

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

Методические указания к выполнению практических работ

По дисциплине Б1.В.02.04 Коллоидная химия
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.03.01 Химия
код и наименование направления подготовки (специальности)

Неорганическая химия и химия координационных соединений
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки бакалавр
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Кафедра - разработчик: химии и строительного материаловедения
название кафедры - разработчика рабочей программы

Разработчик(и) Ю.П. Семушина, доцент, к.х.н.
ФИО, должность, ученая степень, (звание)

**Апатиты
2019**

Пояснительная записка

1. Методические указания составлены на основе ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ от 17 июля 2017 года, № 671, учебного плана в составе ОП по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профилю «Неорганическая химия и химия координационных соединений».

2. Цель и задачи дисциплины (модуля)

Целью дисциплины (модуля) «Коллоидная химия» является формирование у студентов основ мышления в области химии гетерогенных процессов химических технологий, основанных на этих процессах.

Задача дисциплины (модуля) «Коллоидная химия» - ознакомление с:

- основными представлениями о состоянии и свойствах поверхности раздела фаз;
- методами изучения адсорбционных процессов;
- способами применения этих представлений на практике, в т.ч. для получения современных функциональных материалов: катализаторов, сорбентов и наноматериалов.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю) «Коллоидная химия».

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия:

ПК-2-н. Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы

Результаты формирования компетенций и обучения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Планируемые результаты обучения

№ п/п	Код компетенции	Компоненты компетенции, степень их реализации	Результаты обучения
1.	ПК-2-н. Способен оказывать информационную поддержку специалистам, осуществляющим научно-исследовательские работы	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью	<p>Знать:</p> <ul style="list-style-type: none">- Знать основной круг проблем (задач), входящих в сферу коллоидной химии и основные способы (методы) их решения <p>Уметь:</p> <ul style="list-style-type: none">- находить (выбирать) наиболее эффективные (методы) решения основных проблем (задач) коллоидной химии <p>Владеть:</p> <ul style="list-style-type: none">- современными методами, методологией научно-исследовательской деятельности в области коллоидной химии; умением работать в локальной сети и в глобальной сети Интернет. <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</p> <p>ПК-2-н-1. Проводит первичный поиск информации по заданной тематике (в т.ч., с использованием патентных баз данных)</p>

Таблица 2 - Практические занятия

№ п\п	Наименование практических работ	Кол-во часов	№ темы по табл. 4 РП
1	Термодинамика поверхностного слоя и поверхностное натяжение	4	2
2	Образование и строение двойного электрического слоя	2	2
3	Адсорбция на однородной поверхности и пористых телах.	4	3
4	Ионный обмен и хроматография	6	3
5	Методы исследования дисперсных систем	4	4
	Итого:		20

Рекомендации к выполнению практических работ

Практическое задание № 1.

Тема: «Термодинамика поверхностного слоя и поверхностное натяжение».

Для объектов коллоидной химии характерны два общих признака: **гетерогенность** и **дисперсность**.

Гетерогенность указывает на наличие межфазной поверхности и поверхностного слоя.

Дисперсность (раздробленность) определяется размерами тела по трем измерениям. Дисперсные частицы могут быть сферическими, цилиндрическими, прямоугольными, а чаще иметь неправильную форму. Величина, называемая **дисперсностью** определяется как

$$D=1/a,$$

где **a** – размер тела по оси. Но чаще употребляется величина, называемая **удельной поверхностью** $S_{уд.}$, определяемая отношением поверхности тела к его объему или массе (m^2/m^3 или m^2/g). Величина с размерностью m^2/m^3 называется также **поверхностно-объемным соотношением** ψ_{sv} . С уменьшением размера **a** увеличиваются дисперсность, удельная поверхность и ψ_{sv} . Зная величину $S_{уд}$ и плотность вещества, можно вычислить **D** из соотношения:

$$a=2r \text{ и } S_{уд} = S/V = 3 \times 4\pi r^2 / 4\pi r^3 = 3/r = 6/a = 6D$$

для сферических частиц. Приблизительно оценить дисперсность из удельной поверхности для частиц неопределенной формы или разнородной можно, используя понятие **эквивалентного радиуса** $r_{эkv}$, который равен радиусу сферы соответствующего объема.

