}. \quad (55)$$

Уравнение (54) можно представить в логарифмическом виде:

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_{\infty} - (\varepsilon/E)^n. \quad (56)$$

Таким образом, адсорбция в условиях объемного заполнения микропор отличается от адсорбции на плоских поверхностях, а условия адсорбции характеризуются уравнениями (54) и (56).

Адсорбционный потенциал  $\varepsilon$ , или дифференциальная работа адсорбции в соответствии с теорией Поляни, аппроксимируется при помощи уравнения (20). Используя это уравнение, преобразуем формулу (56)

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_{\infty} - \Pi \ln(p_u/p)^n, \quad (57)$$

где  $\Pi = (RT/E)^n$  – постоянная величина для данного адсорбтива и температуры;  $p, p_n$  – парциальное давление адсорбтива и его насыщенного пара.

Для активированных углей коэффициент  $n$  равен 1 или 2. Если  $n = 1$ , уравнение (57) упрощается:

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_{\infty} - \Pi \ln(p_n/p). \quad (58)$$

В этом уравнении, как и в уравнении Фрейндлиха (51), адсорбция зависит от парциального давления адсорбтива и давления его насыщенных паров. Уравнения (57) и (58) по форме аналогичны уравнению Фрейндлиха, которое в этом случае следует рассматривать как выражение адсорбции при объемном заполнении пор.

Адсорбция на мезопористых поверхностях протекает в основном по механизму капиллярной конденсации. Сначала (рис. 13,б) в этих порах, называемых капиллярными, образуется монослой или полислой адсорбата. Затем происходит конденсация паров (рис. 13,в), в результате чего в порах образуется жидкость, которая и заполняет капилляры.

Соотношение между давлением насыщенного пара над вогнутой поверхностью  $p$  по сравнению с плоской  $p_s$  определяется уравнением Кельвина

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_{\infty} - \Pi \ln(p_n/p).$$

где  $V_M$  – мольный объем жидкости; знак “+” относится к выпуклой поверхности, а знак “-” – к вогнутой поверхности;  $r$  – радиус кривизны поверхности;  $\sigma_{жк}$  – поверхностное натяжение на границе газ – жидкость. Это уравнение можно представить в следующем виде:

$$\frac{p}{p_s} = \pm \exp\left(\frac{2\sigma_{жк}V_M}{rRT}\right). \quad (59)$$

Из уравнения (59) следует, что капиллярная конденсация происходит при условии, когда  $p/p_s < 1$ , т. е.  $p < p_s$  и  $r < 0$ .

Если жидкость смачивает поры, то в них образуется вогнутый мениск. Давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоской. В результате капиллярная конденсация в порах протекает при давлениях, меньших, чем давление насыщенного пара, и более интенсивно, чем над плоской поверхностью.

Капиллярная конденсация тем значительнее, чем меньше размеры пор и больше кривизна мениска жидкости, и характерна для всего диапазона размеров мезопор.

Изотерма адсорбции на пористых адсорбентах в случае капиллярной конденсации имеет своеобразную петлю (рис. 14), характеризующую гистерезис. Нижняя ветвь 1 петли определяет адсорбцию, а верхняя 2 – десорбцию. Сконденсированная жидкость, заполняя сначала часть объема пор, уменьшает их размеры и ускоряет тем самым капиллярную конденсацию и заполнение всего объема пор. В верхней части на краях пор в случае смачивающей жидкости образуется вогнутый мениск. Давление, при котором происходит испарение жидкости из пор, будет определяться не радиусом пор, а радиусом мениска жидкости. Уменьшение радиуса мениска по сравнению с радиусом пор в соответствии с уравнением (59) означает, что десорбция может начаться при меньшем давлении, чем адсорбция, т. е. для извлечения жидкости из капилляра необходимо меньшее давление, чем для заполнения капилляра. Это обстоятельство является одним из важнейших, определяющих гистерезисные явления.

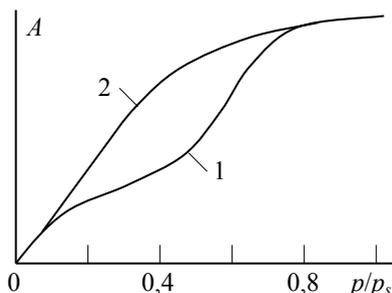


Рис. 14. Изотерма адсорбции при капиллярной конденсации:  
1 – кривая адсорбции; 2 – кривая десорбции

### 3.3. Адсорбция жидкости

Адсорбция на поверхности твердого тела, граничащего с жидкостью, в зависимости от природы адсорбтива и адсорбента и механизма процесса может быть молекулярной, ионной и ионообменной. *Молекулярная адсорбция* осуществляется из растворов, а адсорбтивом являются молекулы растворенного вещества. К разновидностям молекулярной адсорбции относится адсорбция ПАВ.

В случае адсорбции на границе раздела Т–Ж уравнение (10) можно представить в следующем виде:

$$\sum_i \mu_i dn_i + \sigma_{тж} dB = 0, \quad (60)$$

где  $\sigma_{тж}$  – межфазовое поверхностное натяжение на границе раздела «твердое тело – жидкость».

При формировании адсорбционного слоя из молекул одного вещества изменение поверхностного натяжения в соответствии с фундаментальным уравнением адсорбции Гиббса (14) можно представить таким образом:

$$\Delta\sigma_{тж} = -\Gamma\Delta\mu_{тж}. \quad (61)$$

В результате адсорбции ПАВ происходит снижение поверхностного натяжения.

Адсорбция ПАВ на границе раздела «твердое тело – жидкость» имеет много общего с адсорбцией ПАВ на границе жидкости с газом (рис. 8), но характеризуется некоторыми особенностями. Общность заключается в том, что уравнения Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра [уравнения (24), (25) и (34)], а также правило Траубе–Дюкло [условие (47)] справедливы для всех случаев адсорбции ПАВ (в том числе и на границе твердого тела с жидкостью). Например, значения коэффициентов в уравнении Фрейндлиха в случае адсорбции уксусной кислоты (которая обладает поверхностно-активными свойствами) на активированном угле составляют  $k = 2,99$  и  $1/n = 0,52$ .

Адсорбцию на порошкообразном адсорбенте можно выразить количественно с учетом концентрации растворенного вещества. Если в раствор объемом  $V$  с первоначальной концентрацией ПАВ или какого-либо другого вещества  $c_0$  поместить пористый порошкообразный адсорбент, например активированный уголь массой  $m$ , то часть ПАВ из раствора будет адсорбироваться на твердой поверхности. В результате концентрация вещества в растворе снизится и станет равной  $c$ . Снижение концентрации на величину  $c_0 - c$  произошло в результате адсорбции ПАВ на поверхности адсорбента, а величину избыточной (гиббсовской) адсорбции можно определить по формуле

$$\Gamma = \frac{c_0 - c}{m} V. \quad (62)$$

Адсорбция будет выражаться в моль/кг, если  $c$  имеет размерность моль/м<sup>3</sup>,  $V$  – м<sup>3</sup>, а  $m$  – кг.

Уравнение (62) используют для определения количества ПАВ, адсорбируемого на поверхности твердого тела.

В отличие от адсорбции ПАВ на границе Ж–Г ориентация адсорбционного слоя молекул ПАВ зависит от свойств адсорбата и адсорбента. На границе «вода – воздух» (рис. 8,б) молекулы ПАВ ориентированы всегда одинаково: гидрофильной полярной частью к воде, а гидрофобным углеводородным неполярным радикалом – к воздуху.

Ориентация молекул ПАВ на границе раздела «твердое тело – жидкость» происходит в соответствии с *правилом уравнивания полярности Ребиндера*. Рассмотрим пример, показанный на рис. 15,а. На границе раздела неполярного твердого тела, каковым является уголь, с водой – полярной жидкостью – адсорбционный слой молекул ПАВ ориентирован гидрофильной частью в сторону жидкости. Гидрофильную часть молекул ПАВ составляет полярный радикал (рис. 8), имеющий дипольный момент. Адсорбционный слой молекул ПАВ экранирует твердую поверхность и сообщает этой поверхности полярные свойства.

Таким образом, граница раздела «неполярное твердое тело – полярная жидкость» в результате адсорбции заменяется на границу раздела «полярная часть адсорбционного слоя на твердой поверхности – полярная жидкость». Происходит уравнивание полярности фаз: из неполярно-полярной граница раздела становится полярно-полярной.

Уравнивание полярности фаз имеет место и во втором случае (рис. 15,б), когда гидрофильная полярная поверхность твердого тела, например диоксида кремния, контактирует с неполярной жидкостью – бензолом. Слой молекул ПАВ в данном случае ориентирован противоположным образом: гидрофобная, неполярная углеводородная часть его обращена в сторону неполярного бензола, а гидрофильная – в сторону полярной твердой поверхности диоксида кремния. Первоначальная граница «полярное твердое тело – неполярная жидкость» в результате адсорбции заменяется на неполярный адсорбционный слой твердой поверхности – неполярная жидкость.

