



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

---

Кафедра аналитической и физической химии

# **МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДсорбция на ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ЖИДКИЙ РАСТВОР-ТВЁРДЫЙ АДсор- БЕНТ»**

Методические указания  
к лабораторной работе № 8

Самара  
Самарский государственный технический университет  
2017

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 543.18.076.5

Составители: Л.В. КОЛЬЦОВ, М.А. ЛОСЕВА

**Молекулярная адсорбция на границе раздела «жидкий раствор – твёрдый адсорбент»:**  
Метод. указ. к лаб. работе №8 /Самар. гос. техн. ун-т; Сост. *С.Н. Яшкин, Л.В. Кольцов, М.А. Лосева*. Самара, 2017. 14 с.

В методических указаниях приведены теоретические основы мономолекулярной адсорбции на твёрдом адсорбенте, рассмотрен статический метод изучения адсорбции из жидких растворов на твёрдых адсорбентах, определяются величина адсорбции и удельная поверхность адсорбента.

Методические указания рассчитаны на студентов, изучающих курс в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 19.03.01, 19.03.02 и специалитета по направлениям 04.05.01, 18.05.01.

Ил. 3. Табл.1. Библиогр.: 3 назв.

Составители: канд. хим. наук Л.В. Кольцов,  
канд. хим. наук М.А. Лосева  
канд. хим. наук С.Н.Яшкин

© С.Н. Яшкин, составление, 2017  
Л.В. Кольцов, составление, 2017  
М.А. Лосева, составление, 2017  
© Самарский государственный  
технический университет, 2017

## ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЁРДОМ АДСОРБЕНТЕ СТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

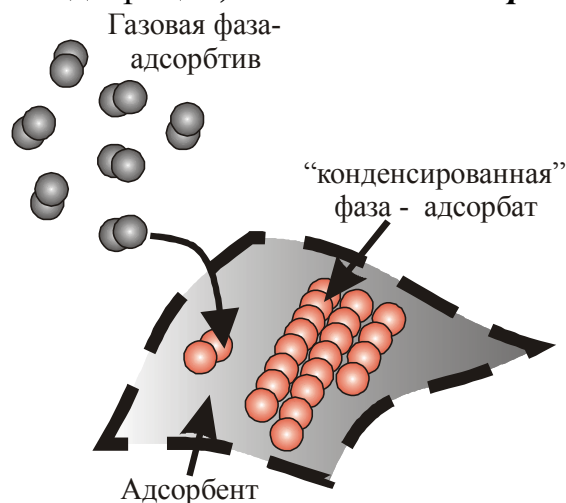
*Цель работы:* 1) построение кривых изотерм адсорбции ПАВ из водного раствора на твёрдом адсорбенте; 2) определение предельного значения адсорбции; вычисление удельной поверхности адсорбента, 3) определение характера адсорбции.

**Адсорбция** представляет собой процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объёмной фазой. Причём в поверхностный слой переходит компонент с меньшим поверхностным натяжением.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**. Адсорбент может быть твёрдым и жидким.

Вещество, которое перераспределено в поверхностном слое адсорбента (обычно находится в газообразной или жидкой фазе) называется **адсорбатом**.

Фаза, из которой в данный момент идет адсорбция (газ или жидкость), называется **адсорбтивом**. Молекулы перераспределяемого вещества, удерживаемые на поверхностном слое адсорбента, по сумме статистических состояний отличаются от фазы, из которой идет адсорбция – в этом различие между адсорбатом и адсорбтивом.



Р и с. 1. К понятиям «адсорбент», «адсорбат», «адсорбтив»

Величину адсорбции выражают двумя способами.

**Абсолютная величина адсорбции  $A$**  определяется количеством вещества в поверхностном слое, приходящимся на единицу поверхности или единицу массы адсорбента.

$$A = c_B h \quad (1)$$

где  $A$  - величина адсорбции, кмоль/м (кмоль/кг);

$c_B$  - концентрация компонента в поверхностном слое толщиной  $h$ .

**Избыточная (Гиббсовская) адсорбция  $\Gamma$**  - это избыток вещества в поверхностном слое по сравнению с его количеством в таком же объёме фазы, отнесённый к единице площади поверхности.

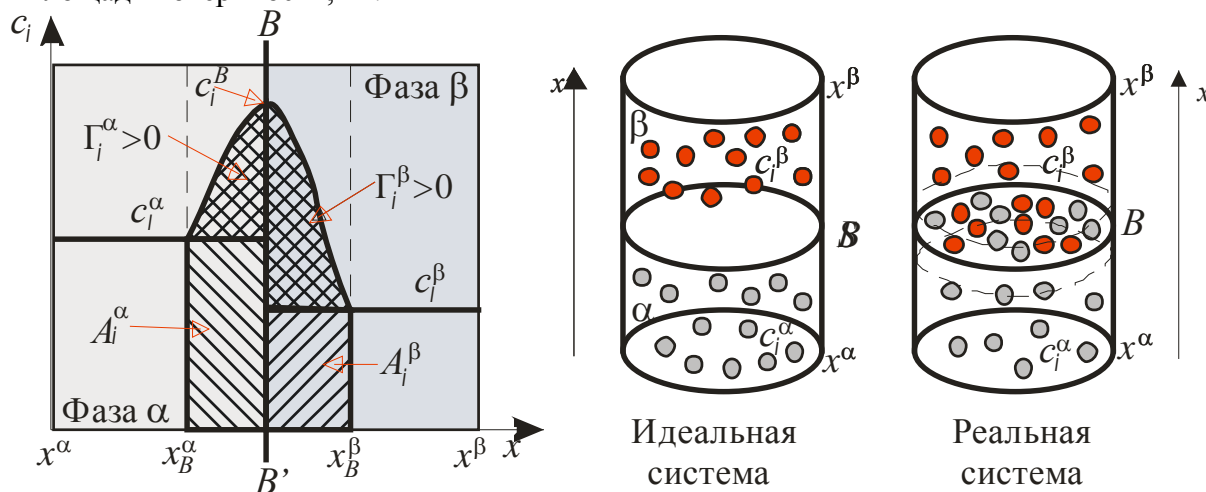
$$\Gamma = \frac{V(c_0 - c_p)}{B} \quad (2)$$