Объекты коллоидной химии можно охарактеризовать и определенным видом энергии, которым они обладают, исходя из тех же признаков. **Избыточная поверхностная энергия** G_s в общем случае прямо пропорциональна величине поверхности. Для поверхности конденсированной (т.е. жидкой или твердой) фазы характерно наличие **поверхностного натяжения** σ , которое есть результат воздействия внутренних атомов на поверхность и имеет размерность $Дж/м^2$ и имеет порядок от 0.2-0.4 для щелочных и щелочно-земельных металлов до 2.25 для модифена и 2.3 для вольфрама (Hg - 0.47). Произведение поверхностного натяжения σ на величину поверхности s дает поверхностную энергию

$$G_s = \sigma s$$

Поверхностные явления удобно классифицировать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики. Для системы его можно записать в следующей форме:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \phi dq$$

где **G** – энергия Гиббса, **S** – энтропия, **T** – температура, **V** – объем, **p** – давление, σ – поверхностное натяжение, **s** – площадь поверхности, μ_i – химический потенциал компонента i , n_i – число молей компонента, ϕ –

электрический потенциал, q – количество электричества.

Другой характеристикой дисперсности является **кривизна поверхности**, определяемая производной площади поверхности по объему:

$$H = 1/2 ds/dV$$

Эту величину применяют для характеристики поверхностей неправильной формы.

Для **сферы** это будет: $s=4\pi r^2$; $ds=8\pi r dr$; $V=4/3 \pi r^3$; $dV = 4\pi r^2 dr$;

$$H = 1/2 ds/dV = 1/2 8\pi r dr / 4\pi r^2 dr = 1/r$$

Для **цилиндра** можно получить:

$$H = 1/2r$$

Для частицы неправильной формы

$$H = 1/2(1/r_1 + 1/r_2)$$

где r_1 и r_2 – радиусы окружностей, полученных при прохождении через поверхность и нормаль к ней в данной точке двух взаимно перпендикулярных плоскостей.

Поверхностное натяжение σ (энергия), как и химический потенциал является индивидуальной характеристикой вещества. Поверхностное натяжение можно рассматривать как энергию разрыва столба жидкости или как энергию переноса молекул из объема тела на поверхность. Чем сильнее межмолекулярные связи в веществе, тем больше его поверхностное натяжение. Меньше у неполярных, больше у полярных. Измеряется в Дж/м². Уравнение, связывающее полную поверхностную энергию с поверхностным натяжением, носит название **уравнение Гиббса-Гельмгольца**

$$\Delta U_s = \sigma - T(d\sigma/dT)_p$$

Отсюда следует, что для определения полной поверхностной энергии надо знать зависимость σ от температуры (определяется экспериментально).

Обучающимся предлагается решить следующие задачи:

1. Определите энергию Гиббса поверхности 10 г тумана воды, если поверхностное натяжение капель составляет 71,96 мДж/м², а дисперсность частиц – 22 мкм⁻¹. Плотность воды принять равной 0,997 г/см³.
2. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом 10 см³. Определите, насколько уменьшилась поверхностная энергия ртути, если дисперсность аэрозоля составляла 3 мкм⁻¹. Поверхностное натяжение ртути примите равным 0,475 Дж/м².
3. Рассчитайте полную поверхностную энергию 10 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 35 масс. % и дисперсностью 1 мкм⁻¹ при 313 К. плотность бензола 0,858 г/см³, межфазное поверхностное натяжение 26,13 мДж/м², температурный коэффициент – 0,13 мДж/м²К.
4. Определите поверхностное натяжение бензола при 290, 330 и 345 К. Примите, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола равна 61,9 мДж/м². Температурный коэффициент – 0,13 мДж/м²К.
5. Чтобы стряхнуть ртуть в медицинском термометре, нужно создать ускорение 10g. Рассчитайте диаметр перетяжки в капилляре термометра, если

поверхностное натяжение ртути $0,475 \text{ Дж/м}^2$, длина столбика ртути выше перетяжки 5 см , плотность ртути $13,54 \text{ г/см}^3$.

6. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 55 масс. \% и дисперсностью 3 мкм^{-1} при 313 К . плотность бензола $0,858 \text{ г/см}^3$, межфазное поверхностное натяжение $26,13 \text{ мДж/м}^2$, температурный коэффициент $-0,13 \text{ мДж/м}^2\text{К}$.

7. Определите поверхностное натяжение бензола при $293, 313$ и 343 К . Примите, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола равна $61,9 \text{ мДж/м}^2$. Температурный коэффициент $-0,13 \text{ мДж/м}^2\text{К}$.

Примеры решения задач:

Пример 1. Определите энергию Гиббса поверхности капель водяного тумана массой 6 г при 283 К , если поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,7 \text{ мДж/м}^2$, плотность воды $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$, дисперсность частиц $D = 60 \text{ мкм}^{-1}$.