Ориентация адсорбционного слоя зависит не только от полярности гидрофильной части молекул ПАВ, но и от полярности твердого тела и жидкости, в которой растворены ПАВ. Мерой полярности гидрофильной части молекул ПАВ, твердого тела и жидкости является дипольный момент, а полярность молекулы в целом определяет диэлектрическая проницаемость.

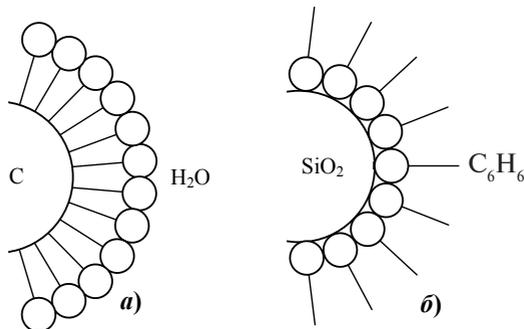


Рис. 15. Структура адсорбционного слоя молекул ПАВ:  
 а) неполярное тело (уголь) – полярная жидкость (вода);  
 б) полярное тело (диоксид кремния) – неполярная жидкость (бензол)

Согласно правилу Ребиндера, для ориентации адсорбционного слоя, которая соответствует рис. 15,а, необходимо, чтобы соблюдалось следующее соотношение между диэлектрической проницаемостью жидкости  $\epsilon_{ж}$ , ПАВ  $\epsilon_{ПАВ}$  и адсорбента (твёрдого тела)  $\epsilon_m$ :

$$\epsilon_{ж} > \epsilon_{ПАВ} > \epsilon_m. \quad (63)$$

Для примера, приведенного на рис. 15,а, условие (63) означает, что диэлектрическая проницаемость воды должна быть больше диэлектрической проницаемости гидрофильной части молекул ПАВ, которая, в свою очередь, должна превышать диэлектрическую проницаемость твёрдого адсорбента, т. е. угля. При 293 К диэлектрическая проницаемость воды  $\epsilon_{ж}$  равна 81,8, а угля  $\epsilon_m$  – 5,7. Из условия (63) следует, что адсорбция и формирование адсорбционного слоя возможны в случае, когда диэлектрическая проницаемость гидрофильной части молекул ПАВ будет меньше 81,8 и больше 5,7.

Активированный уголь – это типичный гидрофобный адсорбент. Цеолиты и фильтрующие дисперсные материалы представляют собой гидрофильные адсорбенты, механизм адсорбции на поверхности которых соответствует рис. 15,б. Адсорбция ПАВ на твёрдой поверхности происходит самопроизвольно, приводит к снижению свободной поверхностной энергии и одновременно вызывает снижение прочности твёрдого тела. Адсорбционное понижение прочности твёрдых тел было открыто нашим соотечественником, академиком П.А. Ребиндером и по его имени называется *эффектом Ребиндера*. Этот эффект не связан с коррозией, растворением твёрдого тела и другими побочными яв-

лениями, а вызван исключительно адсорбцией ПАВ. Еще в 1928 году автор эффекта обнаружил снижение прочности некоторых неорганических кристаллов (гипса, графита,  $\text{BaCO}_3$ , монокристаллов кальцита и др.) в растворах олеиновой и масляной кислот, пропилового и других спиртов, являющихся ПАВ.

В основе адсорбционного понижения прочности лежит отношение (61). Снижение поверхностного натяжения по Ребиндеру можно выразить следующим образом:

$$\Delta\sigma_{\text{тлж}} = \sigma_{\text{тлж}}^0 - \sigma_{\text{тлж}} = kT \int_0^c n \ln c, \quad (64)$$

где  $\sigma_{\text{тлж}}^0$ ,  $\sigma_{\text{тлж}}$  – межфазовое поверхностное натяжение жидкости и раствора ПАВ;  $n$  – число молекул адсорбата, определяемое по уравнению (33);  $c$  – концентрация адсорбтива ПАВ.

Снижение поверхностного натяжения обуславливает уменьшение работы, необходимой для образования поверхности раздела фаз и прочности материала, и способствует его разрушению. Разрушение можно рассматривать как процесс образования новой поверхности в трещинах и разломах. Адсорбционное понижение прочности происходит тогда, когда ПАВ адсорбируется на внутренней поверхности твердого тела – трещинах, выемках, дефектах структуры и др. Таким образом, необходимым условием проявления эффекта Ребиндера являются наличие трещин и растворов ПАВ в них, а также миграция растворов к вершине развивающейся трещины.

В результате эффекта Ребиндера существенно облегчается процесс деформации и разрушения твердых тел. В промышленности эффект Ребиндера наблюдается при получении дисперсных систем диспергированием в цементной, мукомольной, комбикормовой и других отраслях. Он является одним из факторов, позволяющих регулировать структурно-механические свойства дисперсных систем.

## 4. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

### 4.1. Принцип измерений и лабораторная установка

При исследовании адсорбции на межфазной поверхности «жидкость – газ», как правило, определяют поверхностное натяжение на этой границе, а затем с помощью следствия (18) из фундаментального уравнения адсорбции Гиббса (13) получают величину адсорбции.

В настоящем цикле лабораторных работ для измерения поверхностного натяжения используется метод П.А. Ребиндера. Метод основан на пропускании в исследуемую жидкость через капилляр отдельных пузырьков газа (воздуха) или выдавливании в нее капель другой, не смешивающейся с ней, жидкости. Наибольшее избыточное давление, при котором происходит образование и отрыв пузырька или капли в жидкости, пропорционально поверхностному натяжению жидкости на границе с воздухом или с другой жидкостью (формула Лапласа):

$$\sigma = p \frac{r}{2}, \quad (65)$$

где  $r$  – радиус капилляра, т. е. наименьший радиус образующегося пузырька, соответствующий наибольшему давлению;  $p$  – наибольшее давление, при котором пузырек воздуха разрывает поверхностную пленку жидкости и проскакивает через нее.

Основной частью прибора Ребиндера (рис. 16) является стеклянная трубка 4 с капиллярным кончиком диаметром 0,1–0,3 мм, который погружают в исследуемую жидкость, находящуюся в ячейке 3. Ячейку помещают в термостат 5 с регулирующим и контрольным термометрами 1 и 2. Трубку 4 устанавливают так, чтобы капиллярный кончик только слегка касался поверхности жидкости, и соединяют с аспиратором 7 и манометром-тягомером 10. Образование пузырьков в исследуемой жидкости достигается просасыванием воздуха через опущенный в жидкость капилляр с помощью аспиратора, создающего разрежение пространства в пробирке над жидкостью. Степень разрежения, а следовательно, и скорость образования пузырьков регулируют краном 8.

Время образования одного пузырька должно составлять 10–20 секунд. В момент отрыва пузырька и опускания столба манометрической жидкости на шкале 9 тягомера фиксируют максимальное поднятие жидкости в тягомере.

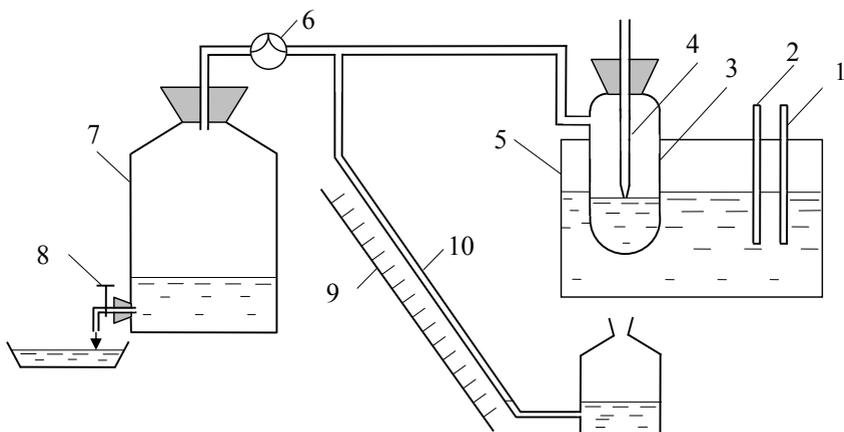


Рис. 16. Прибор Ребиндера для определения наибольшего давления в пузырьке

Перепад высоты манометрической жидкости в тягомере между начальной высотой и конечной в момент отрыва пузырька отражает давление, при котором происходит образование и отрыв пузырька. Оно пропорционально величине поверхностного натяжения (уравнение 65).

На практике достаточно трудно изготовить капилляр трубки 4 идеальной формы и замерить его точный диаметр, поэтому определяют не абсолютное значение поверхностного натяжения исследуемой жидкости  $\sigma$ , исходя из радиуса кончика капилляра, а сравнивают  $\sigma$  с поверхностным натяжением стандартной жидкости (обычно воды)  $\sigma_0$ . Поверхностное натяжение воды при заданной температуре находят с помощью табл. 4.1 и 4.2 и тогда

$$\sigma = K'p, \quad (66)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение исследуемой жидкости;  $p$  – давление, соответствующее отрыву пузырька;  $K'$  – константа, характеризующая кончик капилляра:

$$K' = \frac{\sigma_0}{p_0}, \quad (67)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение воды;  $p_0$  – давление отрыва пузырька в воде.

