

АДСОРБЦИЯ

ПРАКТИЧЕСКИЕ РУКОВОДСТВА К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Иваново

2009

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

АДСОРБЦИЯ
ПРАКТИЧЕСКИЕ РУКОВОДСТВА
К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Составители: М.В. Улитин
Н.Ю. Шаронов
А.А. Фёдорова

Иваново 2009

УДК 544.723(072)

Адсорбция. Практические руководства к выполнению лабораторного практикума: методические указания. / Сост.: М.В. Улитин, Н.Ю. Шаронов, А.А. Фёдорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2009. – 56 с.

В методических указаниях изложены основы теории адсорбции, необходимые для освоения экспериментальных методов исследования адсорбционных равновесий в гетерогенных системах с различными межфазными поверхностями. Рассмотрены методы исследования процессов адсорбции и экспериментального измерения поверхностных натяжений жидкостей. Приведены описания основных лабораторных работ, выполняемых студентами химико-технологических специальностей и направлений подготовки при изучении курсов «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы». Даны рекомендации по методам статистической обработки полученных экспериментальных данных.

Методические указания предназначены для подготовки к лабораторным практикумам дисциплин «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы» студентов технологических специальностей химико-технологических и химических факультетов политехнических вузов, а также студентов направления «Химия». Могут быть использованы при подготовке магистров, специализирующихся в области теории и практики поверхностных явлений, адсорбции, дисперсных систем, гетерогенного катализа, плазмохимии и экологии.

Рецензент

доктор химических наук М.В. Ключев
(Ивановский государственный университет)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ АДСОРБЦИИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ФАКТЫ	6
1.1. Определение, причины и виды адсорбции	6
1.2. Метод избытков Гиббса	11
1.3. Особенности процессов адсорбции на жидких поверхностях и их количественное описание	14
1.4. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества	19
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	25
2.1. Методы измерения поверхностного натяжения на границах раз- дела фаз жидкость/газ	27
2.1.1. Метод капиллярного поднятия	27
2.1.2. Метод висящей или падающей капли	28
2.1.3. Метод отрыва кольца	29
2.1.4. Метод максимального давления газового пузырька	30
2.2. Определение погрешностей эксперимента	32
2.3. Описание лабораторных работ	35
3. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБО- РАТОРНОГО ПРАКТИКУМА К РАЗДЕЛУ «АДСОРБЦИЯ»	47
4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	52
ПРИЛОЖЕНИЯ	54
Список рекомендуемой литературы	55

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция относится к наиболее известному и широко распространенному классу поверхностных явлений. Процессы адсорбции лежат в основе разнообразных методов и технологий капсулирования газов и жидкостей, крашения текстильных материалов, очистки газовых выбросов и сточных вод, средств химической защиты, определяют закономерности протекания гетерогенных и гетерогенно-каталитических процессов. Современное развитие целого ряда наук, таких как гетерогенный катализ, нефтехимия, текстильная химия, базируется на достижениях в области теории адсорбции. Не случайно теория адсорбции, наряду с теоретическими положениями поверхностных явлений, составляет основу коллоидной химии.

Адсорбция протекает на межфазных поверхностях, существенно различающихся по физико-химическим свойствам. В адсорбционных взаимодействиях могут принимать участие как молекулы, так атомы и ионы адсорбирующихся веществ. Данные процессы протекают в адсорбционных объемах межфазных поверхностей, которые не могут быть точно определены и имеют "полумикроскопические" размеры, которые отвечают граничным областям применения законов классической термодинамики по молярным количествам адсорбирующихся веществ. Полумикроскопический характер адсорбционных слоев и неопределенность границ образования поверхностных фаз, образующихся в ходе адсорбции, определяют большие сложности в теоретическом описании и экспериментальных исследованиях адсорбционных равновесий.

Размеры адсорбционных объемов межфазных поверхностей соответствуют размерам наноструктур, лежащих в основе нанохимии. По сути дела, адсорбция представляет собой основу большинства нанотехнологий. Мономолекулярные слои полупроводников на твердых подложках являются базой для изготовления микросхем, процессоров, пьезоэлементов и других изделий радиоэлектроники и связи. Поэтому адсорбционные явления следует считать основой современных высоких и наукоемких технологий.

Все теории адсорбции базируются на результатах исследований адсорб-

ционных равновесий в различных системах. Поэтому знание особенностей адсорбционного эксперимента, умение изучающих процессы адсорбции корректно определять количественные характеристики адсорбционных равновесий, проводить физически обоснованную обработку и интерпретацию полученных экспериментальных данных во многом определяют компетенции будущего специалиста в области поверхностных явлений и адсорбции.

В методических указаниях изложены теоретические положения, необходимые для освоения экспериментальных методов исследования адсорбционных равновесий. Рассмотрены классические методы исследования процессов адсорбции и экспериментального измерения поверхностных натяжений жидкостей. Лабораторные работы, предлагаемые пособием к выполнению, соответствуют Государственным образовательным стандартам высшего профессионального образования в области химии и химической технологии и рабочим программам дисциплин «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы». Кроме того, в пособии даны рекомендации по методам статистической обработки полученных экспериментальных данных, технике безопасности при работе в лаборатории и приведены контрольные вопросы для проверки знаний студентов в ходе самостоятельной работы.

Методические указания предназначены для подготовки к лабораторным практикумам дисциплин «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы» студентов технологических специальностей химико-технологических и химических факультетов политехнических вузов, а также студентов направления «Химия». Могут быть использованы при подготовке магистров, специализирующихся в области теории и практики поверхностных явлений, адсорбции, дисперсных систем, гетерогенного катализа, плазмохимии и экологии.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ АДСОРБЦИИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ФАКТЫ

1.1. Определение, причины и виды адсорбции

Адсорбцией называется процесс самопроизвольного изменения концентраций веществ в межфазных поверхностных слоях по сравнению с объемными фазами гетерогенных систем. Данное определение явления адсорбции полностью отражает физико-химические особенности протекающих процессов и является наиболее общим. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией* адсорбированного вещества.

Атомы и молекулы веществ, локализованные на межфазной поверхности, обладают избыточной энергией некомпенсированных валентных связей, могут нести избыточный электрический заряд и поэтому отличаются от составляющих объемных фаз, как по геометрическому положению, так и по энергетическому состоянию. Очевидно, что межфазная поверхность оказывает возмущающее воздействие на прилегающие к ней фазы. Несмотря на то, что уже на сравнительно небольших расстояниях от границы раздела фаз влияние поверхности становится крайне незначительным, ее свойства будут во многом определять закономерности процессов и явлений, происходящих в объемных фазах и диспергированных гетерогенных системах в целом.

Образование межфазных поверхностей связано с затратами энергии на разрушение кристаллической решетки или разрыв ковалентных связей. Поэтому свободная энергия образования поверхности раздела фаз всегда имеет положительные значения. Это необходимое условие для существования межфазных поверхностей, поскольку в случае отрицательной свободной энергии образования поверхность будет самопроизвольно возрастать вплоть до полного диспергирования одной фазы в другой. Возникающую избыточную энергию поверхностных слоев следует учитывать в расчетах термодинамических функций, описывающих состояние гетерогенных систем.

К примеру, изменение энергии Гиббса dG'' поверхностного слоя двухфазной гетерогенной системы можно найти из уравнения:

$$dG^v = -S^v dT + v dP + \varphi^v dq^v + \sum_i \mu_i^v dn_i^v + \sigma^v dv, \quad (1)$$

где T , P – температура и давление фаз гетерогенной системы; S^v , φ^v , q^v – энтропия, электрический потенциал и заряд поверхностного слоя; μ_i^v , n_i^v – химический потенциал и число молей i -го компонента в поверхностном слое; v – объем поверхностного слоя на границе раздела.

При постоянных давлении, температуре и электрическом заряде фаз условие равновесия процессов, протекающих на межфазной поверхности, можно записать:

$$dG_{P,T,q}^v = \sum_i \mu_i^v dn_i^v + \sigma^v dv = 0. \quad (2)$$

Последнее слагаемое в правой части уравнения (1) определяет избыточную энергию границы раздела фаз. При установлении равновесия (2) гетерогенная система должна достигнуть минимума энергии Гиббса. При условии постоянства положительного характера величины $\sigma^v dv$ это будет происходить за счет самопроизвольного изменения химических потенциалов и числа молей компонентов объемных фаз в поверхностном слое, т.е. за счет адсорбции веществ на межфазной поверхности.

Величина адсорбции численно равна числу молей адсорбата, которое переходит в поверхностный слой при установлении адсорбционного равновесия. Величины адсорбции относят к единице массы адсорбента или к единице площади его поверхности, и величина адсорбции должна иметь размерность [моль/г адсорбента] или [моль/м² межфазной поверхности].

Итак, в гетерогенной системе между межфазным поверхностным слоем и объемными фазами устанавливается **адсорбционное равновесие**. Равновесные адсорбционные процессы обратимы, если стадии адсорбции и десорбции протекают через одни и те же равновесные состояния. Однако, к примеру, в случае образования в межфазном поверхностном слое устойчивых двумерных химических соединений процессы адсорбции могут протекать необратимо, а процесс быть неравновесным.

Скорости установления адсорбционного равновесия зависят от температуры. Характер этой зависимости определяют закономерности активации моле-

кул адсорбирующихся веществ. При **активированной адсорбции** процесс протекает через энергетический барьер, и скорости адсорбции возрастают с ростом температуры. Если адсорбция протекает без затрат энергии на активацию, то скорости установления равновесия не зависят от температуры, а адсорбция называется **неактивированной**.

В теории адсорбции фаза, на поверхности которой протекают адсорбционные взаимодействия (как правило, более плотная фаза), называется **адсорбентом**, а адсорбирующееся вещество – **адсорбатом** или **адсорбтивом**. В зависимости от природы межфазной поверхности и гомогенной фазы, из которой происходит процесс адсорбции, различают следующие типы адсорбционных систем:

- адсорбция газов и паров на твердых поверхностях;
- адсорбция на границах раздела фаз жидкость/жидкость и жидкость/газ, или адсорбция на жидких поверхностях;
- адсорбция на границе раздела фаз твердое/жидкость, или адсорбция из растворов на поверхности твердых тел.

Область пространства, в которой протекает адсорбция, называется **адсорбционным объемом** межфазной поверхности. Адсорбционный объем зависит от размеров **поверхностного слоя**. Если геометрические размеры молекул адсорбата и адсорбционного объема близки, то на поверхности формируется **мономолекулярный адсорбционный слой**. При больших адсорбционных объемах, размеры которых могут превышать несколько молекулярных диаметров, в поверхностном слое протекают процессы **полимолекулярной адсорбции**. Мономолекулярные адсорбционные слои образуются в основном на поверхности жидкостей. На твердых поверхностях процессы адсорбции могут носить как моно-, так и полимолекулярный характер. Далее рассматриваются лишь процессы адсорбции на границах раздела жидкость/газ.

Наиболее важную роль в формировании мономолекулярных адсорбционных слоев на твердых адсорбентах играют **адсорбционные** или **активные центры** поверхности, которые представляют собой поверхностные образова-

ния, принимающие участие в адсорбционных взаимодействиях с молекулами адсорбата. В качестве активных центров можно рассматривать атомы, молекулы, их группы или ионы на поверхности адсорбента, обладающие избыточным электрическим зарядом, энергией свободных валентных связей, либо свободными электронными парами, принимающими участие в донорно-акцепторном взаимодействии. К примеру, адсорбция фенолов из воды на активированном угле протекает с образованием донорно-акцепторных комплексов, и в качестве активного центра поверхности – донора электронной пары выступает кислород, химически связанный поверхностью угля. Следует отметить, что понятие "активный центр" не применяется для жидкостей вследствие высокой лабильности (изменчивости) их структуры.

Адсорбционные взаимодействия в поверхностных слоях могут иметь локализованный или делокализованный характер. *Локализованная адсорбция* предусматривает жесткое связывание атомов или молекул адсорбата активными центрами межфазной поверхности и полное отсутствие поступательного движения частиц в поверхностном слое. При *делокализованной адсорбции* частицы адсорбата обладают заметной подвижностью и способны перемещаться в пределах адсорбционного объема межфазной поверхности. Адсорбция на поверхности жидкостей всегда носит делокализованный характер, а в адсорбционных объемах твердых поверхностей наблюдается как локализованная, так и делокализованная адсорбция вещества.

Адсорбционные взаимодействия в многокомпонентных смесях протекают по механизмам независимой, вытеснительной и конкурентной адсорбции. При *независимой*, или *неконкурентной* адсорбции компоненты смеси связываются разными типами активных центров поверхности, поэтому адсорбция одного компонента не влияет на адсорбционные свойства других веществ. Если один из компонентов смеси обладает значительно более высокой адсорбционной способностью, чем другие, и преимущественно связывается активными центрами поверхности, то механизм адсорбции будет *вытеснительным*. В случае, когда компоненты обладают близкой адсорбционной способностью и способны

совместно адсорбироваться на активных центрах поверхности, адсорбция будет протекать по *конкурентному* механизму.