где  $\Gamma$  - гиббсовская адсорбция, кмоль/м;

$V$  - объём фазы, м<sup>3</sup>;

$c_0, c_p$  - исходная и равновесная концентрация компонента в объёме кмоль/м<sup>3</sup>;

$B$  - площадь поверхности, м<sup>2</sup>.



Р и с. 2. Величины адсорбции  $A$  и  $\Gamma$ , связь между ними,  $B$ - $B'$  – разделяющая поверхность

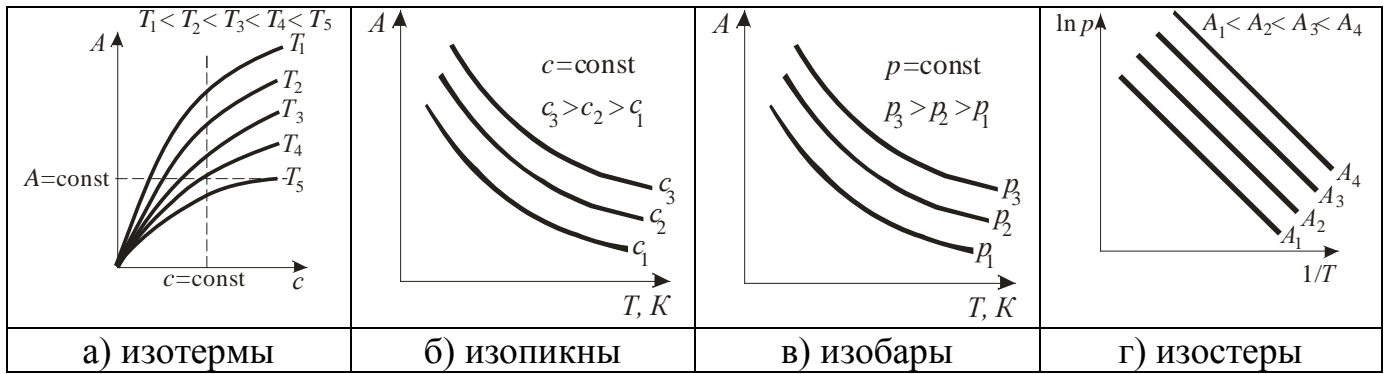
При большом избытке адсорбата, когда  $c_B \gg c_p$ , величины  $A$  и  $\Gamma$  приблизительно равны.

Графическая зависимость адсорбции от концентрации адсорбируемого вещества в объёмной фазе при данной температуре называется *изотермой* адсорбции  $A = f_T(c)$  (рис. 3, а).

Зависимость величины адсорбции от температуры при постоянной концентрации вещества называется *изопикной*  $A = f_c(T)$  (рис. 3, б).

Зависимость величины адсорбции от температуры при постоянном давлении называется *изобарой*  $A = f_p(T)$  (рис. 3, в).

Зависимость концентрации вещества в объёме от температуры при постоянной величине адсорбции называется *изостерой*  $c = f_A(T)$  (рис. 3, г). Эти зависимости можно построить из серии изотерм, полученных при различных температурах.

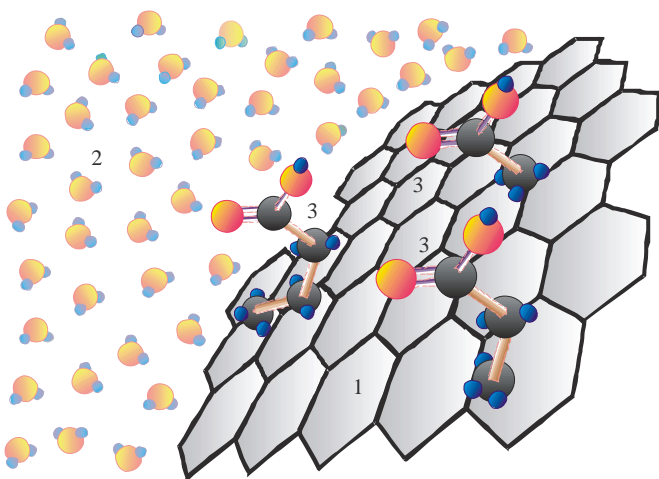


Р и с. 3. Адсорбционные графические зависимости

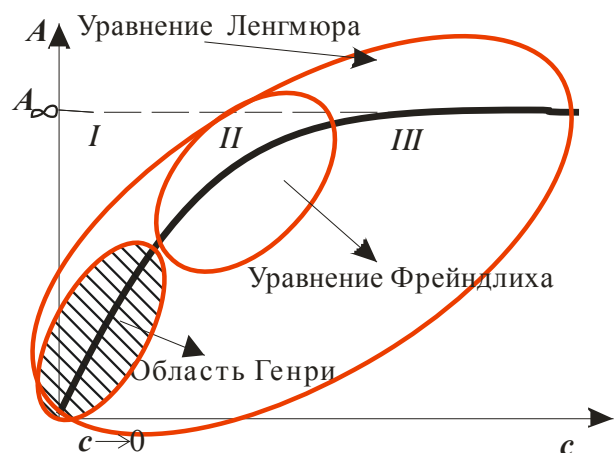
Молекулярная адсорбция из растворов зависит от природы поверхности адсорбента, природы адсорбата и его концентрации, природы растворителя, температуры.