Таблица 4.1

Поверхностное натяжение (удельная поверхностная энергия)  
некоторых веществ на границе с воздухом

Вещество	Т, К	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	Вещество	Т, К	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
Гелий (ж)	3	0,22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (тв)	2123	905
Азот (ж)	80	8,27	Кварцевое стекло (тв)	298	740
Аммиак (ж)	283	24,25	MgO (тв)	298	1000
Гексан	298	17,9	NaCl (ж)	1074	114
Этанол	298	22,1	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	1157	196
Тетрахлорид углерода	298	25,02	Свинец (ж)	623	442
Бензол	298	28,2	Серебро (ж)	1273	920
Сероуглерод	298	31,5	Серебро (тв)	1023	1140
Муравьиная кислота	298	36,6	Медь (ж)	1398	1270
Анилин	298	43,2	Медь (тв)	1373	1430
Вода	298	71,95	Алюминий (тв)	298	1909
Лед	270	120,0	Железо (тв)	298	3959
Ртуть	298	473,5	Вольфрам (тв)	298	6814
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ж)	1173	80	Алмаз (грань 111)	298	11400
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ж)	2353	700			

Таблица 4.2

Температурные коэффициенты поверхностного натяжения  
некоторых жидкостей

Жидкость	$-\frac{\partial\sigma}{\partial T}$ , мДж/(м <sup>2</sup> ×К)	Жидкость	$-\frac{\partial\sigma}{\partial T}$ , мДж/(м <sup>2</sup> ×К)
Вода	0,1541	Бутанол	0,0822
Ртуть	0,2330	Уксусная кислота	0,0850
Бензол	0,1183	Глицерин	0,1282
Тетрахлорид углерода	0,1028	Анилин	0,1144

Давления столба манометрической жидкости для исследуемой и стандартной жидкостей соответственно равны:

$$p = \rho gh \text{ и } p_0 = \rho gh_0, \quad (68)$$

где  $\rho$  – плотность манометрической жидкости;  $h$  и  $h_0$  – высоты столбов манометрической жидкости в тягомере при отрыве пузырька в исследуемой жидкости и воде. Подставим эти выражения в (66) и (67) и получим

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{h_0} h = Kh, \quad (69)$$

где  $K = \sigma_0/h_0$  – постоянная прибора Ребиндера.

Вначале проводят измерения  $h_0$  для стандартной жидкости (обычно воды) а затем  $h$  для исследуемой жидкости (в соответствии с заданием лабораторной работы).

Ниже приведены методики одного цикла измерений высоты столба манометрической жидкости в тягомере при отрыве пузырька и расчета величины поверхностного натяжения для этого измерения.

## 4.2. Методика измерений

1. Трехходовым краном 6 соединить систему с атмосферой.
2. В ячейку 3 залить исследуемую жидкость так, чтобы она касалась капилляра трубки 4.
3. Записать исходную высоту жидкости  $h_{исх}$  в тягомере 10 по шкале 9.
4. Краном 6 изолировать систему от внешней среды.
5. Открыть кран 8 так, чтобы вода вытекала из аспиратора 7 со скоростью не более одной капли в две секунды.
6. По мере роста разрежения показания тягомера увеличиваются. Как только избыточное давление в пузырьке на кончике капилляра достигнет определенной величины, пропорциональной поверхностному натяжению, пузырек отрывается от капилляра и показание тягомера резко снижается. При этом зафиксировать максимальное показание тягомера  $h_{кон}$  и записать его под таблицей.
7. Закрывать кран 8.
8. Повторить измерение  $h_{кон}$  не менее трех раз.
9. Краном 6 соединить систему с атмосферой, вылить жидкость из ячейки, ополоснуть и просушить ее.

## 4.3. Обработка экспериментальных результатов

Если постоянная прибора Ребиндера  $K$  неизвестна, то обработку начинать с п. 1, а п. 3 нужно пропустить. Если  $K$  была известна – то начинать с п. 3.

1. Провести вычисления для цикла измерений *с водой*, для чего получить:

- средние значения конечного показания  $\bar{h}_{0,кон}$  тягомера и высоты столба манометрической жидкости в тягомере:

$$\bar{h}_0 = \bar{h}_{0,кон} - h_{исх};$$

- случайные абсолютные погрешности измерений конечного показания тягомера  $\Delta h_{0,кон,i}^{случ}$  и их среднее значение  $\Delta \bar{h}_{0,кон}^{случ}$  ;
- абсолютную погрешность высоты столба манометрической жидкости в тягомере:

$$\Delta \bar{h}_0 = \bar{h}_0 \left( \frac{2\Delta h^{инстр} + \Delta \bar{h}_{0,кон}^{случ}}{\bar{h}_{кон} - \bar{h}_{исх}} \right);$$

- значение поверхностного натяжения для воды  $\sigma_0$  при температуре  $t_0$  с использованием данных табл. 4.1 и 4.2.

2. Провести цикл вычислений для измерений *с исследуемой жидкостью*, для чего получить:

- средние значения конечного показания  $\bar{h}_{кон}$  тягомера и высоты столба манометрической жидкости в тягомере:

$$\bar{h} = \bar{h}_{кон} - h_{исх};$$

- случайные абсолютные погрешности измерений конечного показания тягомера  $\Delta h_{кон,i}^{случ}$  и их среднее значение  $\Delta \bar{h}_{кон}^{случ}$  ;
- абсолютную погрешность высоты столба манометрической жидкости в тягомере:

$$\Delta \bar{h} = \bar{h} \left( \frac{2\Delta h^{инстр} + \Delta \bar{h}_{кон}^{случ}}{\bar{h}_{кон} - \bar{h}_{исх}} \right);$$

- значение поверхностного натяжения для исследуемой жидкости по формуле (69)

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_0}{h_0} \bar{h};$$

- абсолютную погрешность поверхностного натяжения для исследуемой жидкости:

$$\Delta \bar{\sigma} = \bar{\sigma} \left( \frac{\Delta \bar{h}_0}{\bar{h}_0} + \frac{\Delta \bar{h}}{\bar{h}} \right);$$

- записать результат в виде:

$$\sigma = \bar{\sigma} \pm \Delta \bar{\sigma}.$$

## 5. ПРАКТИКУМ

### Цели работ

1. Ознакомление с основными закономерностями явления адсорбции.
2. Изучение адсорбции на межфазных поверхностях газ – жидкость и твердая поверхность – жидкость.
3. Более глубокое усвоение лекционного материала по данной теме.

### Лабораторная работа 8-2 Определение поверхностной активности спиртов одного гомологического ряда

#### Цели работы

1. Определение поверхностной активности спиртов гомологического ряда. Проверка правила Дюкло–Траубе.
2. Определение размеров молекулы ПАВ и констант уравнения Шишковского.

Перед выполнением работы необходимо проработать главы 1, 2 и 4 настоящего практикума.

#### Методика измерений

1. Если постоянная прибора Ребиндера  $K$  неизвестна, то составить обе таблицы измерений, если известна – то только вторую.

Наименование стандартной жидкости	$h_{исх}$ , мм	$h_{0,кон}$ , мм
Вода		

Наименование спирта в растворе	Концентрация $c$ спирта в растворе, моль/л	$h_{кон}$ , мм	$\bar{\sigma}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\Delta\bar{\sigma}$ , мДж/м <sup>2</sup>
--------------------------------	--	----------------	-------------------------------------	---

Число горизонтальных строк в первой таблице – три, во второй – сорок.

2. Если постоянная прибора Ребиндера  $K$  неизвестна, то работу начинать с п. 3, если известна – то с п. 5.

3. Замерить температуру  $t_0$  воды, которую предполагается заливать в ячейку, и записать  $t_0$  под первой таблицей;

4. Провести цикл измерений для воды в качестве стандартной жидкости.

5. По указанию преподавателя для каждого из исследуемых спиртов готовят по пять–шесть растворов различной концентрации, причем

концентрация каждого последующего раствора меньше предыдущего в 2 раза. Для этого в колбу 1 наливают 100 мл исходного раствора, а в остальные по 50 мл дистиллированной воды. Затем в колбу 2 добавляют 50 мл из первой колбы, хорошо перемешивают и отбирают пипеткой 50 мл раствора, который переносят в колбу 3 и т. д.

6. Провести измерения  $h_{\text{кон}}$  для растворов исследуемых спиртов всех концентраций. Измерения начинают с меньшей концентрации, а заканчивают максимальной. При переходе к измерениям на другом спирте тщательно промыть водой ячейку и капилляр прибора Ребиндера.

7. Под таблицей записать половину цены деления шкалы тягомера как абсолютную инструментальную погрешность измерения высоты столба жидкости в тягомере  $\Delta h^{\text{инстр}}$ .

8. Подписать результаты измерений у преподавателя.

### Указания к составлению отчета

Выполнение правила Дюкло—Траубе может быть проверено разными методами.