Одной из важных характеристик поверхностных слоев является *степень заполнения поверхности θ* , которая численно равна отношению величины адсорбции при данной концентрации адсорбата в объеме фазы к емкости плотноупакованного монослоя. *Емкость плотноупакованного монослоя a_m* связана с поверхностной концентрацией активных центров и в общем случае зависит от природы адсорбирующегося вещества. В ходе мономолекулярной адсорбции степени заполнения поверхности при высоких равновесных давлениях или концентрациях адсорбата лишь приближаются к единице. Превышение величин адсорбции емкости плотноупакованного монослоя однозначно свидетельствует о формировании на поверхности адсорбента полимолекулярных адсорбционных слоев.

В процессе адсорбции в поверхностном слое возникают адсорбционные комплексы определенной структуры, образованные молекулами адсорбата и активными центрами границы раздела фаз. Состав и строение адсорбционных комплексов, а также энергии связи адсорбата с активными центрами зависят от химических свойств и структуры поверхности адсорбента, строения и физико-химических свойств молекул адсорбата. Поэтому природа адсорбционных взаимодействий определяет термодинамические закономерности адсорбции.

В теории адсорбции все адсорбционные процессы разделяют на две группы: *физическую адсорбцию* (адсорбционные связи молекул адсорбата в поверхностном слое образуются в основном в результате межмолекулярных взаимодействий) и *химическую адсорбцию*, или *хемсорбцию* (устойчивые *двухмерные поверхностные соединения* возникают за счет химического взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами поверхности).

Одной из наиболее важных количественных характеристик адсорбционных равновесий являются величины адсорбции веществ. Величины адсорбции зависят от природы адсорбата и адсорбента, температуры, равновесного давления или концентрации адсорбата в объеме гомогенных фаз адсорбционной сис-

темы, могут быть измерены экспериментально и служат основой для теоретического описания термодинамических закономерностей процессов адсорбции.

Для количественного описания явлений адсорбции используются величины адсорбции: полной – a и избыточной (гиббсовской) – Γ (гамма).

Полная адсорбция, или **адсорбция полного содержания**, равна числу молей адсорбирующегося вещества, содержащегося в адсорбционном объеме межфазной поверхности, отнесенному к единице адсорбционного пространства (единице площади или массы адсорбента). **Избыточная адсорбция** соответствует числу молей адсорбата, определяемому избыточным содержанием вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в таком же объеме фазы. Величины полной адсорбции всегда положительны, в то время как избыточная адсорбция может быть как положительной, так и отрицательной.

Поскольку поверхностный слой, разделяющий две фазы, является полумикроскопической областью пространства, то определить его толщину или объем крайне затруднительно. Поэтому для расчета величин полной адсорбции и параметров состояния адсорбированных веществ из данных эксперимента всегда используется один из фундаментальных модельных подходов: **метод избытков Гиббса** или **метод полного содержания**.

1. 2. Метод избытков Гиббса

В **методе избытков Гиббса** поверхностный слой не рассматривается как физический объект, характеризующийся абсолютными значениями экстенсивных параметров состояния. Описание поверхностного слоя проводится с помощью так называемых **избыточных величин**, или **поверхностных избытков**, которые находят как разность экстенсивных свойств реальной гетерогенной системы и некоторой идеализированной **системы сравнения** – своеобразного "нулевого уровня", необходимого для проведения всего комплекса термодинамических расчетов.

Принципиальное различие в величинах полной и избыточной адсорбции иллюстрирует рис. 1. Гиббсовской адсорбции соответствует площадь под кривой только с двойной штриховкой, а полной – вся площадь с двойной и одинарной штриховками.

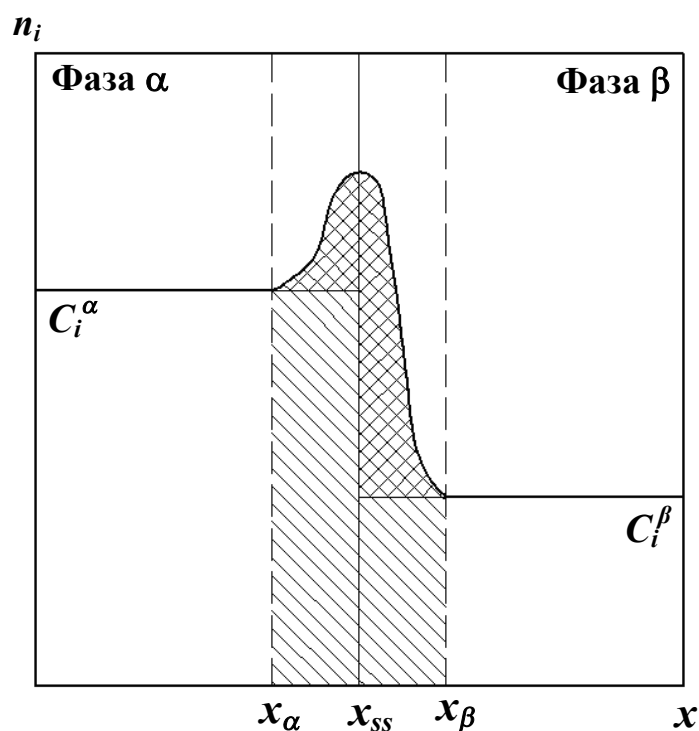


Рис. 1. К определению величин полной и избыточной адсорбции

где σ – межфазное натяжение, Γ_i и μ_i – величина избыточной адсорбции и химический потенциал i -го компонента системы соответственно.

Выражение (3) называется *адсорбционным уравнением Гиббса* для процессов адсорбции и представляет собой фундаментальное уравнение термодинамики поверхностных слоев. Уравнение Гиббса получено с использованием термодинамических представлений в отношении поверхностного слоя и равновесной с ним объемной фазы, поэтому является универсальным и может применяться для различных гетерогенных систем независимо от химической природы и фазового состояния адсорбата и адсорбента.

Для процессов адсорбции в двухфазных двухкомпонентных гетерогенных системах, состоящих из адсорбента – индекс "1"– и адсорбата – индекс "2", уравнение Гиббса (3) записывается в виде:

Размерность величин адсорбции, согласно их определению, может быть *моль/м²*, а в случае твердых адсорбентов еще и *моль/г*.

Взаимосвязь между химическим потенциалом компонента в объемной фазе и количественной характеристикой процесса адсорбции отражает фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (3)$$

$$-d\sigma = S_a^s dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 . \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что состояние рассматриваемой адсорбционной системы формально описывают три независимые переменные. Однако, если записать уравнения Гиббса-Дюгема для объемных фаз, граничащих с межфазной поверхностью, то выражение (4) преобразуется к виду:

$$-d\sigma = \left[S_a^s - \Gamma_1 \frac{S^\beta - S^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} \right] dT + \left[\Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{c_2^\beta - c_2^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} \right] d\mu_2 . \quad (5)$$

При постоянной температуре уравнение (5) переходит в:

$$-d\sigma = \left[\Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{c_2^\beta - c_2^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} \right] d\mu_2 = \Gamma_{21} d\mu_2 . \quad (6)$$

Величину Γ_{21} в уравнении (6) называют *относительной адсорбцией*:

$$\Gamma_{21} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{c_2^\beta - c_2^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} . \quad (7)$$

Так как относительная адсорбция характеризует изменение количеств адсорбированных веществ непосредственно в присутствии адсорбента как неотъемлемого компонента всех адсорбционных систем, то именно относительная адсорбция измеряется в адсорбционном эксперименте. Из уравнения (7) следует, что результаты адсорбционных измерений не зависят от положения разделяющей поверхности. Если ее положение выбрать таким образом, чтобы $\Gamma_1 = 0$, то в условиях эксперимента величина относительной адсорбции будет равна величине избыточной адсорбции адсорбирующегося вещества, и уравнение Гиббса преобразуется в выражение:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 . \quad (8)$$

Уравнение Гиббса в виде (8) наиболее часто применяют при описании процессов адсорбции в различных гетерогенных системах. Учитывая, что в идеальных и предельно разбавленных растворах химический потенциал находится через молярные концентрации растворенных веществ, получим выражение для бесконечно малого изменения химического потенциала $d\mu_2$:

$$\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln C_2 ; \quad d\mu_2 = RT d \ln c_2 = RT \frac{dC_2}{C_2} . \quad (9)$$

Уравнение Гиббса для расчета величин избыточной адсорбции из идеальных и предельно разбавленных растворов приводится к виду:

$$\Gamma_2 = -\frac{C_2}{RT} \frac{d\sigma}{dC_2} . \quad (10)$$

Выражение (10) позволяет рассчитать величины избыточной адсорбции адсорбата с использованием изотерм поверхностного натяжения и в конечном итоге получить *изотермы адсорбции* – зависимости величин адсорбции от равновесных давлений или концентраций вещества в объемной фазе при постоянной температуре.

1.3. Особенности процессов адсорбции на жидких поверхностях и их количественное описание

Основные особенности процессов адсорбции на границах раздела фаз жидкость–газ заключаются в следующем.

- В результате высокой подвижности и лабильности жидкие *межфазные поверхности* всегда равны *внешней поверхности границы раздела фаз*.
- Постоянство изотропных свойств жидкостей и жидких растворов определяет их структурную и энергетическую однородность. Поэтому межфазные поверхности жидкостей обладают *энергетической и геометрической однородностью*.
- Состояние адсорбционных слоев на поверхности жидкостей определяет в основном энергия *межмолекулярных взаимодействий*. Химические взаимодействия с высокой энергией адсорбционной связи в поверхностных слоях полностью отсутствуют. Поэтому энергии адсорбционной связи адсорбата невелики и быстро убывают с увеличением расстояния от межфазной поверхности.
- Интенсивные сольватационные взаимодействия в растворах ограничивают область действия адсорбционных потенциалов границ раздела фаз. Поэтому

адсорбционный объем жидких поверхностей невелик, их протяженность сравнима с размерами молекул адсорбата, и процессы адсорбции протекают в *мономолекулярных адсорбционных слоях*.

- Поверхности жидкостей на молекулярном уровне находятся в сильно возмущенном состоянии. Молекулы адсорбата способны перемещаться по границе раздела фаз в результате поверхностной диффузии и переходить в сопряженные гомогенные фазы. Поэтому адсорбат на поверхности жидкостей всегда находится в *делокализованном состоянии*.
- Поверхностное натяжение жидкостей может быть точно измерено экспериментально. Поэтому энергетические характеристики поверхности жидкостей могут быть определены из поверхностного натяжения.

Малые величины межфазной поверхности и количества адсорбированных веществ затрудняют использование в исследованиях закономерностей адсорбции на жидких поверхностях классических объемного и весового методов адсорбционных измерений. Поэтому для получения изотерм адсорбции на границах раздела фаз жидкость/газ чаще всего применяют специальные методы и подходы.

Так как энергетическое состояние поверхности жидкостей непосредственно связано с поверхностным натяжением, то в исследованиях адсорбционных равновесий на жидких поверхностях в основном используют методы, основанные на *фундаментальном уравнении Гиббса*.

Так, в случае преимущественной адсорбции одного компонента для идеальных или разбавленных растворов фундаментальное уравнение Гиббса может быть записано в виде (10).

Вид уравнения (10) указывает на то, что изотермы избыточной адсорбции на жидких поверхностях могут быть получены из *экспериментальных изотерм поверхностного натяжения*. Пример получения данных для построения изотерм избыточной адсорбции на основании экспериментальных изотерм поверхностного натяжения для растворов поверхностно-активного вещества представлен на рис. 2.

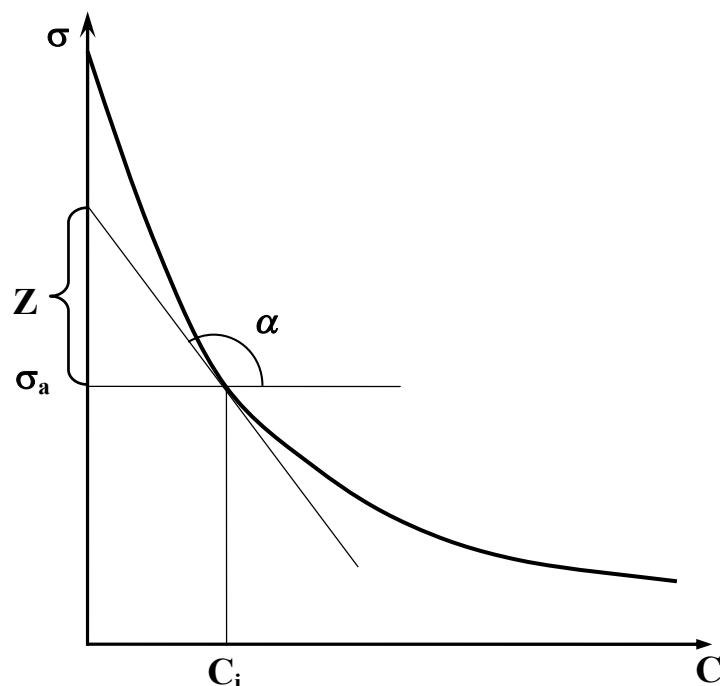


Рис. 2. К расчету величин избыточной адсорбции растворенных веществ из изотерм поверхностного натяжения растворов

В некоторой точке с концентрацией адсорбата C_i на изотерме поверхностного натяжения проводят касательную к зависимости и находят величину Z . Тогда уравнение Гиббса (10) запишется:

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{RT} \frac{d\sigma}{dC_i} = -C_i \operatorname{tg} \alpha = \frac{Z}{RT} \quad (11)$$

Из выражения (11) следует, что значение Z пропорционально избыточной адсорбции Γ_i . Измеряя величины Z при разных концентрациях растворенных веществ C_i , получают изотермы адсорбции. В другом подходе из зависимости на рис. 2 находят тангенсы углов наклонов касательных к оси абсцисс при различных C_i и по уравнению (11) рассчитывают величины избыточной адсорбции. Адсорбционные равновесия на границах раздела фаз жидкость/газ описываются изотермой мономолекулярной адсорбции. Уравнение изотермы Лэнгмюра получено в рамках стехиоиметрической теории адсорбции с использованием допущения о формировании идеального адсорбционного слоя на поверхности жидкости.