Типичные поверхностно-активные вещества (ПАВ) состоят из активной гидрофильной полярной группы (о) и неполярной гидрофобной группы – углеводородного радикала (— или  $\wedge\wedge\wedge$ ):  $\text{O}\overline{\text{M}}$ .

Такие дифильные молекулы, взаимодействующие одновременно с полярными и неполярными средами, самопроизвольно накапливаются на границе раздела фаз, образуя адсорбционный слой определённой структуры. В адсорбционных слоях молекулы ПАВ ориентируются полярными группами в сторону полярной среды, а гидрофобной частью - в сторону менее полярной фазы (воздух, углеводородная жидкость, твёрдая неполярная фаза). Полярные гидрофильные поверхности - минеральные вещества (глина, силикагель) хорошо адсорбируют ПАВ из углеводородных сред. Неполярные гидрофобные твёрдые адсорбенты такие, как уголь, сажа, некоторые полимерные материалы, хорошо адсорбируют ПАВ из полярных жидкостей (рис. 4). По истечении определённого времени в системе «адсорбент-водный раствор ПАВ» устанавливается равновесие между количеством адсорбируемого вещества  $A$  и его равновесной концентрацией  $c_p$  в объёме.



Р и с. 4. К вопросу об ориентации молекул ПАВ в системе «адсорбент-растворитель»: 1 – неполярный адсорбент (уголь); 2 – полярная среда (вода); 3 – молекулы ПАВ (представители гомологического ряда)



Р и с. 5. Р и с. 5. Изотерма мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Это равновесие может быть описано уравнением Ленгмюра (рис. 5)

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (3)$$

где  $A$  – величина адсорбции, кмоль/кг;

$A_{\infty}$  – предельная мономолекулярная адсорбция (ёмкость монослоя);

$K$  – константа адсорбционного равновесия (имеет смысл отношения констант адсорбции и десорбции и характеризуют энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом);

$c$  – концентрация адсорбата в растворе, кмоль/м<sup>3</sup>.

1. При  $c \rightarrow 0$  получим:  $A = A_{\infty}Kc$  и адсорбция из предельно разбавленного раствора подчиняется закону Генри (рис. 5 – область Генри, I):

$$A = K_{\Gamma}c, \quad (4)$$

где  $K_{\Gamma}$  – константа Генри (коэффициент распределения третьего компонента в двух фазах, не зависящий от концентрации).

2. При больших концентрациях, когда  $K \cdot c \gg 1$ , уравнение (3) переходит в соотношение

$$A = A_{\infty}. \quad (5)$$

Это соотношение отвечает насыщению, когда вся поверхность адсорбента покрывается мономолекулярным слоем адсорбата (рис. 5, область III).

Таким образом, константа Генри связана с константой уравнения Ленгмюра:

$$K_{\Gamma} = A_{\infty}K.$$

Экспериментальные результаты адсорбции обрабатывают с помощью уравнения Ленгмюра, записанного в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \frac{1}{c_p} \quad (6)$$

Графическая зависимость  $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{c_p}\right)$  выражается прямой, пересекающей ось ординат (рис. 6). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную ёмкости монослоя  $1/A_{\infty}$ . Тангенс угла наклона прямой равен  $1/A_{\infty}K$ , что позволяет найти константу адсорбционного равновесия  $K$ .

Количество адсорбируемого вещества в области средних заполнений можно найти по эмпирическому уравнению Фрейндлиха (рис. 5, область II):

$$A = Kc_p^{1/n}, \quad (7)$$

где  $K$  и  $n$  – постоянные.

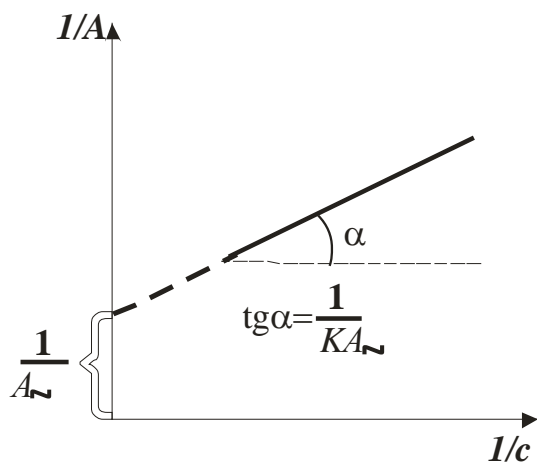
По физическому смыслу константа  $K$  представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации адсорбата, равной кмоль/м. Показатель  $\frac{1}{n}$  характеризует степень приближения изотермы к прямой.

