

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