Идеальным адсорбционным слоем называется слой, в котором:

- 1) толщина адсорбционного слоя не превышает размеров адсорбирующихся молекул;

- 2) при полном заполнении идеального адсорбционного слоя образуется плотноупакованный монослой емкостью a_m , структура которого связана с удельной поверхностью адсорбата и геометрией образующихся адсорбционных комплексов;
- 3) активные центры поверхности в идеальном адсорбционном слое обладают свойством энергетической однородности, т.е. теплоты адсорбции не зависят от степени заполнения поверхности;
- 4) взаимодействия адсорбат–адсорбат в идеальном адсорбционном слое отсутствуют.

Так, уравнение Лэнгмюра в случае адсорбции растворенных веществ на поверхности жидкостей записывается в виде:

$$a = a_m \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (12)$$

В линейных координатах уравнение (12) может быть представлено как

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} C \quad (13)$$

или

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m b} C + \frac{1}{a_m} \quad (14)$$

Обработка экспериментальных изотерм в линейных координатах уравнения Лэнгмюра (13) или (14), как показано на рис. 3, позволяет найти термодинамические характеристики адсорбционных равновесий: адсорбционный коэффициент b и величину предельной адсорбции растворенного вещества a_m .

Расчеты показывают, что уравнение (12) хорошо описывает закономерности адсорбции на жидких поверхностях. В некоторых адсорбционных системах адсорбционные коэффициенты b зависят от степени заполнения поверхности, что связано с межмолекулярным взаимодействием адсорбат–адсорбат в реальных адсорбционных слоях. Однако в большинстве случаев изотермы Лэнгмюровского типа наиболее точно описывают закономерности адсорбции на поверхности жидкостей.

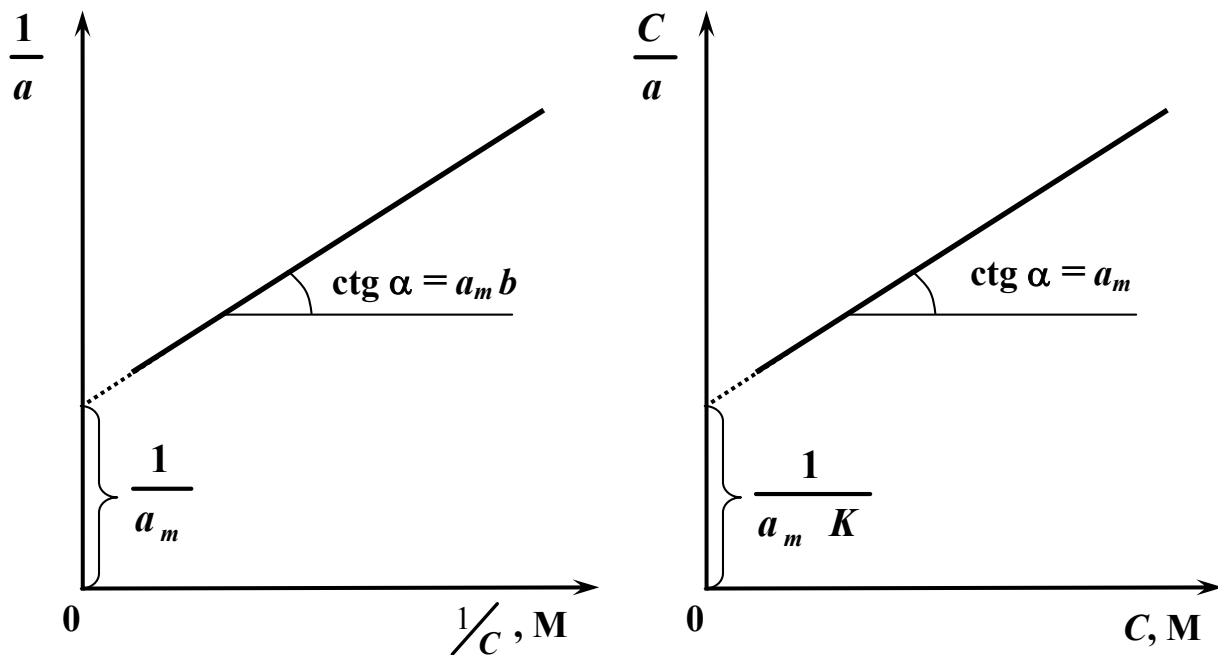


Рис. 3. Определение величин предельной адсорбции (a_m) и адсорбционного коэффициента (b) с помощью линейной формы уравнения Лэнгмюра

Экспериментальные исследования физико-химических свойств растворов электролитов и неэлектролитов были проведены Б. Шишковским. Он установил, что зависимости поверхностного натяжения водных растворов от концентрации растворенных веществ описываются уравнением:

$$\sigma_0 - \sigma = A \ln(1 + B C_i), \quad (15)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя; A и B – эмпирические константы, зависящие от температуры и природы растворенного вещества.

Уравнение (15) получило название уравнения Шишковского.

Зависимость поверхностного натяжения двухкомпонентного раствора от концентрации растворенного вещества также можно описать с позиций совместного использования метода избытков Гиббса и теории Лэнгмюра. Тогда для процессов молекулярной адсорбции из идеальных или разбавленных растворов сочетание уравнений (10) и (12) позволяет получить равенство:

$$-\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = a_m \frac{bC}{1+bC}. \quad (16)$$

При разделении переменных выражение (16) преобразуется к виду:

$$-d\sigma = a_m RT \frac{b}{1+bC} dC. \quad (17)$$

Интегрирование выражения (17) в пределах от чистого растворителя с $\sigma = \sigma_0$ и $C_i = 0$ до раствора с конечными значениями поверхностного натяжения σ и концентрации C_i позволяет получить уравнение:

$$\sigma_0 - \sigma = a_m RT \ln(1 + bC) . \quad (18)$$

Уравнение (18) описывает зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенных веществ и тождественно уравнению Шишковского. Сопоставление выражений (15) и (18) показывает, что эмпирические константы A и B уравнения Шишковского имеют четкий физический смысл: константа A связана с предельной адсорбцией растворенного вещества a_m , а B численно равна адсорбционному коэффициенту b , т.е. концентрационной константе адсорбционного равновесия:

$$A = a_m RT ; \quad B = b . \quad (19)$$

Так как величина a_m определяет посадочные площадки полярной группы, которые в гомологических рядах ПАВ постоянны, то величина константы A не зависит от природы растворенного вещества, а константа B , напротив, определяется природой молекулы ПАВ.

В области низких концентраций растворенных веществ вид уравнения (16) изменяется. При низких концентрациях адсорбата адсорбционные равновесия описывает изотерма Генри, и равенство (16) записывается в виде:

$$-\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = a_m bC = K_r C . \quad (20)$$

После интегрирования в пределах от чистого растворителя с $\sigma = \sigma_0$ и $C_i = 0$ до раствора с конечными σ и C_i равенство (20) преобразуется к виду:

$$\sigma_0 - \sigma = K_r RT C . \quad (21)$$

1.4. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества

Явление адсорбции на межфазной поверхности жидкость/газ заключается в самопроизвольном изменении концентраций компонентов раствора в поверхностном слое под влиянием избыточной энергии межфазной поверхности, связанной с поверхностным натяжением. Возможные зависимости поверхностного

натяжения и избыточной адсорбции от концентрации вещества в объемной фазе приведены на рис.4.

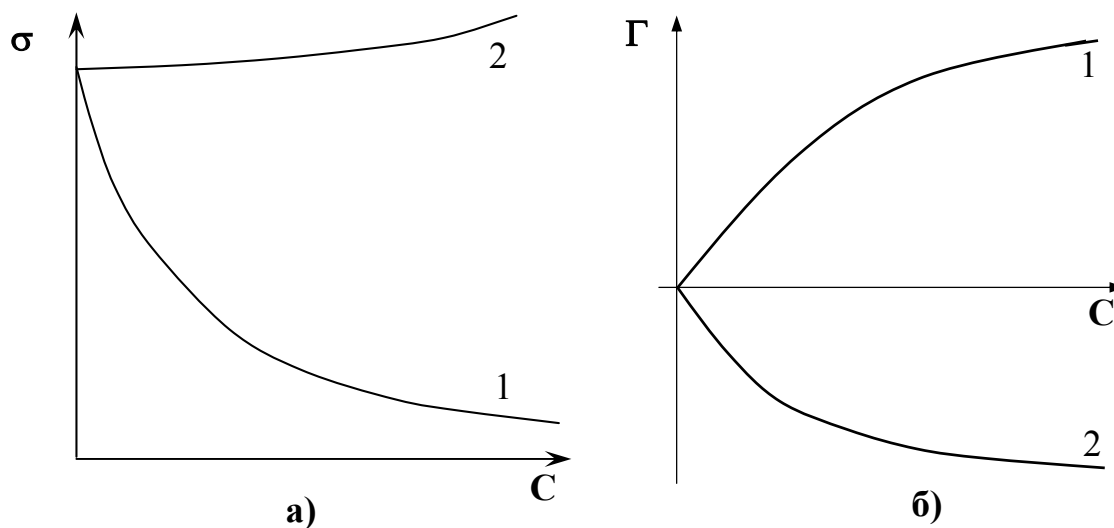


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения (а) и избыточной адсорбции (б) от равновесной концентрации поверхностно-активного (1) и поверхностно-инактивного (2) вещества

С ростом концентрации поверхностное натяжение для поверхностно-активных веществ (ПАВ) уменьшается, а для поверхностно-инактивных (ПИАВ) – возрастает. Величины избыточной адсорбции для ПАВ имеют положительные значения, а для ПИАВ – отрицательные.

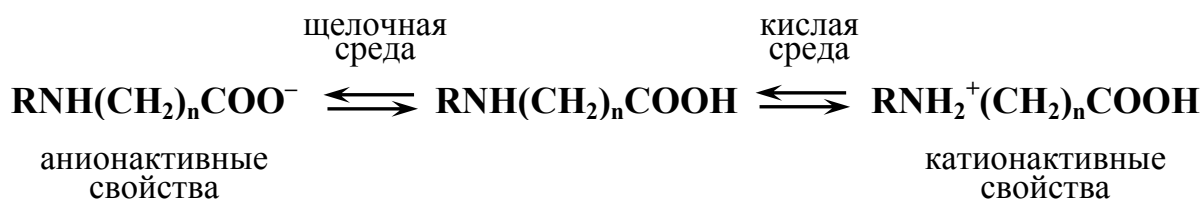
Любое вещество, понижающее поверхностное натяжение, является поверхностно-активным, а поскольку наиболее часто используемым растворителем является вода, то и свойство поверхностной активности рассматривается для водных растворов. В связи с этим термином ПАВ обозначают вещества с определенными свойствами, строением и адсорбционной способностью.

Выделяют два больших класса ПАВ, различающихся характером адсорбции и механизмом стабилизации дисперсных систем. **К первому классу** относятся низкомолекулярные соединения дифильного характера, т.е. имеющие *гидрофильную* «голову» – одну или несколько полярных групп, например, –ОН, –COO⁻, –NH₂, –SO₃H, –OSO₃H, –COOMe, –N⁺(CH₃)₃Γ и *гидрофобный* «хвост» – как правило, алифатическую цепь, иногда включающую и ароматическую группу. В зависимости от способности к диссоциации низкомолекулярные ПАВ разделяют на ионогенные и неионогенные. Первые в растворах дис-

социруют с образованием поверхностно–активных ионов, а вторые не способны к диссоциации и находятся в растворах в виде молекул.

Ионогенные ПАВ в свою очередь подразделяется на несколько классов:

- **анионные** или анионактивные ПАВ, при диссоциации которых образуются поверхностно–активные анионы. К данному классу относятся карбоновые кислоты и их соли **RCOOH** и **RCOOMe**, алкилсульфаты **ROSO₂OMe**, алкиларилсульфонаты **RArSO₂OMe** и ряд других соединений;
- **катионные** или катионактивные ПАВ, при диссоциации которых образуются поверхностно-активные катионы. К данному классу относятся первичные, вторичные и третичные амины, четвертичные аммониевые основания, соли аминов и алкилзамещенных аммониевых оснований;
- **амфолитные** ПАВ, содержащие две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, а другая – основной характер. Равновесия в растворах данного класса ПАВ иллюстрирует схема:



В зависимости от кислотности водных растворов, амфолитные ПАВ проявляют как анион-, так и катионактивные свойства.