1. *Сравнением поверхностных активностей спиртов.* Используя данные, полученные в результате измерения поверхностного натяжения растворов, строят графические зависимости  $\sigma = f(c)$  для каждого из спиртов. Поверхностную активность растворов  $g_n$  и  $g_{n+1}$  (где  $n$  – номер спирта в гомологическом ряду) рассчитывают как тангенс угла наклона касательной, проведенной к кривой  $\sigma = f(c)$  в точке пересечения ее с осью ординат, т. е. при  $c = 0$  [рис. 7а и уравнение (35)]. Рассчитывают отношение  $g_n/g_{n+1}$  и делают вывод о выполнении правила Дюкло—Траубе.

2. *Сравнением констант адсорбционного равновесия спиртов.* Расчет констант адсорбционного равновесия проводят графоаналитическим методом, используя уравнение Шишковского (40). Это уравнение в области достаточно больших концентраций, когда произведение  $K_{\text{адс}} c \gg 1$ , можно представить в линейной форме:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0 = \Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT \ln(K_{\text{адс}}c) = \Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT \ln K_{\text{адс}} + \Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT \ln c. \quad (70)$$

В координатах « $\Delta\sigma - \ln c$ » уравнение (70) описывается прямой (рис. 17). Тангенс угла наклона этой прямой есть величина  $\Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает величину  $\Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT \ln K_{\text{адс}}$ . По тангенсу угла наклона прямой можно определить значение  $(\Gamma_{\infty})_{A_{\infty}}$ , а по отрезку на оси ординат, зная  $\Gamma_{\infty}(A_{\infty})$ , –  $K_{\text{адс}}$ .

Определяют константы адсорбционного равновесия растворов  $K_{adc,n}$  и  $K_{adc,n+1}$ . Рассчитывают отношение  $K_{adc,n}/K_{adc,n+1}$  и делают вывод о выполнении правила Дюкло–Траубе.

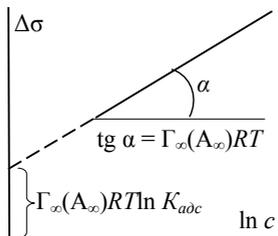


Рис. 17. Графическое определение  $\Gamma_{\infty}(A_{\infty})$  и  $K_{adc}$  [к уравнению (70)]

Также рассчитывают:

- площадь, занимаемую молекулой ПАВ в насыщенном слое  $B_0$  по (43);
- длину молекулы ПАВ (44).

Сравнивают экспериментальные данные, полученные различными методами, и делают вывод о выполнении правила Дюкло–Траубе.

Сравнивают значения констант адсорбционного равновесия, длины молекулы и площади, занимаемой ею в поверхностном слое, рассчитанные различными методами, со справочными данными и делают вывод о точности использованных методов.

### Обработка экспериментальных результатов

Провести вычисления  $\sigma$  по п. 4.3 для исследуемых растворов спиртов всех концентраций.

*1. Проверить выполнение правила Дюкло–Траубе сравнением поверхностных активностей спиртов*

1. Построить графики зависимостей  $\sigma$  от  $c$  для исследуемых спиртов. Для этого:

- нанести на поле графика экспериментальные точки;
- с помощью разносок нанести на точки погрешности  $\Delta\sigma$ ;
- провести плавные кривые внутри разносок;
- провести касательные к кривым при  $c = 0$ .

2. Выбрать на касательных произвольные точки 1 и 2. Рассчитать активности как коэффициенты наклона касательных:

$$g = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1}$$

3. Вычислить соотношение  $g_n/g_{n+1}$ .

II. Проверить выполнение правила Дюкло–Траубе сравнением констант адсорбционного равновесия:

1. Построить графики зависимостей  $\Delta\sigma$  от  $\ln c$  для исследуемых спиртов:

- по вертикальной оси откладывают значения  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ , а по горизонтальной –  $\ln c$ ;
- на точки наносят погрешности измерений  $\Delta\sigma$  с помощью разносок;
- проводят наиболее крутые, наиболее пологие в пределах разносок и «наилучшие» прямые для исследуемых спиртов.

2. Рассчитать величины предельной адсорбции для исследуемых спиртов, для чего вычислить для каждой прямой:

- среднее значение коэффициента наклона «наилучшей» прямой по двум произвольно взятым на ней точкам 1 и 2:

$$\bar{k} = \bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty})RT = \frac{(\Delta\sigma_2) - (\Delta\sigma_1)}{(\ln c)_2 - (\ln c)_1};$$

- среднюю величину предельной адсорбции:

$$\bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty}) = \bar{k}/RT;$$

- значение коэффициента наклона прямой  $k$  по двум произвольным точкам на наиболее крутой или наиболее полой прямой;
- величину погрешности предельной адсорбции:

$$\Delta\bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty}) = \Delta\bar{k} = |\bar{k} - k|;$$

- записать значение предельной адсорбции в виде:

$$\Delta\Gamma_{\infty}(A_{\infty}) = \bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty}) \pm \Delta\bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty}).$$

3. Рассчитать константы адсорбционного равновесия  $K_{adc}$ , для чего вычислить для каждого спирта:

- из «наилучшей» прямой среднюю константу адсорбционного равновесия:

$$\ln \bar{K}_{adc} = \frac{\bar{a}}{\bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty})RT},$$

где  $\bar{a}$  – величина, отсекаемая «наилучшей» прямой на оси ординат;

- из наиболее крутой или наиболее полой прямой константу адсорбционного равновесия:

$$\ln K_{adc} = \frac{a}{\Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT},$$

где  $a$  – величина, отсекаемая соответствующей прямой на оси ординат;

- из величин  $\ln \bar{K}_{adc}$  и  $\ln K_{adc}$  величины  $\bar{K}_{adc}$  и  $K_{adc}$ ;
- величину погрешности константы адсорбционного равновесия:

$$\Delta K = |\bar{K}_{adc} - K_{adc}|;$$

- записать константы адсорбционного равновесия для исследуемых спиртов в виде:

$$K_{adc} = \bar{K}_{adc} \pm \Delta K_{adc}.$$

4. Вычислить:

$$\bar{d} = \bar{K}_{adc,n} / \bar{K}_{adc,n+1}; \quad \Delta \bar{d} = \bar{d} \left( \frac{\Delta K_{adc,n}}{K_{adc,n}} + \frac{\Delta K_{adc,n+1}}{K_{adc,n+1}} \right).$$

5. Записать соотношение:

$$K_{adc,n} / K_{adc,n+1} = \bar{d} \pm \Delta \bar{d}.$$

III. Вычислить площадь, занимаемую молекулой спиртов в насыщенном слое (43)

$$\bar{B}_0 = \frac{1}{\bar{\Gamma}_\infty(\bar{A}_\infty)N_A}; \quad \Delta \bar{B}_0 = \bar{B}_0 \left( \frac{\Delta \bar{\Gamma}_\infty(\bar{A}_\infty)}{\bar{\Gamma}_\infty(\bar{A}_\infty)} \right); \quad B_0 = \bar{B}_0 \pm \Delta \bar{B}_0.$$

IV. Вычислить длину молекулы спиртов (44)

$$\bar{\delta} = \frac{\bar{\Gamma}_\infty(\bar{A}_\infty)M}{\rho}; \quad \Delta \bar{\delta} = \bar{\delta} \left( \frac{\Delta \bar{\Gamma}_\infty(\bar{A}_\infty)}{\bar{\Gamma}_\infty(\bar{A}_\infty)} \right); \quad \delta = \bar{\delta} \pm \Delta \bar{\delta}.$$

V. Сравнить экспериментально полученные величины с табличными и сделать выводы по работе.

### Контрольные вопросы

1. Сформулируйте понятия адсорбции и десорбции. Какое из этих понятий более общее?
2. Что такое адсорбент, адсорбтив и адсорбат?
3. Что такое абсолютная и избыточная (гиббсовская) адсорбция? В каком случае они практически равны?
4. Какова размерность величины адсорбции в общем случае? В случае порошкообразного адсорбента?
5. Что вы можете сказать о величинах химического потенциала адсорбтива и адсорбата в процессе адсорбции? В условиях адсорбционного равновесия?
6. Запишите фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса и поясните его физический смысл.
7. Запишите взаимосвязь адсорбции с концентрацией адсорбтива и поверхностным натяжением на межфазной границе.

8. Как классифицируются процессы адсорбции по природе адсорбционных сил?
9. Укажите характерные признаки физической адсорбции и хемосорбции.
10. Что такое изотерма адсорбции? Изобразите изотермы адсорбции для мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции и поясните их характер.
11. Изложите основные понятия теорий адсорбции Ленгмюра и Поляни.
12. Изложите основные понятия теории БЭТ. Изобразите соответствующую изотерму адсорбции.
13. Что такое теплота адсорбции? Она больше для физической адсорбции или хемосорбции? Ответ поясните.
14. Что такое интегральная, дифференциальная и средняя теплота адсорбции?
15. Запишите уравнения Генри и Фрейндлиха. Изобразите изотерму мономолекулярной адсорбции и укажите на ней участки, соответствующие этим уравнениям.
16. Запишите уравнение Ленгмюра и поясните входящие в него величины. Проведите анализ уравнения при малых, средних и больших концентрациях адсорбтива.
17. Что такое поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества?
18. Что такое величина поверхностной активности вещества? В каких единицах она измеряется? Для каких веществ она положительна, а для каких отрицательна?
19. Поясните строение молекул ПАВ. Как молекулы ПАВ ориентируются на межфазной поверхности «вода – воздух»?
20. Изобразите зависимость поверхностного натяжения от концентрации адсорбтива. Каким уравнением описывается эта зависимость?
21. Поясните физический смысл эмпирических коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении Шишковского. Сформулируйте понятия предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия.
22. Как можно получить величину предельной адсорбции? Какие характеристики молекул ПАВ можно определить из этой величины?
23. Сформулируйте правило Дюкло–Траубе. Для каких растворов и ПАВ оно хорошо соблюдается?

