Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 08.10.2024 09:15:06
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)
Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
_____О.Г. Локтионова
«28» 04 _____2023 г.

Получение изотерм адсорбции на границе поверхности раствор-газ

Методические указания к проведению лабораторных работ студентов очной и заочной форм обучения направления 18.03.01 Химическая технология, направленность Химико-технологическое производство

Курск 2023

УДК 544.77(07)

Составитель Г.В. Бурых

Рецензент
Кандидат химических наук, доцент С.Д. Пожидаева

Получение изотерм адсорбции на границе поверхности раствор-газ. Методические указания к проведению лабораторных работ студентов очной и заочной форм обучения направления 18.03.01 Химическая технология, направленность Химико-технологическое производство / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Г.В.Бурых. Курск, 2023. 12 с.

В данных методических указаниях рассмотрены основные вопросы, касающиеся вопросов проведения лабораторного практику по дисциплине «Коллоидная химия».

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки 18.03.01 Химическая технология очной и заочной форм обучения

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Форма 60x84 1/16.
Усл. печ.л. 0,7 . Уч.-изд.л 0,63 . Тираж экз. Заказ. .
Бесплатно
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция – процесс самопроизвольного поглощения вещества (адсорбтива) поверхностью адсорбента. Уравнение Гиббса устанавливает взаимосвязь величины адсорбции (Г, кмоль/кг или кмоль/м ^{2}) с изменением поверхностного натяжения Дж/м^2 от концентрации раствора (С, кмоль/м ^{3}), искомое уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)$$

где $\partial\sigma/\partial c$ – поверхностная активность.

Из уравнения Гиббса видно, что если растворенное вещество понижает поверхностное натяжение и $(\partial\sigma/\partial c)<0$, то адсорбция положительная (концентрация в поверхностном слоя больше, чем в объеме). Вещества способные накапливаться в поверхностном слое и способствующие протеканию положительной адсорбции, называются поверхностно-активными или *ПАВ*. ПАВ должны обладать поверхностным натяжением, меньшим поверхностного натяжения растворителя и малой растворимостью.

Физические процессы молекулярной адсорбции на твердой поверхности описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха. Функциональная зависимость между концентрацией и адсорбцией – изотерма адсорбции описывается уравнением Фрейндлиха:

$$A = \beta \cdot c^{\alpha}$$

где константы α и β не имеют определенного физического смысла, но могут быть использованы для характеристики пригодности адсорбента для данного случая адсорбции, а также для отражения влияния на адсорбцию тех или иных факторов. Численное значение β характеризует правильность выбора адсорбента, α в среднем принимается равным *1/3*.

Уравнение Фрейндлиха широко используется при обработке экспериментальных адсорбционных данных в инженерных расчетах и чаще всего применяется в логарифмической форме:

$$\ln A = \ln \beta + \alpha \cdot \ln c$$

позволяющей определить оба параметра графически.

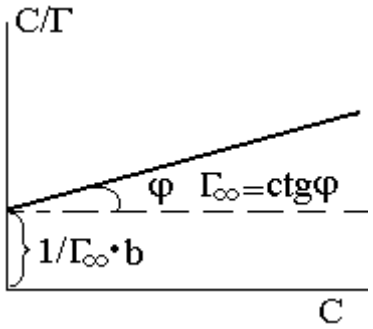
Уравнение адсорбции Ленгмюра имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_{\max}\frac{bc}{1+bc}.$$

Уравнение Лэнгмюра используют для нахождения площади, занимаемой одной молекулой. В связи с тем, что при насыщении создается возможность «молекулярного частокола» из вертикально расположенных молекул, в таком состоянии площадь, занимаемая одной молекулой, определяется площадью полярной группы, общей для молекулярного ряда.

Для этого преобразуют уравнение Лэнгмюра к виду:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot b} + \frac{c}{\Gamma_{\max}}.$$



Это уравнение прямой, которая в осях С/Г и С отсекает на оси ординат отрезок, равный $1/(\Gamma_{max} \cdot b)$, а Γ_{max} находят как котангенс угла наклона прямой, проведенной через экспериментальные точки, к оси абсцисс.

Зная поверхность адсорбции, $\Gamma_{мах}$ и N_A – число Авогадро ($6{,}02 \cdot 10^{-23}$ моль$^{-1}$), можно найти $W_м$ – площадь элементарной площадки, занимаемой молекулой адсорбтива в плотном слое на поверхности

$S = \Gamma_{мах} \cdot N_A \cdot W_м$.