К **неионогенным** ПАВ относятся эфиры карбоновых кислот, алифатические спирты, амины, алкилфенолы и др. Углеводородные радикалы молекул неионогенных ПАВ чаще всего содержат 6–18 углеродных атомов, а число эфирных групп изменяется в широких пределах – от нескольких единиц до ста. Полиэфирная цепь определяет гидрофильные свойства неионогенных ПАВ, поэтому, изменяя их число, можно легко регулировать их поверхностно-активные свойства.

Ко **второму классу** относятся высокомолекулярные соединения, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, равномерно распреде-

ленные по всей длине полимерной цепи. В качестве примеров высокомолекулярных ПАВ можно привести поливиниловые спирты, желатин, казеин, полиакриламид и т.д.

Теоретически любое химическое соединение, содержащее гидрофильные и гидрофобные группы, будет поверхностно-активным. Однако в действительности только некоторые из них проявляют значительные поверхностно-активные свойства, являются стабилизаторами эмульсий и пен, пленкообразователями и используются в промышленности для производства эффективных моющих средств и т.п.

Молекулы ПАВ снижают поверхностное натяжение раствора за счет их определенной ориентации в поверхностном слое. Именно дифильная структура молекул ПАВ определяет их поверхностную активность. С прикладной точки зрения наиболее важны органические соединения, молекулы которых содержат длинноцепочечные алифатические радикалы длиной до нескольких десятков атомов углерода и имеют оптимальный баланс гидрофильной и гидрофобной способности.

Классификацию поверхностно-активных веществ можно представить схемой, изображенной на рис. 5.

Поверхностно-инактивные свойства проявляют большинство неорганических соединений – минеральные кислоты, основания, соли. Следует отметить, что свойство поверхностной активности проявляется только для конкретного растворителя, для растворителя другой природы вещество может проявлять инактивные свойства.

Как следует из уравнения (14), в области Генри поверхностное натяжение растворов ПАВ линейно уменьшается, а ПИАВ – увеличивается с ростом как величин адсорбции, так и концентраций растворенных веществ, что хорошо согласуется с основными результатами экспериментальных исследований адсорбции электролитов и неэлектролитов на жидких поверхностях.

В процессе адсорбции на границе раздела формируется поверхностный слой определенного строения. Установлено, что поверхностно-активные свой-

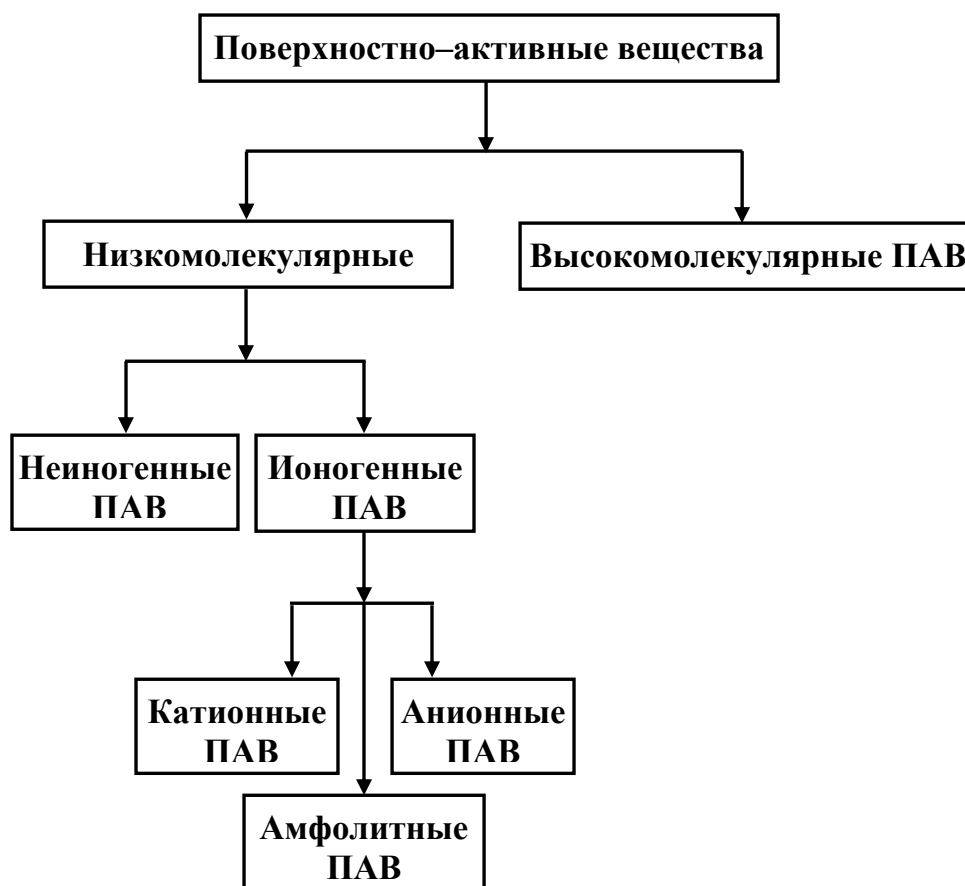


Рис. 5. Классификация поверхностно-активных веществ

ства растворенных веществ непосредственно связаны с *особенностями сольватационных взаимодействий, протекающих в объеме раствора.*

В растворах ПАВ взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя является менее интенсивным, чем между молекулами растворителя. В результате этого молекулы ПАВ самопроизвольно вытесняются из структурных элементов объемной фазы и концентрируются в поверхностном слое. Напротив, интенсивная сольватация молекул или ионов ПИАВ способствует их локализации в растворе, и концентрация растворенного вещества в поверхностном слое снижается, а величина избыточной адсорбции становится отрицательной. Особенно сильное влияние процессы сольватации оказывают на поверхностную активность электролитов в водных растворах. Поэтому сольватационные взаимодействия в растворах определяют особенности структуры и свойства межфазных поверхностных слоев.

На основании анализа комплекса экспериментальных данных о структуре поверхностных пленок и закономерностях адсорбции Лэнгмюром были сфор-

мулированы подходы к описанию структуры адсорбционных слоев поверхности жидкостей, основанные на положении об изменении ориентации молекул адсорбата относительно границы раздела фаз с ростом концентраций растворенных веществ. Эффекты изменения ориентации молекул адсорбата в поверхностном слое хорошо согласуются с существующими представлениями о делокализованном характере процессов адсорбции растворенных веществ, которые в настоящее время получили надежное экспериментальное и теоретическое обоснование.

Структуру мономолекулярных адсорбционных слоев ПАВ на границе раздела фаз жидкость/газ схематично показывает рис. 6. При адсорбции из полярных растворителей, например воды, в области низких концентраций полярные группы находятся в приповерхностном слое, а гидрофобные углеводородные радикалы молекул ПАВ ориентируются вдоль межфазной поверхности. Положение молекул ПАВ при малых концентрациях относительно межфазной поверхности s показано на рис. 6, а.

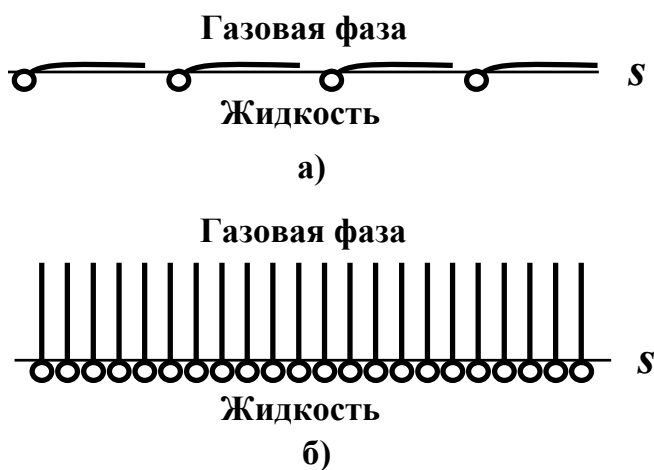


Рис. 6. Структура поверхностных слоев на границе раздела фаз жидкость/газ при низких концентрациях ПАВ (а) и при высоких (б)

Рост концентрации ПАВ в растворе приводит к изменению структуры поверхностного слоя. Углеводородные радикалы молекул постепенно приобретают вертикальное положение, и в плотноупакованном монослое на поверхности раздела фаз образуется концентрированная пленка растворенного вещества. На рис. 6, б изображена структура плотноупакованного монослоя, образующегося на межфазной поверхности раздела жидкость/газ, которая идентична структуре конденсированных поверхностных пленок нерастворимых веществ.

Особенности структур плотноупакованных монослоев ПАВ на границе

раздела фаз жидкость/газ позволили разработать методики определения геометрических размеров молекул растворенных веществ: посадочной площадки S_0 и длины молекул l_a – из данных адсорбционного эксперимента.

Действительно, если емкость монослоя ПАВ на поверхности жидкости равна a_m , то в плотноупакованном монослое будет находиться $a_m N_A$ молекул жидкого адсорбата массой $a_m M_a$. Тогда посадочную площадку S_0 и длину молекулы ПАВ l_a можно легко найти из очевидных соотношений:

$$S_0 = \frac{1}{a_m N_A} \text{ м}^2 ; \quad l_a = a_m V_m = a_m \frac{M_a}{\rho_a} \text{ м} , \quad (22)$$

где M_a и ρ_a – молекулярная масса и плотность жидкого ПАВ соответственно; N_A – постоянная Авогадро.

Расчет геометрических размеров молекул ПАВ из экспериментальных изотерм адсорбции веществ из водных растворов показал следующее. Посадочные площадки полярных групп в гомологических рядах алифатических спиртов и жирных кислот составляют 0,2–0,25 нм², что близко к величинам, рассчитанным из межатомных расстояний молекул ПАВ. Переход от предыдущего члена гомологического ряда к последующему сопровождается увеличением длины молекулы ПАВ на 0,13 нм, что близко к геометрическому размеру группы –СН₂– в органических соединениях.

Использование представлений метода избытков Гиббса и теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра с учетом структуры образующихся поверхностных слоев позволило дать термодинамическое обоснование уравнения Шишковского.

Хорошее согласование результатов расчетов размеров молекул ПАВ, проведенных с использованием экспериментальных изотерм адсорбции на поверхности жидкостей и данных по межатомным расстояниям служит доказательством:

- корректности предполагаемого строения структур поверхностных слоев растворенных веществ;
- высокой надежности использования уравнения Гиббса в расчетах величин

избыточных адсорбций ПАВ и ПИАВ;

- обоснованности применения изотермы Лэнгмюра для описания закономерностей процессов адсорбции на поверхностях раздела, жидкость/газ.

В теории адсорбции большое внимание уделено экспериментальным исследованиям и теоретическому описанию закономерностей изменений адсорбционной способности в гомологических рядах органических соединений. Органические соединения в водных растворах обладают высокой поверхностной активностью, биосовместимостью и находят широкое применение на практике в качестве ПАВ и синтетических моющих средств. Поэтому результаты исследований закономерностей адсорбции в гомологических рядах служат основой для подбора оптимальных систем с заданными поверхностно-активными свойствами.

В теории адсорбции количественной характеристикой адсорбционной способности веществ на поверхности жидкостей служит поверхностная активность. По Гиббсу *поверхностная активность* G численно равна производной поверхностного натяжения раствора σ по концентрации растворенного вещества C с обратным знаком при значениях концентраций, стремящихся к нулю:

$$G = - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (23)$$

Поверхностную активность можно определить графически (рис. 7), если провести касательную к изотерме поверхностного натяжения при концентрации растворенного вещества, стремящейся к нулю, и определить ее тангенс угла наклона к положительному направлению оси концентраций.

На рис. 8 приведены изотермы поверхностного натяжения водных растворов карбоновых кислот, которые показывают различия в значениях поверхностной активности этих веществ. Аналогичные зависимости получены для гомологических рядов спиртов, аминов, сульфокислот и других ПАВ.