## Литература

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. / Ю.Г. Фролов. – М. : Химия, 1989. – С. 39–56, 129–153.
2. Зимон, А.Д. Коллоидная химия : учеб. / А.Д. Зимон. – 4-е изд., испр. и доп. – М. : Агар, 2003. – С. 60–89.

## Лабораторная работа 8–3

### Определение теплоты, энтропии и энергии Гиббса адсорбции

#### Цели работы

1. Изучение влияния температуры на поверхностное натяжение и константу адсорбционного равновесия.
2. Определение основных параметров адсорбции: энтальпии и энтропии адсорбции, работы образования и энергии Гиббса адсорбционного слоя.

Перед выполнением работы необходимо проработать главы 1, 2 и 4 настоящего практикума.

#### Методика измерений

1. Если постоянная прибора Ребиндера  $K$  неизвестна, то составить обе таблицы измерений, если известна – то только вторую.

Наименование стандартной жидкости	$h_{исх}$ , мм	$h_{0,кон}$ , мм
Вода		

$t$ , °C	Концентрация $c$ спирта в растворе, моль/л	$h_{кон}$ , мм
----------	--	----------------

Число горизонтальных строк в первой таблице – три, во второй – сорок.

2. Если постоянная прибора Ребиндера  $K$  неизвестна, то работу начинать с п. 3, если известна – то с п. 5.

3. Замерить температуру  $t_0$  воды, которую предполагается заливать в ячейку, и записать  $t_0$  под первой таблицей.

4. Провести цикл измерений для воды в качестве стандартной жидкости.

5. По указанию преподавателя готовят пять–шесть растворов исследуемого ПАВ различной концентрации, причем концентрация каждого последующего раствора меньше предыдущего в 2 раза. Для этого

в колбу 1 наливают 100 мл исходного раствора, а в остальные по 50 мл дистиллированной воды. Затем в колбу 2 добавляют 50 мл из первой колбы, хорошо перемешивают и отбирают пипеткой 50 мл раствора, который переносят в колбу 3 и т. д.

6. Провести измерения  $h_{кон}$  для раствора всех концентраций при комнатной температуре. Измерения начинают с меньшей концентрации, а заканчивают максимальной.

7. Провести измерения  $h_{кон}$  для раствора всех концентраций при других температурах (по указанию преподавателя). Перед измерениями ячейку выдерживать в термостате при данной температуре 15–20 минут.

8. Под таблицей записать половину цены деления шкалы тягомера как абсолютную инструментальную погрешность измерения высоты столба жидкости в тягомере  $\Delta h^{инстр}$  и половину цены деления термометра в термостате как погрешность измерения температуры  $\Delta t$ .

9. Подписать результаты измерений у преподавателя.

#### Указания к составлению отчета

1. На основании полученных экспериментальных данных рассчитывают по уравнению (69) поверхностное натяжение раствора ПАВ для тех температур, при которых производили измерения.

2. Для каждой из заданных температур строят зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ от концентрации и определяют емкость монослоя  $(\Gamma_{\infty})A_{\infty}$  и константу адсорбционного равновесия  $K_{adc}$ .

Расчет  $K_{adc}$  и  $(\Gamma_{\infty})A_{\infty}$  проводят графоаналитическим методом, используя уравнение Шишковского (40). Это уравнение в области достаточно больших концентраций, когда произведение  $K_{adc}c \gg 1$ , можно представить в линейной форме:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \sigma - \sigma_0 = \Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT \ln(K_{adc}c) = \\ &= \Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT \ln K_{adc} + \Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT \ln c. \end{aligned} \quad (71)$$

В координатах « $\Delta\sigma - \ln c$ » уравнение (71) описывается прямой (рис. 18). Тангенс угла наклона этой прямой есть величина  $\Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает величину  $\Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT \ln K_{adc}$ . По тангенсу угла наклона прямой можно определить значение  $(\Gamma_{\infty})A_{\infty}$ , а по отрезку на оси ординат, зная  $\Gamma_{\infty}(A_{\infty})$ , —  $K_{adc}$ .

3. По уравнению изотермы Вант-Гоффа

$$\Delta G_B = -RT \ln K_{adc} \quad (72)$$

рассчитывают энергию Гиббса ( $\Delta G_B$ ) и работу образования адсорбционного слоя

$$W_B = -\Delta G_B \quad (73)$$

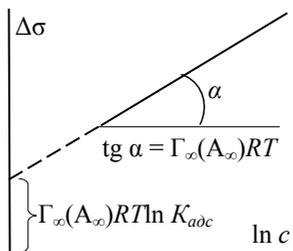


Рис. 18. Графическое определение  $\Gamma_{\infty}(A_{\infty})$  и Кадс [к уравнению (71)]

4. Вычисляют теплоту адсорбции ( $\Delta H_B$ ) одним из предложенных методов:

1) *графический способ* основан на использовании уравнения изобары Вант-Гоффа

$$\left( \frac{\partial \ln K_{adc}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_B}{RT^2} \quad (74)$$

Разделим переменные и проинтегрируем при постоянных  $\Delta H_B$  и  $R$ :

$$\ln K_{adc} = -\frac{\Delta H_B}{R} \frac{1}{T} + const. \quad (75)$$

Это уравнение отвечает прямолинейной зависимости в координатах  $\ln K_{adc} - 1/T$  (рис. 19). По тангенсу угла наклона прямой можно определить теплоту испарения:

$$\Delta H_B = -R \operatorname{tg} \alpha, \quad (76)$$

где  $\alpha$  — угол, образованный прямой и осью абсцисс, что позволяет, зная константы равновесия при двух температурах, рассчитать теплоту адсорбции.

2) *аналитический метод* применяют, если измерения были проведены только при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$  и получены значения констант при этих температурах  $(K_{adc})_{T_1}$  и  $(K_{adc})_{T_2}$ .

После определенного интегрирования уравнения (74) получаем:

$$\ln \frac{(K_{adc})_{T_2}}{(K_{adc})_{T_1}} = \frac{\Delta H_B}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_B (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}, \quad (77)$$

откуда можно вычислить теплоту адсорбции  $\Delta H_B$ .

5. Рассчитывают изменение энтропии адсорбции  $\Delta S_B$  из уравнения

$$\Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B. \quad (78)$$

6. По значениям и знакам полученных величин делают выводы о термодинамике процесса адсорбции.

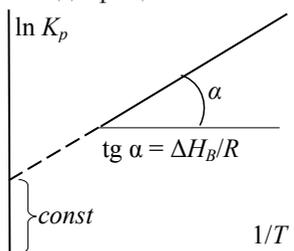


Рис. 19. Графическое определение  $\Delta H_B$  [к уравнению (74)]

### Обработка экспериментальных результатов

1. Составить таблицы для занесения результатов вычислений.

$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$c,$ моль/л	$\ln c$	$\bar{\sigma},$ мДж/м <sup>2</sup>	$\Delta\bar{\sigma},$ мДж/м <sup>2</sup>	$\Delta\sigma,$ мДж/м <sup>2</sup>	$\Delta(\Delta\sigma)$ мДж/м <sup>2</sup>
$T, \text{K}$	$1/T,$ К <sup>-1</sup>	$\bar{\Gamma}_\infty(\bar{A}_\infty),$ моль/м <sup>2</sup>	$\Delta\bar{\Gamma}_\infty(\bar{A}_\infty),$ моль/м <sup>2</sup>	$\ln \bar{K}_{adc}$	$\Delta(\ln \bar{K}_{adc})$	$\bar{K}_{adc}^6$	$\Delta\bar{K}_{adc}^7$

Число строк в первой таблице должно соответствовать числу всех температур и концентраций, а во второй – температур.

2. По п. 4.3 провести вычисления  $\sigma$  для всех исследуемых температур и концентраций.

3. Вычислить изменения  $\sigma$  для всех исследуемых концентраций и температур:  $\Delta\sigma = \bar{\sigma} - \sigma_0$  и соответствующие погрешности:

$$\Delta(\Delta\sigma) = \frac{\Delta\bar{\sigma}}{\bar{\sigma} - \sigma_0}.$$

4. Если исследования проводились при трех и более температурах, то расчеты продолжают с п. 5 за исключением п. 12. Если при двух температурах – то с п. 5 по п. 7 включительно и далее с п. 12.

5. Построить графики зависимостей  $\Delta\sigma$  от  $\ln c$  для каждой из исследуемых температур отдельно<sup>8</sup>. Для каждой температуры:

<sup>6</sup> Заполняется при исследованиях для двух температур.