При обработке экспериментальных адсорбционных данных уравнение Фрейндлиха применяется в логарифмической форме:

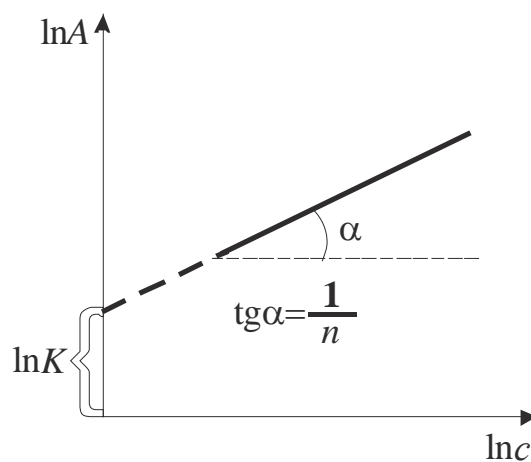
$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_p, \quad (8)$$

что позволяет построить линейную зависимость  $\ln A = f(\ln c_p)$  и графически определить постоянные  $K$  и  $n$  (рис. 7). Экстраполяция прямой до оси ординат даёт отрезок, равный  $\ln K$ . Тангенс угла наклона прямой  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n}$ .

Если экспериментальные данные дают линейную зависимость по уравнениям (6) и (8), то адсорбция имеет мономолекулярный характер.



Р и с. 6. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра



Р и с. 7. Определение констант в уравнении Фрейндлиха

Экспериментальное определение предельной адсорбции  $A$  позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента:

$$B_{\text{уд}} = A_{\infty} N_A B_0, \quad (9)$$

где  $B_{\text{уд}}$  - удельная поверхность адсорбента, м/кг;

$N_A$  - число Авогадро;

$B_0$  - площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ, м<sup>2</sup>.

Исследования показали, что площадь, занимаемая одной молекулой большинства одноосновных жирных кислот и спиртов, составляет 0,2 - 0,3 нм<sup>2</sup>. Для уксусной кислоты  $B_0 = 0,2 \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup>.

Таким образом, экспериментальные данные позволяют рассчитать следующие величины: адсорбцию ПАВ на межфазной границе «раствор-твёрдый адсорбент»; предельную адсорбцию поверхностного мономолекулярного слоя; удельную поверхность твёрдого адсорбента, катализатора.

### Порядок выполнения работы

Для проведения работы необходимы:

1. Встряхивающая машина;
2. Конические колбы ёмкостью 200 мл – 12 шт. (двойной комплект);
3. Стеклянные воронки – 6 шт.;
4. Фильтровальная бумага;
5. Цилиндр ёмкостью 50 мл;
6. Бюретка стеклянная;
7. Аналитические пипетки ёмкостью 5, 10, 20 мл;

8. Активированный уголь (6 таблеток массой по 0,25 г);
9. Растворы уксусной кислоты (на рабочем месте);
10. Раствор едкого натра  $c=0,1$  кмоль/м<sup>3</sup>;
11. Индикатор: фенолфталеин.

1. В шесть конических колб мерным цилиндром отмерить и налить по 50 мл растворы уксусной кислоты, концентрации которых указаны в таблице. В каждую колбу вносят навеску адсорбента (одну растертую в порошок таблетку активированного угля). Все колбы одновременно перемешивать на встряхивающей машине в течение 30 минут, или оставить на 1 час, периодически взбалтывая растворы до установления адсорбционного равновесия в системе. Для этого встряхивающую машину включить в сеть, медленно и плавно перевести «флажок» ЛАТРа на значение «55». По окончании перемешивания «флажок» ЛАТРа плавно перевести до значения «0» и выключить машину из сети.

2. Установить точные концентрации растворов уксусной кислоты (по заданию преподавателя). Для этого по 5 мл каждого раствора отобрать аналитической пипеткой в колбы для титрования и титровать раствором NaOH концентрацией 0,1 кмоль/м<sup>3</sup> в присутствии фенолфталеина(1-2 капли) до слабо-розового окрашивания.

3. Уточненные концентрации уксусной кислоты определить из уравнения (10) и записать в таблицу результатов в графу «Заданная концентрация раствора кислоты,  $c_0$ , кмоль/м<sup>3</sup>».

4. Затем растворы снять с встряхивающей машины, отфильтровать, отделяя адсорбент. Из полученных фильтратов отобрать на титрование определенные объёмы кислоты, указанные в таблице.

5. Их титровать раствором щёлочи концентрацией 0,1 кмоль/м<sup>3</sup> в присутствии фенолфталеина(1-2 капли) до слабо-розового окрашивания.

Таблица 1

**Экспериментальные и расчётные данные по адсорбции уксусной кислоты**

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Объём исходного раствора кислоты, $V_0 \cdot 10^6$ м <sup>3</sup>	50	50	50	50	50	50
Заданная концентрация раствора кислоты, $c_0$ , кмоль/м <sup>3</sup>	0,0125	0,0250	0,05	0,1	0,2	0,4
Объём раствора кислоты, взятой на титрование, $V_k \cdot 10^6$ м <sup>3</sup>	20	20	10	10	5	5
Объём раствора щёлочи, пошедшего на титрование после адсорбции, $V_{щ} \cdot 10^6$ м <sup>3</sup>						
Концентрация кислоты после адсорбции, $c_p$ , кмоль/м <sup>3</sup>						
Величина адсорбции $A$ , кмоль/кг						



Функция $1/A$						
Функция $1/c_p$						
Функция $\ln A$						
Функция $\ln c_p$						

### Обработка результатов эксперимента

Определить равновесную концентрацию  $c_p$  уксусной кислоты в растворах после адсорбции:

$$c_p = c_{\text{ш}} \frac{V_{\text{ш}}}{V_{\text{к}}} \quad (10)$$

Вычислить величину адсорбции  $A$  для каждого раствора уксусной кислоты по формуле:

$$A = \frac{(c_0 - c_p)V_0}{m}, \quad (11)$$

где  $A$  - величина адсорбции, кмоль/кг;

$c_0$  и  $c_p$  концентрация адсорбата до и после адсорбции, кмоль/м<sup>3</sup>,

$V_0$  - объём раствора до адсорбции, м;

$m$  - масса адсорбента, кг.