Данные рис. 8 указывают на то, что с ростом числа атомов углерода в молекуле гомолога поверхностная активность карбоновых кислот возрастает. Такие же закономерности наблюдаются и в других гомологических рядах. Коли-

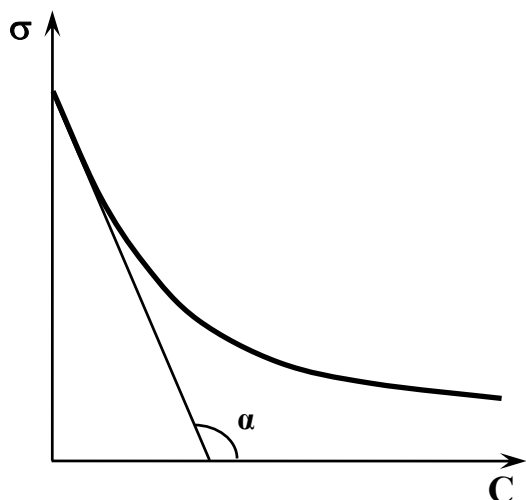


Рис. 7. Определение поверхностной активности вещества G с помощью изотермы поверхностного натяжения

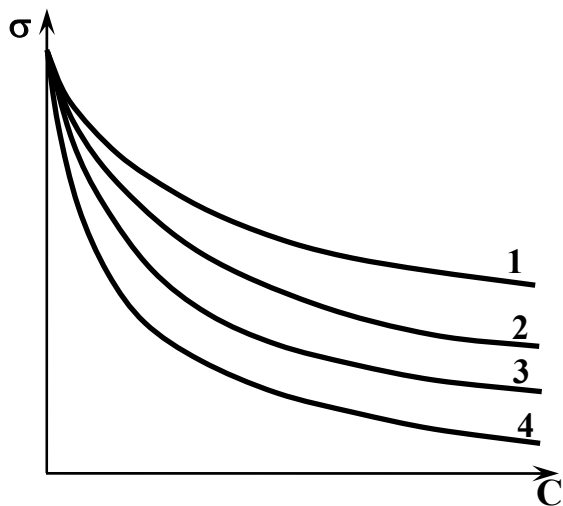


Рис. 8. Вид изотерм поверхностного натяжения карбоновых кислот в водных растворах: 1 – муравьиная, 2 – уксусная, 3 – пропионовая, 4 – масляная

чественно изменения поверхностной активности в водных растворах ПАВ описывает правило Дюкло–Траубе: *в гомологических рядах органических соединений с увеличением длины углеводородного радикала на группу $-\text{CH}_2-$ поверхностная активность возрастает в $3,0 \div 3,5$ раза*. Математически правило Дюкло–Траубе записывают в виде:

$$\frac{G_{i+1}}{G_i} = 3,0 \div 3,5, \quad (24)$$

где i – порядковый номер гомолога.

Правило Дюкло–Траубе обобщает результаты исследований закономерностей адсорбции ПАВ в водных растворах и позволяет прогнозировать изменение адсорбционной способности и поверхностной активности в гомологических рядах органических соединений исходя из поверхностно-активных свойств отдельных гомологов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2. 1. Методы измерения поверхностного натяжения на границах раздела фаз жидкость/газ

Методы экспериментального измерения поверхностного натяжения жидкостей хорошо известны, имеют надежную теоретическую основу и достаточно разнообразны. Наиболее широкое распространение получили следующие мето-

ды: капиллярного поднятия жидкости; максимального давления газовых пузырьков; взвешивания капель жидкости; отрыва кольца.

2.1.1. Метод капиллярного поднятия

Сущность метода капиллярного поднятия состоит в следующем: стеклянный капилляр радиуса r приводят в контакт с жидкостью (рис. 9). Самопроизвольное искривление поверхности в капилляре создает избыточное давление, в

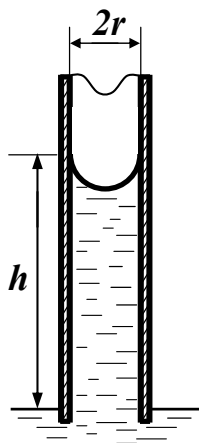


Рис. 9. К измерению поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия жидкости

результате чего жидкость поднимается на некоторую высоту h , которую измеряют известными методами. Зная высоту капиллярного поднятия и радиус капилляра r , рассчитывают поверхностное натяжение жидкости по соотношению, полученному на основе уравнения Лапласа:

$$h = \frac{2\sigma}{g(\rho - \rho_0)} \frac{1}{r}, \quad (25)$$

где ρ и ρ_0 – плотности жидкости и газовой фазы, окружающей капилляр.

Метод считается достаточно простым и одним из наиболее надежных, а измеряемые величины легко контролируются. На практике использование метода связано с рядом сложностей, вызванных непостоянством диаметра капилляров по длине, повышенными требованиями к строгой вертикальности их установки, несферической формой поверхности изучаемой жидкости при неполном смачивании стенок капилляра. Однако он обеспечивает погрешности измерений до сотых долей процента, применим для жидкостей любой природы и состава.

2.1.2. Метод висящей или падающей капли

Метод взвешивания капель также распространен в лабораторных измерениях поверхностного натяжения. Методика проведения эксперимента заключается в следующем. При истечении жидкости из тонкой трубки или капилляра на конце формируются капли жидкости (рис. 10). Падающие капли собирают в

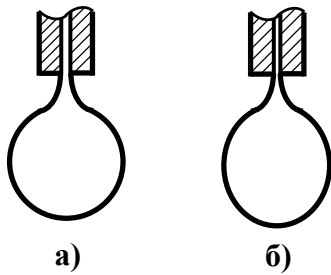


Рис.10. Идеальная (а) и реальная (б) форма капль при истечении жидкости из капилляра

емкость до тех пор, пока масса жидкости не станет достаточной для точного измерения массы одной капли. Масса капли q_0 , падающей из капилляра радиуса r_0 , и поверхностное натяжение жидкости связаны законом Тейта:

$$q_0 = 2\pi r_0 \sigma . \quad (26)$$

Однако в результате механической нестабильности цилиндрической шейки, образующейся при отрыве, действительный вес капли отличается от идеального на 20÷40 %. Поэтому реальный вес капли с учетом поправки q'_0 связан с поверхностным натяжением жидкости более сложным соотношением:

$$q'_0 = 2\pi r_0 \sigma \Theta \left(\frac{r_0}{V^{0.33}} \right), \quad (27)$$

где $\Theta \left(\frac{r_0}{V^{0.33}} \right)$ – функция, учитывающая реальный объем падающей капли.

При проведении эксперимента следует учитывать, что капли должны формироваться медленно, а неровности на поверхности торца капилляра существенно влияют на результаты измерений. При работе с летучими жидкостями измерения следует проводить в закрытом боксе, заполненном насыщенными парами жидкости. Но, несмотря на указанные сложности, метод достаточно точен: погрешности в измерении поверхностного натяжения методом взвешивания капль достигают 0,1 %.

2.1.3. Метод отрыва кольца

Максимальное усилие при отрыве кольца, т.е. масса поднятой с кольцом жидкости, зависит от поверхностного натяжения, плотности жидкости, отношения куба среднего радиуса кольца R_k к объему поднятой жидкости $V_{жк}$, а также от отношения радиуса кольца к радиусу проволоки r_n (рис. 11). Поэтому наблюдаемое усилие P может быть выражено формулой :

$$P = \frac{4\pi\sigma R_k}{f}, \quad (28)$$

где f – поправочный коэффициент, учитывающий форму и соотношение радиусов кольца и проволоки R_k/r_n .

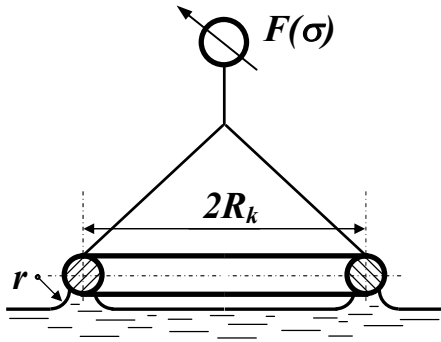


Рис. 11. Измерение поверхностного натяжения методом отрыва кольца

Необходимость в измерении радиусов кольца и проволоки отпадает, если пользоваться относительным методом измерения поверхностного натяжения по жидкости, выбираемой в качестве стандарта. Удовлетворительная точность измерения поверхностного натяжения этим методом может быть достигнута при соблюдении следующих условий:

- кольцо и поверхность исследуемой жидкости должны строго находиться в одной плоскости,
- смачивание кольца исследуемой и стандартной жидкостями должно быть приблизительно одинаковым.

Соблюдение этих требований является достаточно сложным, а их невыполнение вносит существенную погрешность в измеряемую величину. Поэтому метод отрыва кольца используется достаточно редко.

2.1.4. Метод максимального давления газового пузырька

При наличии искривленной поверхности раздела фаз в случае механического равновесия системы гидростатические давления в фазах будут неодинаковы, в отличие от плоской поверхности. Разность этих давлений, называемая капиллярным давлением, может быть определена из уравнений Лапласа:

для сферической поверхности

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (29)$$

и цилиндрической поверхности

$$\Delta P = \frac{\sigma}{r}, \quad (30)$$

где σ – поверхностное натяжение; r – радиус кривизны поверхности.

Уравнение (29) является теоретической основой метода максимального давления пузырька. Он заключается в измерении давления, при котором происходит отрыв пузырьков воздуха, продуваемого через капилляр, погруженный в

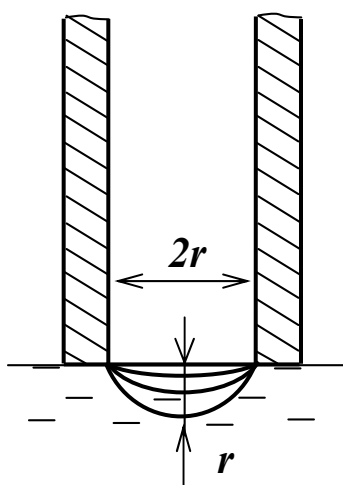


Рис. 12. Формирование пузырька воздуха на конце капилляра

исследуемую жидкость (рис. 12). По мере роста пузырька воздуха на конце капилляра радиус кривизны поверхности уменьшается, а давление, в соответствии с уравнением (29), растет. Когда радиус кривизны становится равным радиусу капилляра, давление воздуха в пузырьке достигает максимального значения. В этот момент происходит отрыв пузырька, и давление резко уменьшается на некоторую величину. В случае если

капилляр погружен в исследуемую жидкость на глубину h , давление ΔP увеличивается на величину гидростатического давления вышележащего слоя жидкости в соответствии с уравнением:

$$\Delta P = \rho_{жс} g h + \frac{2\sigma}{r}, \quad (31)$$

где $\rho_{жс}$ – плотность исследуемой жидкости; g – ускорение свободного падения.

Установка для измерения поверхностного натяжения, изображенная на рис. 13, состоит из измерительного сосуда 1, тонкостенного капилляра с отшлифованным кончиком 2, жидкостного манометра 3 и aspirатора 4 для создания разрежения в системе.

Точность измерения поверхностного натяжения этим методом может достигать десятых долей процента.

Порядок работы на установке

Измерительный сосуд заполняется исследуемой жидкостью до такого уровня, чтобы кончик капилляра был погружен в нее не более чем на 0,5 мм. В этом случае гидростатическое давление вышележащего столба жидкости незначительно, и первым слагаемым в уравнении (31) можно пренебречь. Сосуд соединяют отводной трубкой с aspirатором и манометром. Aspirатор заполняют водой и плотно закрывают пробкой. Так же герметично должен быть закрыт пробкой, в которую вставлен капилляр, и измерительный сосуд.

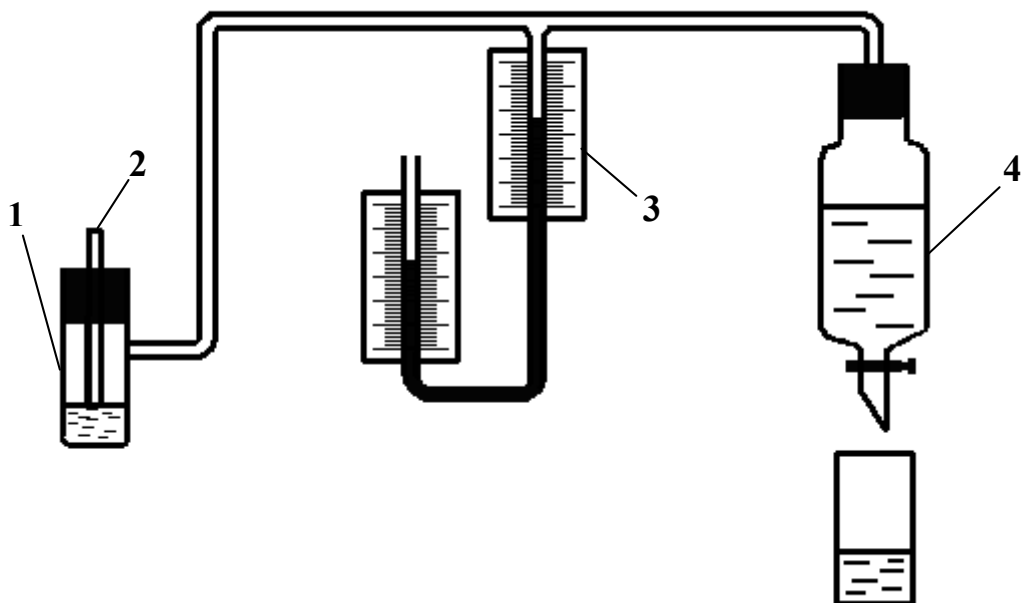


Рис. 13. Схема установки для измерения поверхностного натяжения методом Ребиндера: 1 – измерительный сосуд; 2 – капилляр; 3 – жидкостной манометр; 4 – аспиратор

Медленно открывая кран аспиратора, постепенно увеличивают разрежение в измерительном сосуде, в результате чего из капилляра начинают выходить пузырьки воздуха. Плавно регулируя степень открывания крана, добиваются, чтобы пузырьки воздуха проскакивали в раствор один за другим с интервалом 10–20 с. Затем с помощью жидкостного манометра измеряется максимальное давление, соответствующее наибольшей разности уровней жидкости в правом и левом коленях манометра с точностью в пределах одного миллиметра. Замеры давления производят 3–5 раз, полученные значения усредняют.