<sup>7</sup> То же.

<sup>8</sup> С методиками построения графиков и их анализа можно ознакомиться во «Введении в практикум по физической химии».

- по вертикальной оси откладывают значения  $\Delta\sigma$ , а по горизонтальной –  $\ln c$ ;
- на точки наносят погрешности измерений  $\Delta(\Delta\sigma)$  с помощью разносок;
- проводят наиболее кругую, наиболее пологую в пределах разносок и «наилучшую» прямые.

6. Рассчитать величины предельной адсорбции, для чего вычислить:

- среднее значение коэффициента наклона «наилучшей» прямой по двум произвольно взятым на ней точкам 1 и 2:

$$\bar{k} = \bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty})RT = \frac{(\Delta\sigma_2) - (\Delta\sigma_1)}{(\ln c)_2 - (\ln c)_1};$$

- среднюю величину предельной адсорбции:

$$\bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty}) = \bar{k}/RT;$$

- значение коэффициента наклона прямой  $k$  по двум произвольным точкам на наиболее крутой или наиболее пологой прямой;
- величину погрешности предельной адсорбции:

$$\Delta\bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty}) = \Delta\bar{k} = |\bar{k} - k|;$$

- записать значение предельной адсорбции в виде:

$$\Gamma_{\infty}(A_{\infty}) = \bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty}) \pm \Delta\bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty}).$$

7. Для каждой температуры рассчитать константы адсорбционного равновесия  $K_{adc}$ , для чего вычислить:

- из «наилучшей» прямой среднюю константу адсорбционного равновесия:

$$\ln \bar{K}_{adc} = \frac{\bar{a}}{\bar{\Gamma}_{\infty}(\bar{A}_{\infty})RT},$$

где  $\bar{a}$  – величина, отсекаемая «наилучшей» прямой на оси ординат;

- из наиболее крутой или наиболее пологой прямой константу адсорбционного равновесия:

$$\ln K_{adc} = \frac{a}{\Gamma_{\infty}(A_{\infty})RT},$$

где  $a$  – величина, отсекаемая соответствующей прямой на оси ординат;

- величину погрешности константы адсорбционного равновесия:

$$\Delta(\ln \bar{K}_{adc}) = |\ln \bar{K}_{adc} - \ln K_{adc}|;$$

• если проведены измерения только при двух температурах, получить из величин  $\ln \bar{K}_{adc}$  и  $\Delta(\ln \bar{K}_{adc})$  величины  $\bar{K}_{adc}$  и  $\Delta\bar{K}_{adc}$  и записать константы адсорбционного равновесия в виде:

$$K_{adc} = \bar{K}_{adc} \pm \Delta\bar{K}_{adc}.$$

8. Построить график зависимости  $\ln \bar{K}_{адс}$  от  $\frac{1}{T}$ :

- вычислить значения  $\frac{1}{T}$  для всех значений  $T$ ;
- по вертикальной оси откладывать значения  $\ln K_{адс}$ , а по горизонтальной –  $\frac{1}{T}$ ;
- на точки нанести погрешности  $\Delta(\ln \bar{K}_{адс})$  с помощью разносок;
- провести «наилучшую» прямую;

9. Вычислить величину теплоты адсорбции:

- определить среднее значение коэффициента наклона «наилучшей» прямой  $\bar{k} = -\frac{\Delta \bar{H}_B}{R}$  по двум произвольно взятым на ней точкам 1 и 2:

$$\bar{k} = \frac{(\ln K_{адс})_2 - (\ln K_{адс})_1}{\left(\frac{1}{T}\right)_2 - \left(\frac{1}{T}\right)_1};$$

- по этой же формуле – величину коэффициента наклона  $k$  наиболее крутой или наиболее пологой кривых в пределах разносок;
- величину погрешности коэффициента наклона:

$$\Delta \bar{k} = |\bar{k} - k|;$$

- среднее значение теплоты адсорбции:

$$\Delta \bar{H}_B = -\bar{k} \times R;$$

- среднее значение погрешности теплоты адсорбции:

$$\Delta(\Delta \bar{H}_B) = \frac{\Delta \bar{k}}{\bar{k}} \bar{H}_B;$$

- записать результат вычисления теплоты адсорбции в виде:

$$H_B = \bar{H}_B \pm \Delta(\Delta \bar{H}_B)$$

10. Вычислить величину  $const = a$ , входящей в уравнение (75), для чего получить (рис. 19):

- из «наилучшей» и наиболее пологой или крутой прямых величины  $\bar{a}$  и  $a$  соответственно;
- погрешность  $a$ :

$$\Delta \bar{a} = |\bar{a} - a|.$$

11. Записать аналитическую зависимость теплоты адсорбции от температуры в виде:

$$\ln K_{адс} = (\bar{a} \pm \Delta \bar{a}) - \frac{\Delta \bar{H}_{адс} \pm \Delta(\Delta \bar{H}_{адс})}{R} \frac{1}{T}.$$

12. Вычислить теплоту адсорбции, для чего рассчитать:

- среднее значение теплоты адсорбции:

$$\Delta\bar{H}_B = \frac{RT_2T_1 \ln \frac{(\bar{K}_{adc})_{T_2}}{(\bar{K}_{adc})_{T_1}}}{T_2 - T_1};$$

- относительную погрешность теплоты адсорбции:

$$\varepsilon_{\Delta H_B} = \frac{\Delta t}{T_1} + \frac{\Delta t}{T_2} + \frac{2\Delta t}{T_2 - T_1} + \frac{\Delta(\bar{K}_{adc})_{T_1}}{\ln \bar{K}_1} + \frac{\Delta(\bar{K}_{adc})_{T_2}}{\ln \bar{K}_2},$$

где  $\Delta t$  – приборная погрешность термометра в термостате;

- абсолютную погрешность теплоты адсорбции:

$$\Delta(\Delta\bar{H}_B) = \varepsilon_{\Delta H_B} \times \Delta\bar{H}_B;$$

- записать результат в виде:

$$\Delta H_B = \Delta\bar{H}_B \pm \Delta(\Delta\bar{H}_B).$$

13. Рассчитать энергию Гиббса адсорбции, для чего для каждой температуры получить:

- среднее значение энергии Гиббса:

$$\Delta\bar{G}_B = -RT \ln \bar{K}_{adc};$$

- погрешность определения энергии Гиббса:

$$\Delta(\Delta\bar{G}_B) = \Delta\bar{G}_B \left( \frac{\Delta(\ln \bar{K}_{adc})}{\ln \bar{K}_{adc}} \right);$$

- записать величину энергии Гиббса в виде:

$$\Delta G_B = \Delta\bar{G}_B \pm \Delta(\Delta\bar{G}_B).$$

14. С учетом (73) получить величины работы образования для каждой температуры:

$$W_B = \bar{W}_B \pm \Delta\bar{W}_B.$$

15. Рассчитать изменение энтропии адсорбции, для чего для каждой температуры получить:

- среднее значение энтропии:

$$\Delta\bar{S}_B = \frac{\Delta\bar{H}_B - \Delta\bar{G}_B}{T};$$

- погрешность определения энтропии:

$$\Delta(\Delta\bar{S}_B) = \Delta\bar{S}_B \left( \frac{\Delta(\Delta\bar{H}_B) + \Delta(\Delta\bar{G}_B)}{\Delta\bar{H}_B - \Delta\bar{G}_B} \right);$$

- записать величину энтропии в виде:

$$S_B = \bar{S}_B \pm \Delta \bar{S}_B.$$

16. Сделать выводы по работе.

### Контрольные вопросы

Контрольные вопросы см. в работе 8-2.

### Литература

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. / Ю.Г. Фролов. – М. : Химия, 1989. – С. 39–56, 129–153.
2. Зимон, А.Д. Коллоидная химия : учеб. / А.Д. Зимон. – 4-е изд., испр. и доп. – М. : Агар, 2003. – С. 60–89.

## Лабораторная работа 8–4

### Адсорбция поверхностно-активных веществ углем

#### Цели работы

1. Исследование адсорбции ПАВ на поверхности активированного угля при различных концентрациях его в растворе.
2. Расчет констант уравнения Фрейндлиха (уравнения (25) и (26)).

Перед выполнением работы необходимо проработать главы 1, 3 и 4 настоящего практикума.

#### Принцип измерений

При погружении в раствор ПАВ определенной концентрации  $c_0$  навески какого-либо твердого адсорбента массой  $m$  часть растворенного ПАВ адсорбируется на поверхности твердого тела. В результате в растворе устанавливается новая равновесная концентрация  $c$  раствора.

Очевидно, что количество вещества (в молях), адсорбированного единицей массы твердого адсорбента, т. е. адсорбция, определяется из соотношения

$$A = \frac{(c_0 - c)V}{m}, \quad (79)$$

где  $V$  – объем раствора, из которого происходила адсорбция.

Способ определения концентрации ПАВ в растворе до и после адсорбции во многом определяется природой ПАВ. Если ПАВ – легко титруемое вещество (например, уксусная кислота), то его концентра-

ция устанавливается титрованием, если ПАВ – окрашенное вещество, то это удобно делать путем определения оптической плотности растворов.

