

По изотермам $\Gamma = f(c)$ определяют значения Γ_{\max} и, приняв, что для ПАВ $\Gamma_{\max} \approx A_{\infty}$, по уравнениям (1.71) и (1.72) рассчитывают s_0 и δ .

Полученные значения сравнивают с табличными и делают вывод об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Работа 6

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОМ АДсорбЕНТЕ

Цель работы:

получение изотерм поверхностного натяжения растворов ПАВ на границе с воздухом; определение предельной адсорбции ПАВ из водного раствора на угле; вычисление удельной поверхности адсорбента.

Молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной гидрофильной группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$ и др.) и неполярной гидрофобной группы — углеводородного радикала.

Такие дифильные молекулы, способные взаимодействовать одновременно с полярными и неполярными средами, самопроизвольно накапливаются на границах раздела фаз, понижая энергию Гиббса поверхности и образуя адсорбционный слой определенной структуры. В адсорбционных слоях молекулы ПАВ ориентируются полярными группами в сторону полярной среды (воды), а гидрофобной частью — в сторону менее полярной фазы (воздуха, углеводородной жидкости). По мере заполнения поверхности раздела вода—воздух молекулами ПАВ поверхностное натяжение на этой границе снижается. В разреженных адсорбционных слоях молекулы ПАВ располагаются параллельно поверхности. Такое расположение ПАВ приводит к наибольшему экранированию молекул воды и обеспечивает минимальное поверхностное натяжение раствора.

С ростом концентрации раствора число молекул ПАВ в адсорбционном слое увеличивается. При некоторой концентрации раствора может образоваться предельно насыщенный адсорбционный слой, так называемый «частокот Ленгмюра». В этом случае поверхностный слой отвечает конденсированной пленке, и поверхность воды оказывается сплошь покрытой углеводородными участками молекул ПАВ. Поверхностное натяжение растворов при этих концентрациях приближается к значению поверхностного натяжения самих поверхностно-активных веществ на границе с воздухом.

При введении адсорбентов в растворы ПАВ молекулы поверхностно-активных веществ могут адсорбироваться и на границе жидкости с твердой фазой. Согласно правилу Ребиндера в результате адсорбции ПАВ разность полярностей на границе раздела фаз уменьшается. Все полярные гидрофильные поверхности адсорбируют ПАВ из неполярных и слабополярных жидкостей. неполярные адсорбенты, такие, как уголь или некоторые полимерные материалы, наоборот, хорошо адсорбируют ПАВ из полярных жидкостей.

На адсорбцию ПАВ из растворов существенное влияние оказывает также пористость адсорбента. Влияние пористости определяется соотношением размеров пор и молекул ПАВ. С уменьшением размеров пор адсорбция небольших молекул ПАВ, как правило, возрастает. Однако это наблюдается в тех случаях, когда молекулы ПАВ имеют размеры, позволяющие проникнуть в поры адсорбента.

По истечении определенного времени в системе адсорбент—раствор ПАВ устанавливается равновесие между количеством A молекул ПАВ, перешедших на поверхность адсорбента, и их объемной равновесной концентрацией c . Это равновесие может быть описано уравнением Ленгмюра (1.26), при этом емкость монослоя A_{∞} отвечает предельной адсорбции. Для более точного определения величины A_{∞} предпочтительнее использовать уравнение Ленгмюра в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{c} \quad (1.73)$$

Графически зависимость $1/A = f(1/c)$ выражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя. Тангенс угла наклона прямой позволяет найти константу адсорбционного равновесия K .

Величину адсорбции A для ПАВ обычно рассчитывают, определяя концентрацию раствора до и после адсорбции:

$$A \approx \Gamma = \frac{c_0 - c}{m} V, \quad (1.74)$$

где c_0 , c — начальная и равновесная концентрации ПАВ в растворе; m — масса адсорбента; V — объем раствора ПАВ, в который введен адсорбент.

Разность концентраций поверхностно-активного вещества ($c_0 - c$) удобно определять по изменению поверхностного натяжения раствора.