1. Вычислить функции, приведённые в таблице, полученные результаты занести в таблицу.

2. Построить график изотермы адсорбции  $A = f(c_p)$ .

3. Построить график зависимости  $1/A = f(1/c_p)$  (уравнение 6) для определения величины  $A_{\infty}$  и константы адсорбционного равновесия  $K$ .

4. По величине предельной адсорбции  $A_{\infty}$  рассчитать удельную поверхность адсорбента  $B_{\text{уд}}$  (уравнение 9), записать значение на графике прямой.

5. Построить график линейной зависимости  $\ln A = f(\ln c_p)$  (уравнение 8), определить постоянные параметры  $K$  и  $n$ .

Используя полученные данные, сделать вывод.

### Ионный обмен

*Цель работы:* определение концентрационной константы обмена, изучение зависимости  $\Gamma = f(c)$ .

Изменение электролитного состава дисперсионной среды приводит к определенным, более или менее глубоким изменениям в структуре двойного слоя и сопровождается ионным обменом - переходом части вновь вводимых ионов в двойной слой и выходом в объём раствора части ионов, находившихся ранее в двойном слое. Характер изменения двойного слоя определяется свойствами добавляемых в раствор противоионов и коионов, в том числе их способностью к вхождению в состав твердой фазы, к специфической адсорбции на поверхности раздела фаз и соотношением

зарядов вновь вводимых ионов и ионов, образующих двойной слой (в основном противоионов). Можно выделить два крайних случая - *индифферентные электролиты*, которые не изменяют  $\phi_0$ -потенциал, и *неиндифферентные электролиты*, способные к его изменению. Последние обычно содержат ионы, способные входить в состав решетки твердого тела, в том числе при изоморфном замещении ионов, образующих решетку твердого тела.

В зависимости от природы вводимого электролита ионный обмен затрагивает различные части двойного электрического слоя: как его диффузную часть, так и адсорбционную и даже слой потенциалоопределяющих ионов. Наиболее легко обмениваются ионы диффузного слоя.

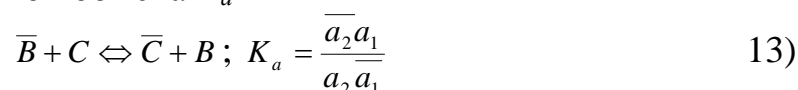
Закономерности ионного обмена для индифферентных электролитов в самом общем случае описываются уравнением Никольского, которое для достаточно концентрированных (неидеальных) растворов имеет вид:

$$\frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} = k_{12} \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}, \quad (12)$$

где  $a_1, a_2$  и  $c_1, c_2, z_1, z_2$  - активности (в растворе), концентрации (в двойном слое) и заряды соответствующих ионов, константа обмена ионов  $k_{12}$ ).

Дисперсные системы, состоящие из положительно заряженных частиц или макромолекул, окруженных диффузным слоем, образованным анионами, способными к обмену, называют *анионитами*; а с отрицательными частицами, обменивающими катионы, - *катионитами*. В высокодисперсных системах изменение состава слоя потенциалоопределяющих ионов или слоя противоионов может приводить к существенному изменению состава мицеллы.

При обменной молекулярной адсорбции из растворов происходит перераспределение компонентов между объемом раствора и поверхностным слоем. Обмен одного компонента в объеме раствора или поверхностном слое на другой можно представить как квазихимическую обменную реакцию между компонентами  $B$  (компонент 1) и  $C$  (компонент 2) с константой обмена  $K_a$



где  $\bar{B}$  и  $\bar{C}$  - компоненты, находящиеся в поверхностном слое;  $a_i$  и  $\bar{a}_i$  - активности компонентов в поверхностном слое и объеме соответственно.

Если выразить активность компонентов через молярную долю  $x$  и коэффициент активности  $\gamma$ , то уравнение (2) примет вид

$$K_a = \frac{\bar{x}_2 \bar{x}_1}{x_1 x_2} \cdot \frac{\bar{\gamma}_2 \bar{\gamma}_1}{\gamma_1 \gamma_2} = K_\gamma \frac{\bar{x}_2 \bar{x}_1}{x_1 x_2} = K_\gamma K \quad (14)$$

где  $K_\gamma$  - коэффициент, учитывающий изменения коэффициентов активности с изменением состава раствора (их отклонения от единицы);  $K$  - концентрационная константа обмена.

Константа  $K$  равна

$$K = \frac{\bar{x}_2 \bar{x}_1}{x_1 x_2} = \frac{D_2}{D_1} \quad (15)$$

где  $D_i = \frac{\bar{x}_i}{x_i}$  - коэффициент распределения компонента между поверхностным слоем и объемом раствора;  $\bar{x}_i, x_i$  - молярные доли компонента в поверхностном слое и в объеме раствора.