В предположении, что происходит мономолекулярная адсорбция, для выявления ее параметров используется уравнение Фрейндлиха (25). Для этого используется графоаналитический метод определения констант  $K$  и  $n$  в указанном уравнении (рис. 6).

### Задание 1. Адсорбция уксусной кислоты

#### Методика измерений

1. Составить таблицу измерений.

Номер колбы	$V_{цел}^0$ , мл	$\bar{V}_{цел}^0$ , мл	$\Delta\bar{V}_{цел}^0$ , мл	$V_{цел}$ , мл	$\bar{V}_{цел}$ , мл	$\Delta\bar{V}_{цел}$ , мл
-------------	------------------	------------------------	------------------------------	----------------	----------------------	----------------------------

Число горизонтальных строк – 20.

2. По указанию преподавателя готовят пять–шесть растворов уксусной кислоты различной концентрации, причем концентрация каждого последующего раствора меньше предыдущего в 2 раза.

Для этого в колбу 1 пипеткой наливают 200 мл исходного раствора, а в остальные по 100 мл дистиллированной воды. Затем в колбу 2 добавляют 100 мл из первой колбы, хорошо перемешивают и отбирают пипеткой 100 мл раствора, который переносят в колбу 3, и т. д.

3. Из каждой колбы отбирают порции по 50 мл раствора для последующего определения концентрации кислоты.

4. В каждую колбу добавляют навески (по указанию преподавателя) активированного угля и в течение 30 минут непрерывно перемешивают.

5. Пока происходит перемешивание, из каждой порции исходного раствора трижды отбирают пробы по 10 мл раствора и титруют 0,1 М раствором щелочи. Объемы щелочи  $V_{щел}^0$  заносят в таблицу.

6. По окончании перемешивания растворы отстаивают, аккуратно, чтобы не попали гранулы угля, отбирают пробы по 10 мл, титруют их раствором щелочи и объемы щелочи  $V_{щел}$  заносят в таблицу.

7. Под таблицей записать объем проб  $V_{пробы}$ , массу  $m$  добавляемого в раствор адсорбента и половину цены деления бюретки для титрования как абсолютную инструментальную погрешность титрования  $\Delta V_{щел}^{инстр}$ .

8. Подписать результаты измерений у преподавателя.

## Обработка экспериментальных результатов

1. Составить таблицу экспериментальных результатов.

$\bar{c}_0$ , моль/л	$\Delta\bar{c}_0$ , моль/л	$\bar{c}$ , моль/л	$\ln \bar{c}$	$\Delta\bar{c}$ , моль/л	$\bar{A}$ , моль/кг	$\Delta\bar{A}$ , моль/кг	$\ln \bar{A}$	$\Delta(\ln \bar{A})$
-------------------------	-------------------------------	-----------------------	---------------	-----------------------------	------------------------	------------------------------	---------------	-----------------------

Количество строк в таблице должно соответствовать числу исследуемых растворов.

2. Определить концентрацию растворов кислоты до адсорбции, для чего рассчитать для каждого раствора:

- средние значения объема на титрование  $\bar{V}_{цел}^0$  и случайной погрешности этого объема  $\Delta\bar{V}_{цел}^{0,случ}$ ;

- абсолютные погрешности определения объема щелочи:

$$\Delta V_{цел}^{0,случ} + \Delta V_{цел}^{инстр};$$

- средние значения концентрации кислоты в каждом растворе:

$$\bar{c}_0 = \frac{c_{цел} \bar{V}_{цел}^0}{V_{пробы}};$$

- погрешности определения этих концентраций:

$$\Delta\bar{c}_0 = \bar{c}_0 \left( \frac{\Delta\bar{V}_{цел}^0}{\bar{V}_{цел}^0} \right);$$

- записать результаты в виде:

$$c_0 = \bar{c}_0 \pm \Delta\bar{c}_0.$$

3. Аналогично определить концентрацию растворов кислоты после адсорбции и записать результаты в виде:

$$c = \bar{c} \pm \Delta\bar{c}.$$

Прологарифмировать величины  $c$  и занести их в таблицу.

4. Определить величину адсорбции, для чего рассчитать для каждого раствора:

- среднее значение адсорбции:

$$\bar{A} = \frac{(\bar{c}_0 - \bar{c})V}{m};$$

- погрешности величин адсорбции:

$$\Delta\bar{A} = \bar{A} \left( \frac{\Delta\bar{c}_0 + \Delta\bar{c}}{\bar{c}_0 - \bar{c}} \right);$$

- записать результаты в виде:

$$A = \bar{A} \pm \Delta\bar{A}.$$

5. Рассчитать величины  $\ln \bar{A}$  и

$$\Delta(\ln \bar{A}) = \frac{\Delta \bar{A}}{\bar{A} \ln \bar{A}}.$$

6. Построить график зависимости  $\ln \bar{A}$  от  $\ln \bar{c}$  :

- по вертикальной оси откладывать значения  $\ln \bar{A}$ , а по горизонтальной –  $\ln \bar{c}$  ;
- на точки нанести погрешности  $\Delta(\ln \bar{A})$  с помощью разносок;
- провести «наилучшую» прямую.

7. Вычислить величину константы  $n$  в уравнении Фрейндлиха (25), для чего определить (рис. 6):

- среднее значение коэффициента наклона «наилучшей» прямой по двум произвольно взятым на ней точкам 1 и 2:

$$\bar{k} = \frac{(\ln A)_2 - (\ln A)_1}{(\ln c)_2 - (\ln c)_1};$$

- по этой же формуле – величину коэффициента наклона  $k$  наиболее крутой или наиболее пологой кривых в пределах разносок;
- величину погрешности коэффициента наклона:

$$\Delta \bar{k} = |\bar{k} - k|;$$

- среднее значение константы  $n$ :

$$\bar{n} = 1/\bar{k};$$

- среднее значение погрешности  $n$ :

$$\Delta \bar{n} = \bar{n} \frac{\Delta \bar{k}}{\bar{k}};$$

- записать результат вычисления константы в виде:

$$n = \bar{n} \pm \Delta \bar{n}.$$

8. Вычислить величину константы  $K$  в уравнении Фрейндлиха, для чего получить:

- из «наилучшей» и наиболее пологой или крутой прямых величины  $\ln \bar{K}$  и  $\ln K$  соответственно;
- из величин  $\ln \bar{K}$  и  $\ln K$  вычислить величины  $\bar{K}$  и  $K$  ;
- погрешность  $K$ :

$$\Delta K = |\bar{K} - K|;$$

- записать результат в виде:

$$K = \bar{K} \pm \Delta K.$$

9. Записать уравнение Фрейндлиха для адсорбции уксусной кислоты в виде:

$$A = (\bar{K} \pm \Delta K) c^{1/(\bar{n} \pm \Delta n)}.$$

10. Сделать выводы по работе.

## Задание 2. Адсорбция красителей

### Определение концентрации красителей

При прохождении света через окрашенные вещества происходит его поглощение средой. Согласно закону Ламберта–Бугера–Бера, интенсивность прошедшего света уменьшается пропорционально толщине слоя среды и концентрации в нем поглощающего вещества:

$$I_n = I_0 \exp(-\varepsilon cl) \text{ или } D = \ln \frac{I_0}{I_n} = \varepsilon cl, \quad (80)$$

где  $I_0$  и  $I_n$  – интенсивность падающего и прошедшего света соответственно;  $c$  – концентрация поглощающего вещества;  $l$  – толщина слоя вещества;  $\varepsilon$  – коэффициент поглощения;  $D$  – оптическая плотность среды.

При постоянной толщине слоя изменение интенсивности прошедшего света (величина  $D$ ) будет зависеть только от концентрации поглощающего вещества, т. к. растворитель (вода) практически не поглощает света.

Оптическую плотность определяют с помощью фотоэлектроколориметра. Сначала определяют  $D$  для серии растворов известной концентрации  $c$  и строят так называемый градуировочный график, т. е. зависимость  $D$  от  $c$ . Затем определяют  $D$  растворов неизвестной концентрации и по величине  $D$  находят искомую  $c$  с помощью градуировочного графика.

Измерения на фотоэлектроколориметре (рис. 20) проводят следующим образом. Включают прибор и прогревают его в течение получаса. В кюветодержатели помещают кюветы: одну 1 с исследуемым раствором – справа, другую 2 с растворителем (водой) – слева.

Затем устанавливают ручкой 4 выбора светофильтра диапазон значений длин световых волн 440–490 нм (№ 8) и открывают «шторку» источника света переводом ручки 3 в положение «открыто». Отклонение стрелки микроамперметра 7 подводят к нулю вращением левого барабана 5 компенсатора светового потока. Отсчет величины оптической плотности  $D$  исследуемого раствора проводят по соответствующей шкале 6 компенсатора, выделенной красным цветом.