Адсорбция на жидкой поверхности может приводить как к уменьшению поверхностного натяжения (например, при адсорбции малорастворимых, дифильных поверхностно-активных веществ), так и к его увеличению (в частности, при адсорбции поверхностно-инактивных веществ, т.е. хорошо растворимых в воде неорганических электролитов), или не изменять его (растворы сахаров в воде). В последнем случае вещество распределяется равномерно между поверхностным слоем и объемом раствора.

Адсорбция кислорода на поверхности мелких порошков и аэрозолей в ряде случаев может приводить к резкому ускорению процесса окисления дисперсной фазы, что может стать причиной самовозгорания и даже взрыва, например, мелкодисперсной муки, мучной, сахарной пыли и т. п. Ионная адсорбция может быть

обратимой или необратимой. Обратимая адсорбция является основой ионообменной хроматографии.

В зависимости от знака производной $d\sigma/dc$ растворенные вещества делят на поверхностно-активные ($d\sigma/dc < 0$) и поверхностно-инактивные ($d\sigma/dc > 0$). Поверхностно-активные вещества (ПАВ) характеризуются поверхностной активностью g, которая является мерой способности вещества понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Эта величина численно равна производной $d\sigma/dc$, взятой с обратным знаком, при стремлении концентрации ПАВ к нулю

$$g = -d\sigma/dc$$

Поверхностная активность ПАВ графически определяется как тангенс угла наклона касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения в точке ее пересечения с осью ординат, взятый со знаком минус.

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

К работе в лаборатории можно приступать после получения инструктажа по технике безопасности и изучения методики проведения работ.

Работа в лаборатории должна вестись аккуратно, без лишней спешки, с точным выполнением всех правил и мер предосторожности.

К работе в химической лаборатории допускаются студенты только в спецодежде (халат).

В химической лаборатории з а п р е щ а е т с я:

- проводить работы при неисправной вентиляции;
- работать на электроприборах с неисправной изоляцией проводов, переносить включенными электроприборы;
- нагревать сосуды с низкокипящими жидкостями на открытом огне или электронагревательных приборах с открытой спиралью;
- трогать и пробовать на вкус растворы, реагенты;
- выполнять работы, не связанные с заданием;
- хранить и принимать пищу, курить.

При проведении работы нельзя низко наклоняться к емкости, в которой идет реакция. Все опыты, связанные с неприятно

пахнущими, легковоспламеняющимися веществами и горючими жидкостями, следует проводить в вытяжном шкафу.

Попадание на кожные покровы растворов кислот и щелочей может привести к ожогу. При ожоге кислотой обожженное место следует обильно промыть водой, а затем раствором бикарбоната натрия из аптечки. При ожоге щелочью обожженное место необходимо также тщательно промыть водой, а затем разбавленным раствором борной кислоты из аптечки.

При возникновении очага возгорания необходимо, соблюдая спокойствие, отключить ток, удалить находящиеся вблизи горючие вещества, очаг возгорания закрыть асбестом, применить средства пожаротушения.

В дополнение к вышеизложенному необходимо также изучить инструкцию по охране труда в лаборатории.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА
ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОР-ГАЗ

Цель работы: получение изотерм адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности их водных растворов

Оборудование и реактивы: прибор для определения поверхностного натяжения, термостат, пипетки, исследуемая и стандартная жидкости.

Удельную адсорбцию исследуемого ПАВ на поверхности раствора рассчитывают по уравнению (3)

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{c}{RT} \qquad (3)$$

и значению производной $\frac{d\sigma}{dc}$, определяемой графическим методом или аналитически.

В первом случае к кривой σ = f(c) в 5-7 точках (не обязательно экспериментальных) строят касательные.

После построения изотермы адсорбции проверяют применимость уравнения (4)

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Ac}{1 + Ac} \qquad (4)$$

к экспериментальным данным. Несложными преобразованиями его можно привести к виду (уравнение 5)

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{A\Gamma\infty} + \frac{c}{\Gamma\infty} \qquad (5)$$

Для проверки применимости уравнения 4 по экспериментальным данным рассчитывают отношение c/Γ и строят график зависимости $c/\Gamma = f(c)$. Критерием применимости уравнения 4 являются линейный характер этой зависимости.