Поскольку измерение радиуса капилляра с достаточной точностью затруднительно, поверхностное натяжение определяют относительным методом. Предварительно измеряют давление при отрыве пузырька в стандартную жидкость. В качестве стандартной жидкости используется обычно дистиллированная вода. Поверхностное натяжение исследуемой жидкости рассчитывают по формуле:

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{\Delta P_x}{\Delta P_0}, \quad (32)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды (берется из справочных данных); ΔP_x и ΔP_0 – давления при отрыве пузырька в исследуемую жидкость и дистиллированную воду соответственно.

2.2. Определение погрешностей эксперимента

Известно, что любое измерение может быть произведено с определенной точностью, которая обусловлена погрешностью измерений.

Под погрешностью измерений некоторой величины понимают разность между её истинным значением $a_{ист}$ и результатом a измерения:

$$\Delta a = | a_{ист} - a |, \quad (33)$$

Δa – абсолютная погрешность измерения.

Величина

$$\delta a = \Delta a / a_{ист}, \quad (34)$$

называется относительной погрешностью. Она выражается в долях единицы или процентах.

В погрешностях измерений принято выделять:

1) систематическую; она обусловлена отклонением экспериментальных данных от истинных значений измеряемой величины по причинам несовершенства работы:

- прибора; эта составляющая может присутствовать вследствие наличия дефекта измерительного прибора, низкой разрешающей способности или недостаточной чувствительности прибора;
- экспериментатора; эта составляющая определяется разрешающей способностью органов чувств экспериментатора.

Промахи, вызванные недостаточным вниманием экспериментатора (неправильный отсчет по шкале прибора, неверное взятие объемов, навесок и т.п.) к погрешностям измерений не относятся.

2) случайную; эта составляющая обусловлена тем, что строгого постоянства всех условий опыта при повторных измерениях обеспечить не удастся. Всегда имеет место незначительная вибрация измерительных устройств, колебания температуры, атмосферного давления и т.п., что может оказывать влияние на объект исследования, прибор и исследователя.

Общая погрешность измерений определяется как сумма систематической и случайной погрешностей:

$$\Delta = \Delta_{\text{сист}} + \Delta_{\text{случ}}, \quad (35)$$

Если прибор обладает низкой чувствительностью, то проводя серию повторных измерений, обычно получают совпадающие результаты. В этом случае случайная погрешность будет ничтожно мала в сравнении с систематической. При измерениях с помощью более чувствительных приборов вклад систематической погрешности стремится к нулю, однако возрастает случайная погрешность и появляется необходимость в многократных измерениях для её расчета.

При проведении измерений относительным методом величиной систематической погрешности можно пренебречь. Поэтому остановимся подробнее на методике расчета случайной погрешности.

В качестве меры случайной погрешности можно рассматривать среднее арифметическое отклонение, вычисленное по формуле:

$$\Delta a = \pm \frac{\sum_{i=1}^n |\bar{a} - a_i|}{n}, \quad (36)$$

где n – число измерений; \bar{a} – среднее арифметическое; a_i – измеренное значение.

Однако такой метод определения случайной погрешности пригоден лишь для грубой оценки. Более надежным способом определения этой величины является расчет, проведенный на основании теории вероятностей. При этом вначале необходимо определить доверительный интервал – интервал, внутри которого находится истинное значение измеряемой величины, и доверительную вероятность – вероятность того, что истинное значение измеряемой величины находится внутри доверительного интервала. Задача такого выбора решается методом Стьюдента.

В расчете важную роль играет среднее квадратичное отклонение среднего арифметического значения от истинного. Для определенной группы (выборки), состоящей из n – измерений эта величина выражается формулой:

$$s(\bar{a}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{a} - a)^2}{n(n-1)}}, \quad (37)$$

где $s(\bar{a})$ – характеризует степень разбросанности (дисперсию) результатов измерений относительно истинного значения.

Из (37) следует, что чем больше число повторных измерений n , тем меньше дисперсия, т.е. тем ближе среднее арифметическое к истинному значению измеряемой величины. Отклонение среднего арифметического от истинного значения можно выразить в долях дисперсии $s(\bar{a})$:

$$t = \pm \frac{(\bar{a} - a_{ист})}{s(\bar{a})} . \quad (38)$$

Эта величина называется коэффициентом Стьюдента. Коэффициент зависит как от выбранной доверительной вероятности, так и от числа измерений, точнее, от числа степеней свободы f , причем $f = n - 1$.

Из (38) следует, что

$$\Delta a_{случ} = (\bar{a} - a_{ист}) = \pm ts(\bar{a}) . \quad (39)$$

Окончательный результат измерения записывают в виде:

$$a = \bar{a} \pm \Delta a_{случ} . \quad (40)$$

Приводя величину случайной погрешности, указывают доверительную вероятность и число степеней свободы, для которых проводился расчет.

В практике физико-химических исследований расчеты обычно проводят для доверительной вероятности 0,95 или 0,99, а число измерений, как правило, не превышает 10–15. Значение коэффициента Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 и различных степеней свободы приведено в приложении 3.

2.3. Описание лабораторных работ

Лабораторная работа № 1

Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела раствор/воздух

Цель работы: экспериментальное получение изотермы поверхностного натяжения, определение поверхностной активности ПАВ, построение изотермы адсорбции на границе раздела раствор/воздух, определение параметров насыщенного адсорбционного слоя.

Порядок выполнения работы. В экспериментальной части работы необходимо определить поверхностное натяжение растворов ПАВ различных концентраций. Растворы готовят непосредственно перед измерениями путем разбавления

исходного раствора ПАВ дистиллированной водой. Общий объем растворов одинаков и составляет 10 мл (исследуемое вещество берется по указанию преподавателя). Всего готовят 6–8 растворов различных концентраций. Сначала определяют давление при отрыве пузырька в дистиллированную воду, а затем в растворы ПАВ, начиная с меньших концентраций. В этом случае измерительный сосуд и капилляр при переходе от одного раствора к другому можно не мыть. Для определения случайной погрешности эксперимента и статистической обработки данных измерения давления при отрыве пузырька в воду или раствор ПАВ повторяют не менее трех раз. Отработанные растворы ПАВ сливают в специальную емкость с надписью "ОТХОДЫ ПАВ".

Обработка экспериментальных данных.

Определив максимальное давление при отрыве пузырька воздуха от капилляра в воду и исследуемые растворы, по уравнению (32) рассчитывают поверхностное натяжение приготовленных растворов. Экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицу.

Результаты определения поверхностного натяжения растворов *ПАВ*

Номер раствора	Объем исходного раствора ПАВ, см ³	Объем воды, см ³	Концентрация исследуемого раствора $C_{\text{ПАВ}}$, М	Давление по манометру, мм	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²

По полученным данным строят изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ и определяют поверхностную активность ПАВ, как показано на рис. 7.

Затем определяют значения производной $d\sigma / dC$ графическим методом. Для этого на изотерме поверхностного натяжения выбирают 6–7 точек и проводят к ним касательные. Производную в каждой точке определяют как тангенс угла наклона касательной или с помощью отрезка, отсекаемого касательной на оси ординат (рис. 2), а величину избыточной адсорбции рассчитывают с помощью уравнения (10). Рассчитанные значения сводят в таблицу.

Результаты расчетов величин избыточной адсорбции

Номер раствора	Концентрация исследуемого раствора $C_{\text{ПАВ}}$, М	$d\sigma / dC$	Γ	C/Γ

Затем строят изотерму адсорбции в обычных $\Gamma = f(C)$ и линейных координатах уравнения Лэнгмюра (13) или (14). Для определения параметров насыщенного адсорбционного слоя определяют величину предельной адсорбции a_m из параметров прямой в линейных координатах уравнения Лэнгмюра по уравнениям (13) или (14). При этом следует отметить, что для разбавленных растворов ПАВ может быть использовано представление о близости значений полной и избыточной адсорбций.

Величину a_m определяют из котангенса угла наклона прямой, построенной в координатах уравнения (13), либо из величины отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, построенной в координатах уравнения (14). Далее, с учетом выбранных координат линейной формы уравнения Лэнгмюра рассчитывают b – адсорбционный коэффициент как показано на рис. 3.

Параметры насыщенного адсорбционного слоя S_0 и l рассчитывают по формулам (22), а необходимые значения молекулярной массы и плотности ПАВ приведены в приложениях 1 и 2.

Достоверность полученных данных оценивают, исходя из S_0 для кислот и спиртов $\approx 20 \cdot 10^{-20}$ м². Длину молекулы рассчитывают из длины связей принимая, что в алифатической цепи длина связи С–С по прямой $\approx 1,25$ Å; длины остальных связей принять $\approx 1,5$ Å.

В заключение определяют погрешность эксперимента и делают вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 2

Исследование адсорбции ПАВ на границе раздела твердое тело/раствор и раствор/воздух

Целью большинства адсорбционных исследований является определение количества вещества адсорбированного на поверхности адсорбента, для чего чаще

всего используются объемные методы исследования. Метод максимального давления газовых пузырьков позволяет определить равновесную концентрацию адсорбата в насыщенном адсорбционном слое на поверхности твердого адсорбента на основании измерения величин поверхностного натяжения раствора – жидкой поверхности.

Цель работы: построение изотерм адсорбции на границах твердое тело/раствор и раствор/воздух, определение параметров насыщенного адсорбционного слоя на границе раствор/воздух и удельной поверхности адсорбента.

Порядок выполнения работы. Для проведения исследования готовят 5–6 растворов ПАВ различных концентраций путем разбавления исходного раствора дистиллированной водой. Объем раствора составляет 20–40 мл (исследуемое вещество указывается преподавателем). Каждый приготовленный раствор делится на две части. Первая серия растворов исследуется на поверхностное натяжение без введения в систему твердого адсорбента. В каждый раствор второй серии вносят по одинаковому количеству адсорбента (0,5–1,0 г), в качестве которого обычно используется активированный уголь. Колбы с растворами и находящимся в них адсорбентом помешают на встряхиватель и перемешивают в течение 30 минут. При отсутствии встряхивателя содержимое колб периодически перемешивается вручную. Процесс адсорбции в этом случае должен проводиться в течение 50–60 минут. Затем для этих растворов также проводится определение поверхностного натяжения.

Во время протекания процесса адсорбции на твердом адсорбенте (растворы второй серии) измеряют поверхностное натяжение растворов ПАВ без адсорбента (первой серии) методом максимального давления пузырька, предварительно определив давление при отрыве пузырька в чистый растворитель. Измерение поверхностного натяжения растворов проводят, начиная с меньших концентраций. В этом случае при переходе от одной концентрации к другой сосуд Ребиндера и капилляр можно не промывать. Для определения случайной погрешности эксперимента и статистической обработки экспериментальных данных измерение давления при отрыве пузырька в воду или раствор ПАВ повто-

ряют не менее трех раз. Отработанные растворы ПАВ сливают в специальную емкость с надписью "ОТХОДЫ ПАВ". Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле (32). Полученные данные заносят в таблицу:

Экспериментальные данные определения поверхностного натяжения первой серии растворов без твердого адсорбента

Номер раствора	Объем исходного раствора ПАВ, см ³	Объем воды, см ³	Концентрация исследуемого раствора $C_{ПАВ}$, М	ΔP , мм водн. ст.	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²

После установления во второй серии растворов адсорбционного равновесия между поверхностью твердого адсорбента и жидкостью, растворы отфильтровывают и измеряют их поверхностное натяжение. Измерения также начинают с растворов меньших концентраций, что позволяет не промывать сосуд Ребиндера и капилляр между отдельными опытами. Отработанные растворы ПАВ сливают в специальную емкость с надписью "ОТХОДЫ ПАВ". Затем по формуле (32) рассчитывают величины поверхностных натяжений. Результаты отдельных опытов и последующих расчетов сводят в таблицу:

Экспериментальные данные определения поверхностного натяжения второй серии растворов с твердым адсорбентом

Номер раствора	$C_{ПАВ}$, М	ΔP , мм водн. ст.	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	Γ	C/Γ

Обработка экспериментальных данных.

Сначала проводят расчет изотермы адсорбции ПАВ на поверхности раздела раствор/воздух по изотерме поверхностного натяжения, определенной для первой серии растворов, с использованием уравнения Гиббса (10). Графические методы расчета необходимых величин изложены в разделе 1.3. Затем строят изотерму адсорбции в координатах $\Gamma = f(C)$ и анализируют полученную зависимость. Для определения параметров насыщенного адсорбционного слоя на поверхности раздела жидкий раствор/воздух рассчитывают величину предельной адсорбции a_m , которая в данных условиях проведения эксперимента практически равна Γ_m , а по ней значения S_0 и l_a с использованием уравнений (22).

Далее проводится расчет изотермы адсорбции на поверхности раздела твердое тело/жидкость следующим образом.