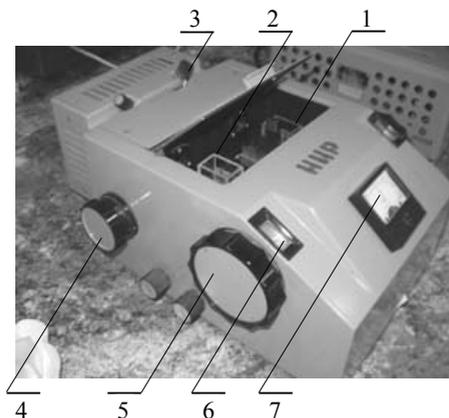


Рис. 20. Устройство фотоэлектроколориметра:

- 1 – кювета с исследуемым раствором; 2 – кювета с растворителем;  
 3 – «шторка» для перекрытия источника света; 4 – ручка выбора светофильтра; 5 – барабан компенсатора светового потока;  
 6 – шкала компенсатора; 7 – «ноль» – прибор (микроамперметр)

### Методика измерений

1. Составить таблицу измерений и результатов вычислений.

Номер п/п	$D_0$	$D$	$c_0$ , МОЛЬ/Л	$c$ , МОЛЬ/Л	$\ln c$	$A$ , МОЛЬ/КГ	$\Delta A$ , МОЛЬ/КГ	$\ln A$	$\Delta(\ln A)$
-----------	-------	-----	-------------------	-----------------	---------	------------------	-------------------------	---------	-----------------

Число горизонтальных строк – по числу исследуемых растворов.

2. По указанию преподавателя готовят пять–шесть растворов красителя метиленового голубого различной концентрации, причем концентрация каждого последующего раствора меньше предыдущего в 2 раза.

Для этого в колбу 1 пипеткой наливают 200 мл исходного раствора, а в остальные по 100 мл дистиллированной воды. Затем в колбу 2 добавляют 100 мл из первой колбы, хорошо перемешивают и отбирают пипеткой 100 мл раствора, который переносят в колбу 3, и т. д.

3. Из каждой колбы отбирают порции по 50 мл раствора для последующего определения оптической плотности раствора.

4. В каждую колбу добавляют навески (по указанию преподавателя) активированного угля и в течение 30 минут непрерывно перемешивают.

5. Пока происходит перемешивание, из каждой порции исходного раствора отбирают пробу и определяют оптическую плотность  $D_0$  с помощью фотоэлектроколориметра. Результаты заносят в таблицу.

6. По окончании перемешивания растворы отстаивают, аккуратно, чтобы не попали гранулы угля, отбирают пробы и определяют оптическую плотность  $D$ . Результаты заносят в таблицу.

7. Под таблицей записать концентрацию исходного раствора, массу  $m$  добавляемого в раствор адсорбента и половину цены шкалы фотоэлектроколориметра как абсолютную инструментальную погрешность определения оптической плотности  $\Delta D$ .

8. Подписать результаты измерений у преподавателя.

### Обработка экспериментальных результатов

1. Построить градуировочный график для определения концентрации красителя:

- по вертикальной оси откладывать значения концентрации растворов до адсорбции, а по горизонтальной – соответствующие величины оптической плотности  $D_0$ ;
- на точки нанести погрешности  $\Delta D$  с помощью разносок;
- провести «наилучшую» прямую;
- выбрать на «наилучшей» прямой две произвольные точки 1 и 2 и рассчитать величину погрешности определения концентрации растворов:

$$\Delta c = \Delta D \frac{c_2 - c_1}{D_2 - D_1}.$$

2. С помощью градуировочного графика определить концентрации  $c$  всех растворов после адсорбции.

3. Рассчитать:

- величину адсорбции для каждого раствора:

$$A = \frac{(c_0 - c)V}{m},$$

где  $V$  – объем раствора, в котором проводилась адсорбция;  $m$  – масса адсорбента;

- погрешности величин адсорбции:

$$\Delta A = A \left( \frac{2\Delta c}{c_0 - c} \right);$$

- величины  $\ln A$  и

$$\Delta(\ln A) = \left| \frac{\Delta A}{A} \right|.$$

4. Построить график зависимости  $\ln A$  от  $\ln c$ :

- по вертикальной оси откладывать значения  $\ln A$ , а по горизонтальной –  $\ln c$ ;
- на точки нанести погрешности  $\Delta(\ln A)$  с помощью разносок;
- провести «наилучшую» прямую.

5. Вычислить величину константы  $n$  в уравнении Фрейндлиха (25), для чего определить (рис. 6):

- среднее значение коэффициента наклона «наилучшей» прямой по двум произвольно взятым на ней точкам 1 и 2:

$$\bar{k} = \frac{(\ln A)_2 - (\ln A)_1}{(\ln c)_2 - (\ln c)_1};$$

- по этой же формуле – величину коэффициента наклона  $k$  наиболее крутой или наиболее пологой кривых в пределах разносок;
- величину погрешности коэффициента наклона:

$$\Delta\bar{k} = |\bar{k} - k|;$$

- среднее значение константы  $n$ :

$$\bar{n} = 1/\bar{k};$$

- среднее значение погрешности  $n$ :

$$\Delta\bar{n} = \bar{n} \frac{\Delta\bar{k}}{\bar{k}};$$

- записать результат вычисления константы в виде:

$$n = \bar{n} \pm \Delta\bar{n}.$$

6. Вычислить величину константы  $K$  в уравнении Фрейндлиха, для чего получить:

- из «наилучшей» и наиболее пологой или крутой прямых величины  $\ln \bar{K}$  и  $\ln K$  соответственно;
- из величин  $\ln \bar{K}$  и  $\ln K$  вычислить величины  $\bar{K}$  и  $K$ ;
- погрешность  $K$ :

$$\Delta K = |\bar{K} - K|;$$

- записать результат в виде:

$$K = \bar{K} \pm \Delta K.$$

7. Записать уравнение Фрейндлиха для адсорбции исследованного красителя в виде:

$$A = (\bar{K} \pm \Delta K) c^{1/(\bar{n} \pm \Delta n)}.$$

- 8. Сделать выводы по работе.

## Контрольные вопросы

Контрольные вопросы см. в работе 8-2 и еще дополнительно:

1. Что является характерной особенностью твердых поверхностей?
2. Что такое пористость и удельная поверхность адсорбента?
3. Как классифицируются твердые адсорбенты по величине пор?
4. Назовите типичных представителей адсорбентов различных классов и сферы применения.
5. Как получают активированные угли и каковы их характеристики?
6. Одинаков ли механизм адсорбции на адсорбентах различных классов?
7. Справедливы ли основные уравнения адсорбции для описания адсорбции газа на твердых адсорбентах? Запишите эти уравнения.
8. Каковы основные отличия адсорбции на плоской поверхности и в порах?
9. Что такое капиллярная конденсация и чем она обусловлена?
10. Почему капиллярная конденсация в порах протекает при давлениях, меньших давления насыщенного пара адсорбирующегося газа?
11. Изобразите изотерму адсорбции при капиллярной конденсации и поясните ход этой изотермы.
12. Как получить величину избыточной удельной адсорбции на порошковом адсорбенте?
13. В чем заключаются особенности адсорбции ПАВ на границах жидкость — газ и твердая поверхность — жидкость?
14. Сформулируйте правило Ребиндера и приведите примеры.
15. Что такое эффект Ребиндера и чем он обусловлен?

### **Библиографический список**

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. / Ю.Г. Фролов. – М. : Химия, 1989. – С. 39–56, 129–198.
2. Зимон, А.Д. Коллоидная химия : учеб. / А.Д. Зимон. – 4-е изд., испр. и доп. – М. : Агар, 2003. – С. 60–89.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	3
1.1. Адсорбция как поверхностное явление.....	3
1.2. Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса.....	5
1.3. Причины и механизм адсорбции.....	9
1.4. Уравнения Генри, Фрейндлиха и Ленгмюра.....	14
2. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ «ЖИДКОСТЬ – ГАЗ».....	19
2.1. Адсорбция ПАВ.....	21
2.2. Зависимость адсорбции от концентрации адсорбтива.....	23
2.3. Предельная адсорбция.....	25
3. АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ.....	29
3.1. Особенности адсорбции на поверхности твердых тел.....	29
3.2. Адсорбция газов.....	32
3.3. Адсорбция жидкости.....	36
4. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ.....	41
4.1. Принцип измерений и лабораторная установка .....	41
4.2. Методика измерений.....	44
4.3. Обработка экспериментальных результатов.....	44
5. ПРАКТИКУМ.....	46
Лабораторная работа 8-2. Определение поверхностной активности спиртов одного гомологического ряда.....	46

Лабораторная работа 8-3. Определение теплоты, энтропии и энергии Гиббса адсорбции».....	52
Лабораторная работа 8-4. Адсорбция поверхностно-активных веществ углем.....	59
Библиографический список.....	68

Учебное издание

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Практикум по адсорбции

Составитель

Геннадий Иванович *ОСТАПЕНКО*

Технический редактор *З.М. Малявина*

Корректор *Г.В. Данилова*

Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*

Дизайн обложки: *Г.В. Карасева*

Подписано в печать 20.05.2010. Формат 60×84/16.

Печать оперативная. Усл. п. л. 4,4. Уч.-изд. л. 4,1.

Тираж 100 экз. Заказ № 1-14-10.

Тольяттинский государственный университет

445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