Некоторый разброс точек на графике иногда вызывает трудности при оценке характера полученной зависимости. В этих случаях трудно выбрать правильный наклон прямой и точно определить свободный член (b_0) и угловой коэффициент (b_1) прямой линии: $y = b_0 + b_1 x$/

Для проверки линейности зависимости $y = f(x)$ и определения констант b_0 и b_1 , наиболее близких к истинному значению, рекомендуется пользоваться методом наименьших квадратов. Расчетные формулы метода в общем виде $y = c/\Gamma$, $x = c$, $b_0 = 1/(A\Gamma_{\infty})$, $b_1 = 1/\Gamma_{\infty}$).

Вывод о линейном характере зависимости $y = f(x)$ в методе наименьших квадратов основывается на значении выборочного коэффициента корреляции (формула 3)

$$Q = b_1 \frac{\sqrt{n \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} x_i)^2}}{n \sum_{i=1}^{n} y^2 - (\sum_{i=1}^{n} y_i)^2} \qquad (3)$$

который тем ближе к 1, чем ближе зависимость $y = f(x)$ к линейной.

Коэффициент b_0 и b_1 рассчитывают по формулам 4 и 5

$$b_1 = \frac{n \sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x^i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n \sum_{i=1}^{n} y_i^2 - (\sum_{i=1}^{n} y^i)^2} \qquad (4)$$

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i - b_1 \sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad (5)$$

здесь x_i и y_i значения абсциссы и ординаты экспериментальной точки; n – объем выборки (число точек).

Исходные данные и результаты их обработки методом наименьших квадратов заносят в таблицу 2.

Для расчета **Г** вторым методом в области сравнительно высоких концентраций пользуются уравнением 6:

$$\Delta\sigma = B\ln A + B\ln c \qquad (6)$$

Если график зависимости $\Delta\sigma = f(lnc)$ представляет собой прямую линию, то константы A и B определяют по линейному участку зависимости $\Delta\sigma = f(lnc)$. Константа B равна тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс, а константа $A = 1/c_0$, где c_0- концентрация, при которой $\Delta\sigma = 0$.

Таблица 2 - Данные для нахождения выборочного коэффициента корреляции и коэффициентов прямой линии

№ опыта	x	y	x^2	y^2	xy
1					
2					
3					
.. ....					
n	$\sum_{i=1}^{n} x_i$	$\sum_{i=1}^{n} y_i$	$\sum_{i=1}^{n} = x_i^2$	$\sum_{i=1}^{n} = y_i^2$	$\sum_{i=1}^{n} x_i\, y_i$

Далее по известным значениям констант A и B рассчитывают $\Delta\sigma$ при различных $\boldsymbol{c}$. После такой проверки по константам A и B рассчитывают Г при различных концентрациях раствора.

Независимо от метода вычисления удельной адсорбции работа заканчивается расчетом Γ_∞ (по угловому коэффициенту $c/\Gamma = f(c)$ или

по формуле $\Gamma_\infty = B(RT)^{-1}$) и характерных размеров молекул ПАВ по формулам 6 и 7

$$S_o = 1/(\Gamma_\infty N_a), \quad (6)$$

$$\delta = (\Gamma_{max} M)/d, \quad (7)$$

Порядок выполнения работы

В данной работе строят изотермы адсорбции (график зависимости Г = f (c)) ПАВ на поверхности его водного раствора. Для этого методом наибольшего давления пузырьков определяют поверхностное натяжение растворов ПАВ различной концентрации (следует приготовить не менее 8 растворов).

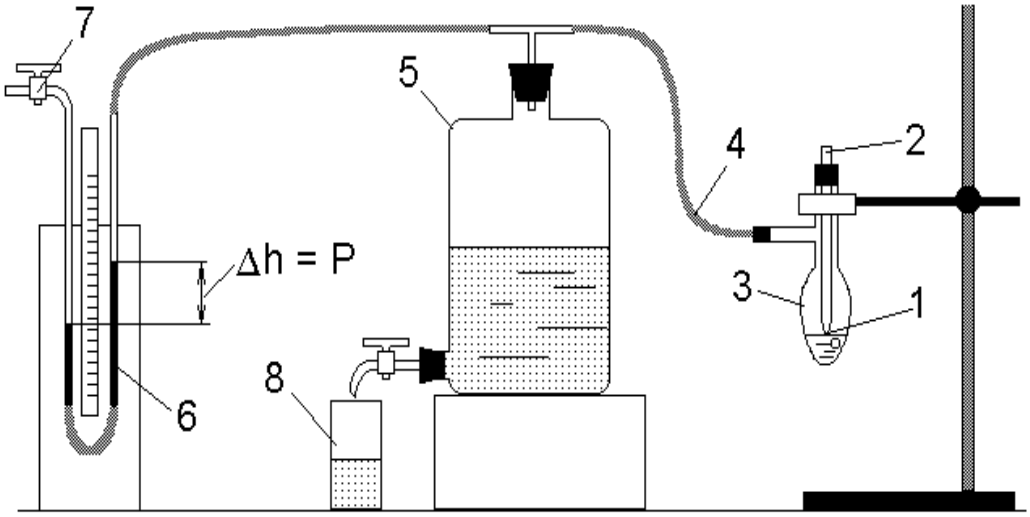
Максимальное давление в пузырьке в простейшем варианте можно измерить с помощью прибора Ребиндера. Прибор состоит из измерительной ячейки с капилляром, аспиратора, с помощью которого создают внешнее давление, и микроманометра (рисунок 1).