В результате адсорбции ПАВ на поверхности твердого адсорбента его концентрация в растворе уменьшается, а поверхностное натяжение раствора увеличивается. По разности поверхностного натяжения раствора до и после внесения в систему твердого адсорбента можно определить изменение концентрации ПАВ в растворе и, следовательно, рассчитать величину его адсорбции на твердом адсорбенте. Так, если исходный раствор до внесения твердого адсорбента имел концентрацию ПАВ C и поверхностное натяжение σ , то после адсорбции ПАВ на твердом адсорбенте его концентрация в растворе понижается до значения C' , а поверхностное натяжение раствора увеличивается до значения σ' (рис. 14). Зная σ' , по изотерме поверхностного натяжения, которая служит своего рода калибровочной кривой, можно легко найти C' для каждого раствора.

Величину избыточной адсорбции рассчитывают по формуле:

$$\Gamma = \frac{C - C'}{m} V, \quad (41)$$

где C и C' – концентрации ПАВ до и после адсорбции на поверхности твердого тела; m - навеска адсорбента; V – объем раствора.

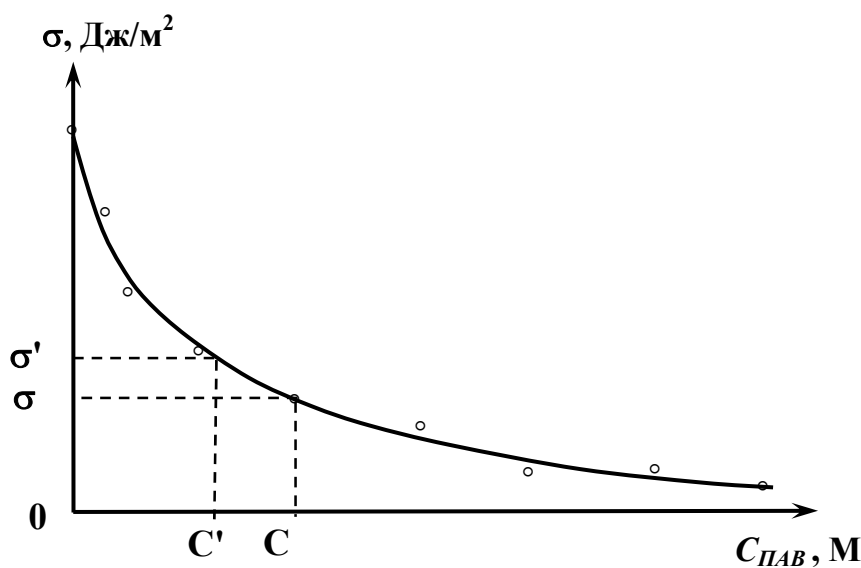


Рис. 14. Определение концентрации ПАВ в растворе после его адсорбции на твердом адсорбенте

Полученные и рассчитанные данные систематизируют в таблице:

Результаты расчетов величин избыточной адсорбции на твердом адсорбенте

Номер раствора	Концентрация раствора		Величина навески твердого адсорбента m , г	Объем раствора в первой серии V , см^3	Величина избыточной адсорбции Γ , моль/г	$\frac{C}{\Gamma}$
	первой серии $C_{ПАВ}$, М	второй серии $C'_{ПАВ}$, М				

На основании данных, приведенных в таблице, проводят построение изотермы адсорбции на поверхности раздела твердое тело/жидкость в обычных координатах ($\Gamma = f(C'_{ПАВ})$) и в линейных координатах уравнения Лэнгмюра согласно выражениям (13) или (14) ($C/\Gamma = f(C'_{ПАВ})$) и находят параметры уравнения Лэнгмюра. Затем по уравнениям (22) рассчитывают параметры насыщенного адсорбционного слоя S_0 и I_a . Необходимые значения молекулярной массы и плотности ПАВ приведены в приложениях 1 и 2.

В заключение работы определяют погрешность эксперимента и делают вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 3

Сравнение поверхностной активности моющих средств неизвестного строения на границе раздела раствор – воздух

Цель работы: определение поверхностного натяжения растворов трех синтетических моющих средств, построение изотерм адсорбции на границе раздела раствор/воздух, расчет и сравнение поверхностной активности исследуемых моющих средств, выбор оптимального моющего средства.

Порядок выполнения работы. В экспериментальной части работы последовательно определяют поверхностное натяжение растворов трех моющих средств различных концентраций.

Приготавливают растворы непосредственно перед экспериментом путем разбавления исходного раствора моющего средства дистиллированной водой. Поскольку все синтетические моющие средства представляют собой смесевые

композиции, а их качественный и количественный составы в целом неизвестны, то концентрацию растворенного вещества целесообразно выражать в массовых долях или процентах.

Всего готовят 5–7 растворов различных концентраций. Для измерений необходимо использовать разбавленные растворы в пределах десятикратного разбавления исходного раствора. Общий объем растворов одинаков и составляет 10 мл. Сначала определяют давление при отрыве пузырька в дистиллированную воду, а затем в растворы моющего средства, начиная с меньших концентраций. В этом случае измерительный сосуд и капилляр при переходе от одного раствора к другому можно не промывать. Для определения случайной погрешности эксперимента и статистической обработки опытных данных измерение давления при отрыве пузырька в воду или раствор моющего средства повторяют не менее трех раз. Отработанные растворы сливают в специальную емкость с надписью "ОТХОДЫ ПАВ".

Далее проводят измерения поверхностного натяжения растворов следующего моющего средства и повторяют процедуру эксперимента.

Обработка экспериментальных данных.

Определив максимальное давление при отрыве пузырька воздуха от капилляра в воду и исследуемые растворы, по уравнению (32) рассчитывают поверхностное натяжение приготовленных растворов для всех ПАВ. Экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицу.

По полученным данным строят изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ и графически определяют поверхностную активность моющего средства по формуле (23). Для этого строят касательные к изотермам поверхностного натяжения в области концентраций растворенного вещества, стремящихся к нулю, как показано на рис. 6 и рассчитывают тангенс угла наклона касательной к оси концентраций. Результаты расчета заносят в таблицу.

Результаты определения поверхностного натяжения растворов моющих средств

Номер раствора	Объем исходного раствора моющего средства, см ³	Объем воды, см ³	Концентрация исследуемого раствора W, %	ΔP , мм вод. ст.	$\sigma \times 10^3$, Дж/м ²	$G_{ПAB}$
Наименование моющего средства						

Проводят сравнение и анализ полученных значений поверхностной активности моющих средств.

В заключение делают вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 4

Определение изостерических теплот адсорбции ПАВ на границе раздела раствор – воздух

Цель работы: определение температурной зависимости поверхностного натяжения растворов ПАВ, построение изотерм адсорбции на границе раздела раствор/воздух, определение изостерических теплот адсорбции ПАВ.

Порядок выполнения работы. В экспериментальной части работы определяют поверхностное натяжение растворов ПАВ различных концентраций при двух температурах. Первоначально эксперимент осуществляют при комнатной температуре.

Приготавливают растворы непосредственно перед экспериментом путем разбавления исходного раствора ПАВ дистиллированной водой. Общий объем растворов одинаков и составляет 10 мл (исследуемое вещество берется по указанию преподавателя). Всего готовят 6–8 растворов различных концентраций. Сначала определяют давление при отрыве пузырька в дистиллированную воду, а затем в растворы ПАВ, начиная с меньших концентраций. В этом случае измерительный сосуд и капилляр при переходе от одного раствора к другому не промывают. Для определения случайной погрешности эксперимента и статистической обработки экспериментальных данных измерение давления при отрыве пузырька в воду или раствор ПАВ повторяют не менее трех раз. Использованные растворы ПАВ сливают в специальную емкость с надписью "ОТХОДЫ ПАВ".

Далее проводят измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ при второй температуре (значение указывается преподавателем). Для этого повторно в пробирках готовят растворы выбранных концентраций и помещают в термостат. Спустя 10–15 минут приступают к измерениям, методика которых аналогична методике измерений при комнатной температуре.

Обработка экспериментальных данных.

Определив по жидкостному манометру максимальные значения давления, соответствующие отрыву пузырьков воздуха, рассчитывают поверхностное натяжение по формуле (32). Экспериментальные данные заносят в таблицу.

Экспериментальные и расчетные данные определения поверхностного натяжения растворов ПАВ при температурах T_1 и T_2

Номер раствора	Объем исходного раствора ПАВ, см ³	Объем воды, см ³	Концентрация исследуемого раствора $C_{ПАВ}$, М	Давление по манометру ΔP , мм		$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	
				T_1 , К	T_2 , К	T_1 , К	T_2 , К

На основании данных таблицы строят изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ при температурах T_1 и T_2 . Затем рассчитывают величины адсорбции, пользуясь уравнением Гиббса для разбавленных растворов (10). Для определения производной $d\sigma/dC$ пользуются графическим методом, описание которого приведено в разделе 1.3. Результаты расчетов сводят в таблицу.

Результаты расчетов по изотермам поверхностного натяжения растворов ПАВ при температурах T_1 и T_2

Номер раствора	Концентрация исследуемого раствора $C_{ПАВ}$, М	T_1 , К		T_2 , К	
		$d\sigma/dC$	Γ	$d\sigma/dC$	Γ

Исходя из приближения, согласно которому для разбавленных растворов ПАВ $a \approx \Gamma$, строят изотермы полной адсорбции при двух температурах. Далее определяют изостерические теплоты адсорбции ПАВ. Для этого на полученных изо-

термах полной адсорбции проводят сечение при различных значениях величины адсорбции и определяют соответствующие ей C_{T_1} и C_{T_2} как это показано на рис. 15.

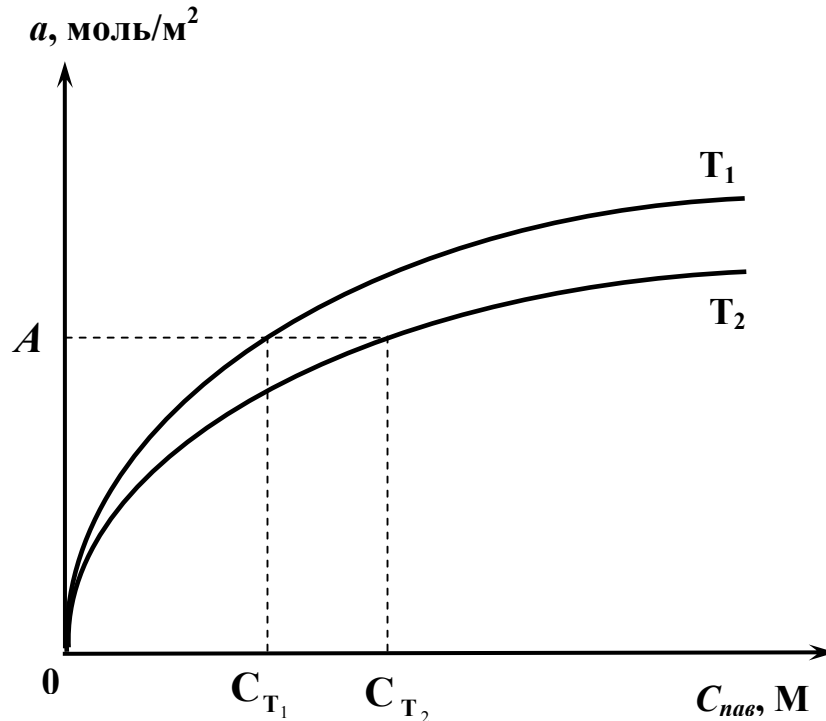


Рис. 15. Определение концентрации ПАВ для расчета изостерической теплоты адсорбции

Значения изостерических теплот адсорбции ПАВ на границе раздела фаз жидкий раствор/газ рассчитывают по уравнению:

$$\Delta H_{ist} = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{C_{T_1}}{C_{T_2}}}{T_2 - T_1} \quad (42)$$

Степень заполнения поверхности θ определяют по соотношению:

$$\theta = \frac{a}{a_m} \quad (43)$$

Полученные значения величин адсорбции, степени заполнения и изостерических теплот адсорбции заносят в таблицу.

Степени заполнения и изостерические теплоты при адсорбции на поверхности раздела раствор/газ

№ п/п	a , моль/м ²	θ	ΔH_{ist} , Дж/моль

Затем строят зависимость $\Delta H_{ist} = f(\theta)$, проводят ее анализ и делают вывод о характере адсорбции ПАВ на поверхности раздела фаз жидкость/газ.

В заключение делают вывод по лабораторной работе.

Лабораторная работа № 5

Исследование закономерностей адсорбции ПАВ на границе раздела фаз жидкий раствор/воздух

Цель работы: экспериментальное исследование процессов адсорбции ПАВ на межфазной поверхности жидкость/газ.

Задание на лабораторную работу.