Решение: Энергия Гиббса определяется по уравнению: $G_s = \sigma * s$;

$$S_{y\partial} = \frac{s}{V} = 6D, \text{ поскольку частицы сферические, } S_{y\partial} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{a} = 6D.$$

Отсюда поверхность капель тумана $s = S_{y\partial} * V = 6D * V = \frac{6D * m}{\rho}$; тогда

$$G_s = \frac{\sigma * 6D * m}{\rho}.$$

Пример 2. Рассчитайте полную поверхностную энергию 8 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 55 масс. \% и дисперсностью 2 мкм^{-1} при 303 К . Плотность бензола при этой температуре $0,86 \text{ г/см}^3$, $\sigma = 34 \text{ мДж/м}^2$, температурный коэффициент поверхностного натяжения $d\sigma/dT = -0,13 \text{ мДж/(м}^2 \text{ К)}$.

Решение: Полная поверхностная энергия рассчитывается из уравнения

Гиббса-Гельмгольца: $U_s = [\sigma - T(\frac{d\sigma}{dT})_p]s$ (уравнение умножено на s для всей

поверхности в целом); в соответствии с решением, приведенным в

предыдущей задаче, $s = S_{y\partial}V = 6DV = \frac{6Dm}{\rho}$, тогда $U_s = [\sigma - T(\frac{d\sigma}{dT})_p]S_{y\partial}V$.

Практическое задание № 2.

Тема: «Образование и строение электрического слоя. Адгезия, смачивание, растекание жидкостей. Дисперсность и термодинамические свойства тел»

Образование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно в результате стремления системы уменьшить энергию Гиббса поверхностного слоя.

$d\sigma/d\phi = -q_s$ - первое уравнение Липпмана

Дифференциальная емкость ДЭС, как всякого конденсатора, определяется соотношением: $C = dq/d\phi$, получим:

$d^2\sigma/d\phi^2 = -C$ – второе уравнение Липпмана

Это уравнение позволяет возможность определения емкости двойного электрического слоя, если известна зависимость σ от ϕ .

$$d\phi = d\mu/Fz = RT/Fz(d\ln\{a_0/a_p\})$$

Последнее уравнение носит название *уравнения электродного потенциала Нернста*.

Эти два уравнения

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{макс}} - \sigma &= C[\phi^2/2 - \phi^2(0)/2] \\ \sigma &= \sigma_{\text{макс}} - C\Delta\phi^2/2\end{aligned}$$

называют *уравнениями электрокапиллярной кривой*.

Отсюда следует, что поверхностное натяжение с изменением потенциала изменяется по уравнению параболы, совершенно одинаково для (+) и (-) потенциалопределяющих ионов. Уменьшение положительного потенциала, как и отрицательного ведет к увеличению поверхностного натяжения. Вершина параболы соответствует *точке нулевого заряда (ТНЗ)*.

При наличии в растворе ПАВ форма электрокапиллярной кривой может сильно измениться. Влияние зависит от природы ПАВ и их концентрации. Если ПАВ не ионогенно, оно будет лучше сорбироваться вблизи ТНЗ, где выше поверхностное натяжение. При этом максимум электрокапиллярной кривой будет снижаться, не смещаясь по оси потенциалов. Ионогенные ПАВ, напротив, будут вызывать смещение максимума в ту или иную сторону. Т.е. поверхностноактивные ионы смещают и ТНЗ.

В гетерогенных системах различают межмолекулярное взаимодействие внутри отдельной фазы (*когезию*), которая обеспечивает существование фазы в конденсированном состоянии, и между фазами (*адгезию*). К межфазным взаимодействиям относятся также *смачивание* и *растекание* – процессы с участием жидкой фазы. *Работа когезии* W_k определяется затратой энергии на обратимый разрыв тела по сечению, равному единице площади: $W_k = 2\sigma$. (это прочность на разрыв).

Адгезия – это результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. Это процесс самопроизвольный. Работа адгезии W_a определяется работой обратимого разрыва адгезионной связи на единицу площади, и измеряется в тех же единицах, как поверхностное натяжение. Полная работа адгезии $W_s = W_a s$, где s – площадь контакта. Соотношение между работой адгезии и поверхностным натяжением определяется *уравнением Дюпре*:

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}, \text{ где}$$

(1 - всегда газ, 2 - жидкость, 3 - твердое тело)

Уравнение Дюпре отражает закон сохранения энергии при адгезии.

Смачивание – это поверхностное явление взаимодействия жидкости и твердого тела или жидкости и жидкости при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых является газом (воздухом). Степень смачивания характеризуется косинусом краевого угла или *краевым углом смачивания*.

При равновесии имеет место:

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \cos\theta - \text{уравнение закона Юнга}$$

Чем меньше угол θ , тем лучше смачивание. Если угол тупой, говорят о несмачивании. Границей между смачиванием и несмачиванием является $\theta=90^\circ$. Полного несмачивания не наблюдается, как и других идеальных явлений.