Измерения $\Delta P_{мак}$ проводят следующим образом. Исследуемую жидкость наливают в ячейку до уровня, при котором кончик капилляра погружается в нее не более чем на 1 мм (избыток жидкости отбирают с помощью капилляра). Ячейку соединяют отводной трубкой с аспиратором и краном микроманометра.

Вращая регулятор уровня манометрической жидкости, устанавливают мениск в манометрической трубке против нулевой отметки. Кран поворачивают по часовой стрелке, соединяя микроманометр с системой разрежения, в результате чего манометрическая жидкость поднимается в трубке.

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

пульсацию жидкости в измерительной трубке, добиваются



равномерного проскока пузырьков, с интервалом 20-30 с. Время

1- жидкость; 2- капилляр; 3-ячейка;4-соединительная трубка; 5-аспиратор; 6-регулятор уровня монометрической жидкости; 7-трехходовой кран; 8-приемник

Рисунок 1 – Схема установки Ребиндера

образования и отрыва пузырьков воздуха регулируют путем изменения скорости вытекания воды из аспиратора. Если показания манометра $\Delta p_{\text{макс.}}$ в течение 2-3 мин не изменяется, то его считают установившимся и записывают в журнал.

Чтобы исключить трудоемкую операцию по измерению радиуса капилляра, для определения поверхностного натяжения используют относительный метод. Для этого находят константу ячейки $\Re$, которую рассчитывают по значения максимального давления $\Delta p_{\text{ст}}$ и поверхностного натяжения $\sigma_{\text{ст}}$ для стандартных жидкостей (обычно дистиллированной воде) по формуле (1):

$$\Re = \frac{\sigma_{\text{ст}}}{\Delta p_{\text{ст}}}$$

Определив коэффициент $\Re$ и измерив давление $\Delta p_{\text{макс.}}$ для исследуемой жидкости, рассчитывают значение поверхностного натяжения по формуле (2)

$$\delta_{\text{ж-г}} = \Re \Delta p_{\text{макс.}} \quad (2)$$

Измеряют высоту столба манометрической жидкости при отрыве пузырька воздуха в растворах семи концентраций, приготавливаемых последовательным разбавлением вдвое исходного раствора.

Полученные данные заносят в таблицу 3

Таблица 3 -Результаты исследования адсорбции ПАВ на поверхности его водного раствора

Количество воды для разбавлния,см^3							
Концентрация раствора *c*, моль/м^3							
Высота столба манометрической жидкости при отрыве пузырька воздуха *H ,мм*							
Среднее значение *H,* мм							
Поверхностное натяжение растворов , σ Н/м							

Константу пипетки рассчитывают по величине поверхностного натяжения дистиллированной воды σ_0 при температуре опыта.

Вопросы для самоподготовки

1. Что называется адсорбцией?
2. Что такое поверхностная активность? Приведите примеры поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ?
3. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса.
4. Связь между уравнениями Гиббса, Шишковского и Лэнгмюра.
5. Физический смысл постоянных в уравнении Лэнгмюра.
6. Методы измерения поверхностного натяжения.
7. Как количественно характеризуется адсорбция?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы). -М.: Химия, 1989. 487 с.

2. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/ Под ред. Ю.Г.Фролова. —М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1986. 310 с.

3. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии. -М.: Высшая школа, 1983. 215 с.

4. Бурых Г.В. Коллоидные системы и их свойства: учеб.пособие/Г.В.Бурых; Юго-зап.гос.ун-т.- Курск, 2018. - 102 с.

5. Меерсон С.И., Хавкина Б.Л. Коллоидная химия. М.: Изд-во Моск. текстильной академии, 1981. 112с.

6. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. -М.: Химия, 1975.