Определив экспериментально емкость монослоя A_{∞} , по формуле (1.30) можно рассчитать удельную поверхность адсорбента $s_{\text{уд}}$, т. е. поверхность, приходящуюся на единицу массы адсорбента. Для этого необходимо знать площадь s_0 , занимаемую одной молекулой ад-

сорбата в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз. Согласно исследованиям Ленгмюра и Гаркина площадь, занимаемая одной молекулой большинства одноосновных жирных кислот и спиртов, составляет 0,2—0,3 нм².

Порядок выполнения работы

Для проведения работы необходимы:

- прибор для измерения поверхностного натяжения;
- весы;
- конические колбы емкостью 50 мл;
- воронки и фильтровальная бумага;
- бюретки и пипетка емкостью 25 мл;
- активный уголь или другой неполярный адсорбент;
- раствор ПАВ, например 0,6М раствор бутилового спирта или 0,3М раствор изопентилового спирта.

Берут 6 навесок адсорбента (активного угля) по 1,5 г. Из исходного раствора ПАВ готовят путем разбавления 6 водных растворов в соответствии с данными:

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора ПАВ, мл	50	35	25	15	10	5
Объем добавляемого растворителя, мл	0	15	25	35	40	45

Растворы ПАВ с помощью пипетки делят на две равные части (по 25 мл). Одну серию растворов используют для измерения поверхностного натяжения и построения калибровочной изотермы $\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$. Метод измерения поверхностного натяжения выбирается по указанию преподавателя (методики определения $\sigma_{\text{ж-г}}$ приведены в работе 1). Измерения поверхностного натяжения начинают с растворов наименьшей концентрации.

В растворы второй серии вносят навески адсорбента (по одной в каждую колбу) и оставляют на 1—1,5 ч, периодически взбалтывая, для установления адсорбционного равновесия в системе. Затем растворы ПАВ отделяют от адсорбента путем фильтрования и тем же методом измеряют значения поверхностного натяжения.

По результатам измерений $\sigma_{\text{ж-г}}$ растворов первой серии (до адсорбции) строят калибровочную кривую $\sigma = f(c_{\text{ПАВ}})$ и по ней определяют равновесные концентрации ПАВ после адсорбции. Для каждого раствора по формуле (I.74) рассчитывают значения A и строят изотерму адсорбции в координатах $A-c$.

Полученные результаты записывают в таблицу (табл. I.6). Для определения величины A_{∞} строят график зависимости $1/A = f(1/c)$.

По найденному значению A_{∞} рассчитывают удельную поверхность адсорбента $s_{\text{уд}}$ (для бутилового и изопентилового спиртов s_0 принимают равной 0,3 нм²).

Таблица I.6. Результаты исследования адсорбции ПАВ на угле

Номер колбы	До адсорбции			После адсорбции			A , моль/г	$1/A$	$1/c$
	c_0 , моль/л	Наибольшее давление пузырька Δp или сила отрыва кольца F	$\sigma_{\text{ж-г}}$, Дж/м ²	Наибольшее давление пузырька Δp или сила отрыва кольца F	$\sigma_{\text{ж-г}}$, Дж/м ²	c , моль/л			

Работа 7

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Цель работы:

определение гиббсовской (избыточной) адсорбции на твердом адсорбенте из бинарных растворов; расчет гиббсовской адсорбции компонентов раствора по изменению состава раствора при адсорбции; построение изотерм избыточных величин адсорбции и их анализ.

При адсорбции из разбавленных растворов можно принять, что активность растворителя не меняется. При адсорбции из концентрированных растворов следует учитывать адсорбцию и растворителя, и растворенного вещества.

Об адсорбции из раствора обычно судят по изменению его состава, который определяют до и после адсорбции одним из аналитических методов. В концентрированных растворах неэлектролитов концентрацию компонентов удобнее выражать в мольных долях x .

Если твердый адсорбент массой m приводится в контакт с раствором, содержащим n_0 молей растворителя и растворенного вещества, то в результате адсорбции A_1 молей компонента 1 (растворитель) и A_2 молей компонента 2 (растворенное вещество) будут находиться на поверхности. Здесь A_1 и A_2 — число молей, приходящихся на единицу массы твердого сорбента. При равновесии в жидкой фазе остается n_1 и n_2 молей компонентов 1 и 2.