Выразим молярную долю компонента 1 через молярную долю компонента 2 ( $x_1 + x_2 = 1$ ), тогда уравнение (15) примет вид

$$K = \frac{\bar{x}_2(1-x_2)}{(1-\bar{x}_2)x_2} \quad (16)$$

Из этого уравнения найдем молярную долю компонента 2 в поверхностном слое:

$$\bar{x}_2 = \frac{Kx_2}{1+(K-1)x_2} \quad (17)$$

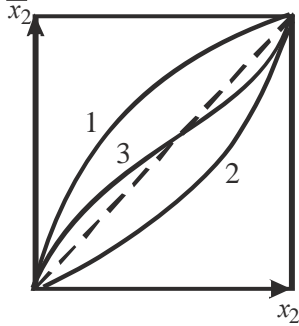


Рис. 8. Изотермы адсорбции из бинарного раствора в соответствии с уравнением (17): 1-  $K > 1$ ; 2 -  $K < 1$ ; 3 - иллюстрация адсорбционной азеотропии

- общее уравнение изотермы адсорбции из бинарных растворов с константой обмена.

Константа  $K$  является также коэффициентом разделения компонентов 1 и 2, т. е. отношением коэффициентов распределения второго и первого компонентов (15). Концентрационная константа обмена равна термодинамической константе обмена  $K_a$  только при условии  $K_\gamma = 1$ . Если коэффициенты активности компонентов и соответственно  $K_\gamma$  изменяются при изменении состава раствора, то не останется постоянной и  $K$  (3). Выражение концентраций в молярных долях позволяет графически представить изотерму при всех соотношениях компонентов, даже для неограниченно смешивающихся веществ (рис. 8).

Проведем анализ зависимости (17). Если  $x_2 \rightarrow 0$ , то при любом значении  $K$  в знаменателе уравнения (17) можно пренебречь величиной  $(K-1)x_2$ , и тогда изотерма приобретает вид закона Генри:

$$\bar{x}_2 = Kx_2. \quad (18)$$

Поэтому в начале изотермы наблюдается линейная зависимость  $\bar{x}_2$  от  $x_2$ . При  $K > 1$  изотерма идет выше диагонали (рис. 1, кривая 1), при  $K < 1$  — ниже диагонали (рис. 8, кривая 2), при  $K = 1$  - по диагонали.

Проанализируем ход изотермы адсорбции из растворов с ростом концентрации при  $K \gg 1$  и  $K \ll 1$ . При таких условиях можно не учитывать влияние изменения  $K_\gamma$ . Если  $K \gg 1$ , то разность  $(K-1)$  имеет положительный знак и уравнение (17) принимает вид, аналогичный уравнению Ленгмюра:

$$\bar{x}_2 = \frac{Kx_2}{1+K'x_2}. \quad (19)$$

где  $K' \approx K$  при  $K \gg 1$ .

Из соотношения (19) следует, что знаменатель растет с увеличением концентрации компонента 2 в объеме, и первоначальный прямолинейный участок зависимости  $\bar{x}_2$  от  $x_2$  переходит в кривую выпуклой формы - рост величины адсорбции замедляется с увеличением концентрации компонента в объеме (рис. 8, кривая 1).

Если  $K \ll 1$ , то  $K-1 < 0$ , и уравнение (17) переходит в соотношение:

$$\bar{x}_2 = \frac{Kx_2}{1-K''x_2}. \quad (20)$$

Следовательно, при увеличении концентрации компонента 2 в объеме знаменатель уравнения (20) уменьшается и более быстро возрастает величина адсорбции

(см. рис. 8, кривая 2). Зависимость приобретает вид вогнутой кривой. Изотермы при  $K > 1$  и  $K < 1$  сходятся в точке, для которой справедливо соотношение

$$\bar{x}_2 = x_2 = 1. \quad (21)$$

Оно также следует из уравнения (17).

Если константа  $K$  мало отличается от единицы, т. е. величины сродства компонентов к адсорбенту близки, то на форму изотермы могут влиять изменения коэффициента  $K_\gamma$ . Наиболее интересной зависимостью является изменение знака величины  $(K-1)$  с изменением состава раствора. Например, при малых концентрациях изотерма может проходить выше диагонали, а при больших - ниже ее, пересекая в точке  $K=1$ . Это соответствует проявлению адсорбционной азеотропии.

Молярные доли компонентов в поверхностном слое практически определить так же трудно, как и абсолютную величину адсорбции  $A$ . Если один из компонентов адсорбируется значительно лучше другого, то можно принять величину адсорбции  $A$  равной величине гиббсовской адсорбции  $\Gamma$ . Она экспериментально определяется по разности количества вещества в объеме до и после адсорбции.

### Селективность адсорбции из растворов

Селективность адсорбции характеризуют **коэффициентом разделения** - отношением коэффициентов распределения разделяемых компонентов. Если коэффициент распределения компонента выразить через поверхностную  $A$  и объемную  $c$  концентрации

$$D = \frac{A}{c}, \quad (22)$$

то коэффициент разделения компонентов 1 и 2 будет равен

$$\beta_{1/2} = \frac{D_1}{D_2} = \frac{A_1 c_2}{A_2 c_1} \quad (23)$$

Коэффициент разделения показывает, во сколько раз различаются коэффициенты распределения разделяемых компонентов или во сколько раз отношение величин адсорбции разделяемых компонентов больше их отношения равновесных концентраций в объеме раствора.