1. Получить изотермы поверхностного натяжения указанного преподавателем ПАВ при двух температурах.
2. Предложить аналитический метод обработки изотермы поверхностного натяжения. С использованием предложенного метода выполнить необходимые расчеты и получить изотермы избыточной адсорбции при заданных температурах.
3. Провести обоснование расчета изотермы полного содержания из изотермы избыточной адсорбции в данной системе.
4. Подобрать физически обоснованное уравнение, описывающее адсорбционное равновесие в данной системе.
5. Определить зависимости теплот адсорбции ПАВ на поверхности жидкости в зависимости от величины адсорбции растворенного вещества и провести их построение.
6. Разработать термодинамическую модель процесса адсорбции, описывающую адсорбционное равновесие в изучаемой системе.
7. Провести расчет дифференциальных изменений энергий Гиббса и энтропий адсорбции ПАВ в рамках разработанной термодинамической модели. Построить графические зависимости.
8. Определить вклад конфигурационной энтропии в общее изменение энтропии адсорбции ПАВ.

9. Определить геометрические параметры молекул ПАВ: длину l и площадь S_0 , занимаемую одной молекулой в поверхностном слое.
10. Провести обсуждение результатов проведенного эксперимента и выполненных расчетов.

Порядок выполнения работы. Методика экспериментальных исследований процессов адсорбции в данной лабораторной работе аналогична методике, описанной в лабораторной работе № 1. Теоретические расчеты и обобщения проводятся на основании знаний, полученных в лекционном курсе. Отчет по работе оформляется в произвольной форме и должен содержать основные экспериментальные данные, их статистическую обработку, обоснование примененных методов расчета, разработанные теоретические модели и уравнения, а также обсуждение полученных результатов.

3. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА К РАЗДЕЛУ «АДСОРБЦИЯ»

Требования безопасности перед началом работы

- Убедиться в наличии зануления термостата, в исправности вилок и проводов, предназначенных для включения прибора в сеть: провода должны иметь целую изоляцию, не иметь изломов жил, корпуса вилок не должны иметь трещин и сколов.
- Внимательно осмотреть всю стеклянную аппаратуру и посуду: она не должна быть надбитой или треснутой.
- Проверить наличие четких надписей на банках и бутылках с реактивами и рабочими растворами.
- Проверить наличие исправных средств индивидуальной защиты и медикаментов для оказания доврачебной помощи в аптечках.
- Проверить наличие средств пожаротушения.
- Обо всех обнаруженных неисправностях необходимо до начала работы поставить в известность преподавателя и/или дежурного инженера.

Требования безопасности во время работы

- При закреплении в штативе сосуд Ребиндера необходимо размещать в лапках не прилагая большого физического усилия, не следует держать его за стеклянную трубку или капилляр.
- При соединении сосуда Ребиндера с аспираторами необходимо стеклянную трубку сосуда и внутренние края резиновой трубки аспиратора смачивать водой или глицерином, руки защищать куском ткани.

Требования безопасности в аварийной ситуации

- Обо всех случаях обнаружения неисправности установок, о происшедшей аварии или травме необходимо немедленно поставить в известность преподавателя и дежурного инженера и в их присутствии приступить к ликвидации аварии или последствий травмы по описанным ниже правилам.
- В случае перерыва в подаче электроэнергии необходимо немедленно выключить термостат тумблерами на панели прибора, выдернуть вилку из розетки.
- Осколки разбитой посуды следует убирать только с помощью щетки и совка, ни в коем случае не руками.
- В случае пролива органического растворителя необходимо надеть резиновые перчатки, засыпать пролив песком; после полного впитывания собрать массу пластмассовым или деревянным совком в ведро и вынести из лаборатории; проветрить помещение.
- В случае повреждения термометров и попадания ртути в термостат, на поверхность стола или на пол необходимо немедленно отключить термостат, слить при помощи резинового шланга воду, надеть резиновые перчатки, противогаз марки "Г" и приступить к сбору ртути и демеркуризации поверхности. Большие количества ртути засасывают с помощью резиновой груши со стеклянной трубкой, мелкие шарики, а также ртуть из углублений и щелей собирают с помощью медных или цинковых пласти-

нок, смоченных разбавленной азотной кислотой. Собранная ртуть помещается в специальный толстостенный плотно закрывающийся сосуд, заполненный подкисленным соляной кислотой 1 % раствором KMnO_4 , с надписью "Отходы ртути". Сосуд должен быть установлен на отдельном металлическом поддоне в вытяжном шкафу. Кроме механической уборки необходима химическая демеркуризация поверхности 1 % раствором KMnO_4 , подкисленным соляной кислотой или 20 % раствором FeCl_3 . Щели и углубления засыпают порошком серы. Через 1-2 часа россыпь серы можно смести щеткой и произвести влажную уборку поверхности. При сборе большого количества ртути (более 10 мл) необходимо дополнительно пользоваться противогазом.

- При поражении электрическим током доврачебная помощь должна оказываться даже при отсутствии дыхания, сердцебиения и пульса до прибытия скорой помощи. В первую очередь необходимо быстро отключить электрический ток. Если отключение не может быть произведено быстро, необходимо отделить пострадавшего от токоведущих частей воспользовавшись сухой одеждой, канатом, палкой или другим предметом, не проводящим электрический ток. При этом рекомендуется действовать по возможности одной рукой, не допуская прикосновения к телу пострадавшего. После освобождения пострадавшего от действия электрического тока его нужно положить на спину на твердую поверхность, проверить наличие дыхания по подъему грудной клетки или запотеванию зеркала, а также наличие пульса. Если пострадавший находится в сознании, его следует укрыть и обеспечить покой. Если пострадавший находится в бессознательном состоянии, но дыхание и пульс устойчивы, следует расстегнуть одежду, создать приток свежего воздуха, давать нюхать нашатырный спирт. При отсутствии признаков жизни необходимо делать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца.

Во всех случаях поражения электрическим током вызов врача является обязательным.

- Доврачебная помощь при ранении – не дотрагиваясь до раны руками и не промывая ее водой, смазать кожу вокруг раны настойкой йода, наложить стерильную повязку и забинтовать. В случае отсутствия индивидуального пакета для перевязки можно воспользоваться чистой тряпкой или нестерильным бинтом, предварительно накапав несколько капель йодной настойки на то место бинта, который придется на рану (пятно йода должно быть больше раны). В случае сильного кровотечения придать кровоточащей поверхности возвышенное положение (руки поднять вверх, ноги положить на возвышение). При артериальном кровотечении из конечностей (кровь алого цвета и вытекает из раны толчками) необходимо поднять конечность и прижать пальцами кровеносный сосуд выше места ранения в той точке, где сосуд проходит поверхностно, и перетянуть кровоточащую конечность выше раны жгутом (но не более чем на 2 часа), отправить пострадавшего в лечебное учреждение. При венозных и капиллярных кровотечениях (кровь темного цвета вытекает из раны сплошной струей) обычно достаточно поднять раненную конечность вверх или наложить давящую повязку.
- При термических ожогах 1-й степени (покраснение кожи) делать примочки 2 % раствором бикарбоната натрия, использовать мазь от ожогов. При ожогах 2-й степени (образование пузырей) пузыри не вскрывать, наложить стерильную повязку. При ожогах 3-й и 4-й степени срочно отправить пострадавшего в лечебное учреждение.
- При вывихе нельзя вправлять или вытягивать поврежденную конечность самостоятельно.
- При переломе на сломанную конечность необходимо наложить шину для фиксации поврежденной конечности в одном положении, к поврежденному месту можно прикладывать холод.
- При любой механической травме пострадавшего необходимо отправить в лечебное учреждение.

- При отравлениях необходимо срочно обратиться к врачу для принятия мер по его указанию. До прибытия врача обеспечить пострадавшему покой, тепло и свежий воздух.

Требования безопасности после окончания работы

- Отработанные органические растворители и растворы на их основе запрещается выливать в канализацию; сливать их следует в специальные емкости с надписью "Отходы растворителей", строго следя за соответствием сливаемого содержимого перечню собираемых отходов, указанных на данной емкости.
- Вымыть лабораторную посуду, убрать рабочее место, вымыть руки с мылом.

Требования пожарной безопасности

- Рабочее место должно содержаться в чистоте. Запрещается загромождать помещение лаборатории предметами и оборудованием, ширина минимально допустимых проходов должна быть не менее 1 м.
- Запрещается загромождать проходы к рубильникам, пускателям, вешать на выключатели, рубильники верхнюю одежду, различные вещи.
- В случае возникновения пожара необходимо использовать для тушения песок, одеяло с огнезащитной пропиткой или огнетушитель ОУ-5.
- В случае загорания электропроводов и электроприборов, находящихся под напряжением, их необходимо предварительно обесточить, после чего для тушения можно использовать огнетушитель ОХП-10.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте определение процесса адсорбции, адсорбата, адсорбента.
2. Основная причина процессов адсорбции. Понятия активированная и неактивированная адсорбция.
3. Конкурентная, независимая, локализованная, делокализованная адсорбция.
4. Различие между полной (абсолютной) адсорбцией и избыточной (гиббсовской) адсорбцией. Назовите размерности этих характеристик.
5. Перечислите основные особенности адсорбции из растворов на поверхности жидкостей.
6. Метод избытков Гиббса. Основные соотношения этого метода.
7. Запишите в общем виде фундаментальное уравнение Гиббса. Дать области его применения.
8. Напишите уравнение Гиббса для разбавленных растворов. Показать расчет величины адсорбции из зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации.
9. Дайте определение поверхностной активности. Расчет поверхностной активности с помощью изотермы поверхностного натяжения.
10. Дайте определение поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ. Приведите примеры.
11. Приведите классификацию поверхностно-активных веществ. Приведите примеры таких веществ.
12. Зависимость поверхностной активности вещества от его природы. Правило Дюкло–Траубе.
13. Приведите схему строения поверхностного слоя для межфазной границы раствор ПАВ/воздух при малых и больших концентрациях вещества.
14. Напишите уравнение и покажите вид изотермы мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра.
15. Дайте характеристику параметров уравнения Лэнгмюра и способы их определения.

16. Приведите уравнение, выражающее зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ от концентрации растворенного вещества.
17. Приведите причины наличия поверхностного натяжения, размерности поверхностного натяжения.
18. Покажите зависимость поверхностного натяжения жидкости от температуры и поясните ее.
19. Опишите метод Ребиндера?
20. Опишите методы отрыва кольца и капиллярного поднятия.
21. Опишите метод взвешивания капель.
22. Дайте обоснование использования метода максимального давления газового пузырька для измерения поверхностного натяжения.
23. Приведите устройство установки для измерения поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька.
24. Перечислите основные условия, которые должны быть выполнены при измерении максимального давления газового пузырька в методе Ребиндера.
25. Напишите формулу для расчета поверхностного натяжения жидкости при определении его относительным методом.
26. Опишите способ расчета параметров насыщенного адсорбционного слоя ПАВ. Покажите взаимосвязь между длиной молекулы и толщиной адсорбционного слоя.
27. Приведите формулу для расчета удельной поверхности адсорбента с использованием величины предельной адсорбции и поясните характеристики, входящие в нее.
28. Приведите способ определения изостерических теплот адсорбции веществ из растворов.
29. Перечислите причины возникновения систематической погрешности.
30. Опишите методику расчета случайной погрешности эксперимента. Перечислите причины возникновения этой погрешности.

Поверхностное натяжение воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²	74,07	73,93	73,78	73,64	73,49	73,34	73,19	73,05	72,90	72,75
$t, ^\circ\text{C}$	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²	72,59	72,44	72,28	72,13	71,96	71,82	71,66	71,50	71,31	71,15

Молекулярные массы и плотности некоторых ПАВ

ПАВ	Молекулярная масса, кг/кмоль	Плотность, кг/м ³
Этиловый спирт	46,05	780
Пропиловый спирт	60,09	804
Изопропиловый спирт	60,09	789
Бутиловый спирт	74,04	804
Изобутиловый спирт	74,04	800
Амиловый спирт	88,10	815
Изоамиловый спирт	88,10	810
Гексиловый спирт	102,18	819
Этилацетат	88,11	900
Ацетон	58,08	792
Уксусная кислота	60,03	1049
Пропионовая кислота	74,05	992
Масляная кислота	88,06	964

**Значения коэффициентов Стьюдента t
для доверительной вероятности 0,95**

Число степеней свободы f	1	2	3	4	5	6	7	8
Значение коэффициента Стьюдента t	12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31
Число степеней свободы f	9	10	11	12	13	14	15	16
Значение коэффициента Стьюдента t	2,26	2,23	2,20	2,18	2,16	2,14	2,13	2,12

Список рекомендуемой литературы

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – 2-е изд.– Л.: Химия, 1984. – 368 с.
2. Воюцкий С.С.. Курс коллоидной химии.- М.: Химия, 1975.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.- М.: Мир, 1979.- 568 с.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы.- М.: Химия, 1988.- 464 с.
5. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы.- М.: Наука.- 1985.- 398 с.
6. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. 2-е изд.– Л.: Химия, 1981.- 307 с.

Составители:
Улитин Михаил Валерьевич
Шаронов Николай Юрьевич
Фёдорова Анастасия Александровна

АДСОРБЦИЯ

ПРАКТИЧЕСКИЕ РУКОВОДСТВА К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Техн. редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 17.07.2009. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 3,26. Уч. изд. л. 3,61. Тираж 200 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов
ГОУ ВПО "ИГХТУ"

153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7