Коэффициенты распределения и разделения не зависят от соотношения между количествами адсорбента (его поверхности) и раствора и поэтому не могут характеризовать распределение массы вещества между этими двумя фазами.

Факторы, влияющие на селективность адсорбции, многочисленны, и основными из них являются сродство компонентов к поверхности адсорбента и к растворителю. Это следует, например, из уравнений для обменной адсорбции (2) и (3). Если константу обмена выразить через отношение констант распределения компонентов (констант Генри), то после некоторого преобразования уравнения получим:

$$\left. \begin{aligned} \beta_{1/2} &= \frac{K_{\Gamma_1} \bar{\gamma}_2 \gamma_1}{K_{\Gamma_2} \gamma_1 \gamma_2} = \frac{K_{\Gamma_1} K_\gamma}{K_{\Gamma_2}} \\ \text{или } \lg \beta_{1/2} &= \lg K_{\Gamma_1} - \lg K_{\Gamma_2} + \lg K_\gamma \end{aligned} \right\}. \quad (24)$$

Логарифмы констант распределения в свою очередь, как известно, пропорциональны разности между сродством компонента к адсорбенту и его сродством к растворителю. Таким образом, коэффициент разделения определяется сродством разделяемых компонентов к адсорбенту, к растворителю и соотношением между коэффи-

циентом активности компонентов в объеме и поверхностном слое. Отсюда следует, что из двух растворимых компонентов преимущественно будет адсорбироваться тот, который имеет большее сродство к адсорбенту и меньшее - к растворителю. Эта зависимость может искажаться в связи с изменением коэффициентов активности при изменении состава раствора.

Сродство к адсорбенту определяется свойствами адсорбента и адсорбата. Степень влияния адсорбента на величину адсорбции определяется химической природой его поверхности и размером пор. Поверхность адсорбента может содержать функциональные группы, способные к специфическим взаимодействиям с адсорбатом, образованию водородных связей, диполь-дипольному взаимодействию и др. Соответственно вещества, более склонные к таким взаимодействиям, будут лучше адсорбироваться.

Для оценки адсорбируемости веществ широко используется правило уравнивания полярностей, предложенное П. А. Ребиндером (1927 г.). Это правило заключается в том, что вещество может адсорбироваться на поверхности раздела фаз, если в результате его адсорбции будут уравниваться полярности этих фаз, т. е. по полярности это вещество должно занимать промежуточное положение между веществами, составляющими фазы. Это согласуется с тем, что из более полярной фазы на неполярной поверхности адсорбируется менее полярное вещество; чтобы оно вытеснялось и из менее полярной фазы, оно должно быть по сравнению с последней более полярным.

На избирательность адсорбции из растворов существенное влияние оказывает температура. Так как энтальпия смачивания отрицательна, то в соответствии с уравнением Вант-Гоффа сродство адсорбата к адсорбенту должно уменьшаться с повышением температуры, причем в бинарных растворах оно сильнее уменьшается для компонента, у которого больше отрицательная энтальпия смачивания (чистой адсорбции). Таким образом, с повышением температуры происходит выравнивание констант адсорбции компонентов и приближение константы обмена к единице, а величины гиббсовской адсорбции - к нулю, что приводит к ухудшению избирательности. Закономерности адсорбции из растворов существенно меняются при изменении растворимости в зависимости от температуры. С увеличением растворимости уменьшается константа распределения (в результате усиления взаимодействия с растворителем). В то же время если с повышением температуры растворимость растет, то появляется возможность увеличения концентрации в равновесном растворе и соответственно на поверхности адсорбента. Изменение растворимости при изменении температуры может привести к расслаиванию в порах адсорбента - к капиллярному расслаиванию.

Способность дисперсной системы к ионному обмену принято характеризовать величиной *емкости обмена* - количеством грамм-эквивалентов ионов, поглощенных одним килограммом вещества дисперсной фазы. Поскольку ионный обмен зависит от рН, концентрации и состава среды и типа обмениваемых ионов, емкость обмена обычно определяют в некоторых стандартных условиях и говорят об условной емкости обмена. Так, в почвоведении емкость обмена измеряют при рН 6,5, используя в качестве обменных ионы  $\text{Ba}^{2+}$  при 0,1 н. концентрации раствора электролита (обычно  $\text{BaCl}_2$ ).

Процессы ионного обмена имеют важное значение в природе и технике. Так, к интенсивному ионному обмену способны глинистые минералы, представляющие собой слоистые алюмосиликаты с толщиной слоев (межплоскостное расстояние, перпендикулярное плоскости спайности)  $\sim 0,9$  нм. Роль потенциалопределяющих ионов играют покрывающие поверхности таких пластинок кремнекислотные группы, тогда как противоионами, способными к ионному обмену, являются катионы. В зависимости от состава среды глины могут содержать в качестве противоионов ионы натрия (Na-форма глин), кальция и др.

### *Порядок выполнения работы*

1. Анионит АН-12;
2. Растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  различной концентрации (6 растворов);
3. Взбалтывающая машина;
4. Бюретка;
5. Набор аналитических пипеток на 10 и 5 мл;
6. Титрованный раствор  $\text{NaOH}$  ( $c=0,1$  моль/л);
7. Ложка-дозатор;
8. Колбы конические на 200 мл;
9. Воронки стеклянные – 6 шт.;
10. Фильтры бумажные.

### *Ход работы*

В шесть конических колб поместить ложкой-дозатором (плоской, без верха) по 0,2 г анионита. Прилить в каждую колбу мерным цилиндром по 30 мл уксусной кислоты соответствующей концентрации. Установить колбы во встряхивающую машину и перемешивать в течение 30 минут (включить прибор в сеть и «флажок» ЛАТРа плавно довести до «60»). По истечении времени машину выключить (флажок ЛАТРа плавно довести до «0» и выключить из сети), дать отстояться аниониту в колбах в течение 5 минут. Затем отфильтровать содержимое колб через бумажные фильтры (анионит на фильтрах не выбрасывать – сдать лаборанту для регенерации!!!). Отобрать аналитической пипеткой аликвоту фильтрата, перенести в чистую колбу для титрования, добавить 3-4 капли фенолфталеина и титровать раствором  $\text{NaOH}$  до слабо-розовой окраски. Рассчитать концентрацию  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $c_1$ ) в фильтрате.

$$c_1 = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Все данные занести в таблицу 2.

*Таблица 2*

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора кислоты						
Исходная концентрация кислоты $c_0$ [кмоль/м <sup>3</sup> ]						
Объем раствора кислоты, взятый на титрование						

$V_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$						
Концентрация кислоты после адсорбции $c_1$ [кмоль/м <sup>3</sup> ]						
Величина адсорбции $A$ , [кмоль/кг]						
Молярная доля кислоты в растворе до адсорбции $x_1$						
Молярная доля кислоты, адсорбированная анионитом, $\bar{x}_1$						
Концентрационная константа обмена $K$						
Количество молей кислоты до адсорбции $n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$						
Количество молей кислоты после адсорбции $n_{1\text{CH}_3\text{COOH}}$						
Молярная доля кислоты в растворе после адсорбции $n_{1\text{CH}_3\text{COOH}}$						

По результатам анализа рассчитать величину  $\Gamma$  [моль/г], построить график  $\Gamma = f(c_{\text{CH}_3\text{COOH}})$ .

Рассчитать концентрационную константу обмена по уравнению

$$K = \frac{\bar{x}_1(1-x_1)}{(1-x_1)x_1}$$

и адсорбции

$$A = \frac{n_0(x_1 - x_2)M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m},$$

где  $x_1$  – молярная доля  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до адсорбции;

$\bar{x}_1$  – молярная доля  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , адсорбированной анионитом;

$$n_0 = n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}$$

$n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  – число молей кислоты до адсорбции,  $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{раствора}}$

$n_{\text{H}_2\text{O}}$  – число молей растворителя;

$n_{1\text{CH}_3\text{COOH}}$  – число молей кислоты после адсорбции,  $n_{1\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{1\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{раствора}}$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{V_{\text{раствора}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где  $c$  – концентрация кислоты до адсорбции;

$c_1$  – концентрация кислоты после адсорбции;

$V$  – объём раствора в дм<sup>3</sup>;

$$x_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$x_{2\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{n_{1\text{CH}_3\text{COOH}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Контрольные вопросы

1. Что называется адсорбцией и как количественно её характеризуют?
2. Дайте определение **изотермы, изостеры и изопикны** адсорбции и их графическое построение.
3. При каких условиях **соблюдается** при адсорбции **закон Генри**? Каков **физический смысл** константы Генри?
4. **Уравнение** изотермы мономолекулярной адсорбции **Ленгмюра**. Анализ его, **физический смысл** входящих в него величин. При каких условиях это уравнение применимо?
5. Чем отличаются константы адсорбции в уравнениях Ленгмюра и Генри, какова взаимосвязь между ними?
6. Уравнение **Фрейндлиха**, **физический смысл** входящих в него **констант**. Область применения.
7. Как определяют **константы** уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха?
8. Какие **геометрические характеристики** можно рассчитать, зная константы уравнения Ленгмюра?
9. Какова **ориентация молекул ПАВ** на поверхности адсорбента в случае предельной адсорбции? Чем определяется величина площади молекулы в адсорбционном слое?
10. Какие формулы используют для расчета величины адсорбции из экспериментальных данных?
11. На чём основано измерение удельной поверхности твёрдых адсорбентов?
12. Чем отличается адсорбция из растворов от адсорбции газов и паров?

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. М. Химия, 1982, 400с.
2. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Сост. О. Г. Фролов, А. С Гродский, В. В. Назаров и др. Под ред. Ю. Г Фролова. М. Химия. 1986. 215с



**МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА  
«ЖИДКИЙ РАСТВОР - ТВЁРДЫЙ АДСОРБЕНТ»**

Составители: *ЯШКИН Сергей Николаевич*  
*КОЛЬЦОВ Леонид Валентинович*  
*ЛОСЕВА Марина Анатольевна*

Печатается в авторской редакции  
Компьютерная вертка Лосева М.А.

Подписано в печать \_\_\_\_\_  
Формат 60x84 1/16. Бумага типогр.№2. Печать офсетная.  
Усл.п.л. \_\_\_\_\_. Усл.кр.-отт. \_\_\_\_\_. Уч.-изд.л. \_\_\_\_\_  
Тираж 50 экз. С. – \_\_\_\_\_.

---

Федеральное бюджетное государственное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100, г.Самара, ул.Молодогвардейская, 244. Главный корпус