Сочетание уравнений Дюпре и Юнга дает нам *уравнение Дюпре-Юнга*:

$$W_a/\sigma_{2,1} = 1 + \cos\theta$$

Оно позволяет рассчитать работу адгезии из краевого угла. Из него можно сделать несколько выводов:

- ✓ при полном смачивании ($\cos\theta=1$) работа адгезии равна работе когезии смачивающей жидкости.
- ✓ При $\theta=90$ работа адгезии равна $\frac{1}{2}$ работы когезии смачивающей Ж.
- ✓ При $\theta=180$ работа адгезии равна 0.

Лучше смачивает та жидкость, у которой низкое поверхностное натяжение (органика).

Энергетической характеристикой смачивания является *теплота смачивания* λ (правильнее – теплота адгезии (так как имеется ввиду только межфазное взаимодействие), но так уж повелось говорить). Под *теплотой смачивания* понимают теплоту, выделяющуюся при взаимодействии жидкости с поверхностью другой жидкости или твердого тела. Теплота смачивания выделяется, поскольку смачивание – процесс самопроизвольный. Различают дифференциальную и интегральную λ теплоты смачивания. *Дифференциальную теплоту смачивания* λ_d^x можно определить как теплоту, выделившуюся при добавлении бесконечно малого количества жидкости на поверхность при данном заполнении x (при данном количестве смачивающей жидкости, нанесенной на единицу поверхности) и рассчитанную на единицу количества (на 1 моль) жидкости.

$$\lambda_d^x = RT^2(d\ln p_x/dT)_x - RT^2(d\ln p_s/dT)$$

Теплоты смачивания – важные характеристики адгезии жидкости к другому телу. Как и работа адгезии, интегральная теплота смачивания измеряется количеством энергии (работы), отнесенной к единице поверхности; единица ее измерения – Дж/м². Дифференциальная теплота измеряется соответственно (как производная по количеству вещества на единицу поверхности) в Дж/моль.

Капля жидкости, нанесенная на поверхность твердого тела, либо будет находиться в равновесии в соответствии с законом Юнга, либо будет *растекаться* по поверхности. *Растекание происходит в том случае, когда работа адгезии превышает работу когезии смачивающей жидкости.*

$$f = W_a - W_k \text{ (Дж/м}^2\text{)} - \text{коэффициент растекания}$$

Коэффициент растекания f по Гаркинсу:

$$f = \sigma_{3,1} - \sigma_{2,1} - \sigma_{3,2}, \text{ где}$$

$\sigma_{3,2}$ – межфазное натяжение.

При положительном коэффициенте растекания жидкость растекается, при отрицательном – нет. Многие органические Ж растекаются по

поверхности воды, а вода не растекается по органике. Уменьшение поверхностного натяжения подложки ухудшает растекание.

Если одна жидкость находится в контакте с другой, происходит их взаимное растворение и насыщение. Разница в поверхностных натяжениях при этом уменьшается. Это приводит к ухудшению растекания одной жидкости по другой. **Правило Антонова:** межфазное натяжение двух взаимно насыщенных жидкостей равно разности поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов на границе с воздухом.

$\sigma_{3,1}^{нас} - \sigma_{2,1}^{нас} - \sigma_{3,2}^{нас} = 0$ или $\sigma_{3,2}^{нас} = \sigma_{3,1}^{нас} - \sigma_{2,1}^{нас}$, где $\sigma_{3,1}^{нас}$ и $\sigma_{2,1}^{нас}$ – поверхностные натяжения двух взаимно насыщенных жидкостей на границе с воздухом; $\sigma_{3,2}^{нас}$ – межфазное натяжение на границе между взаимно насыщенными жидкостями.

С появлением кривизны поверхности в теле возникает дополнительное внутреннее давление Δp . Его можно представить как равнодействующую сил поверхностного натяжения. Оно совершает работу по сокращению объема тела:

$$-\Delta p dV = \sigma ds, \text{ и } \Delta p = \sigma ds/dV \text{ уравнение Лапласа.}$$

Если поверхность имеет правильную сферическую форму, то уравнение Лапласа приобретает вид: $\Delta p = \pm 2\sigma/r$.

Капиллярные явления наблюдаются в содержащих жидкость узких сосудах, у которых расстояние между стенками соизмеримо с радиусом кривизны поверхности жидкости, возникающей в результате взаимодействия жидкости со стенками сосуда. Поведение жидкости в этих условиях зависит от того, смачивает она или не смачивает стенки сосуда. При смачивании кривизна отрицательна, и дополнительное давление Лапласа стремится растянуть жидкость и вызывает ее поднятие по капилляру. Во втором случае все наоборот. При равновесии лапласовское давление равно гидростатическому давлению столба жидкости с высотой h :

$$\Delta p = \pm 2\sigma/r = (\rho - \rho_0)gh$$

где ρ – плотность жидкости, а ρ_0 – плотность газа. Чтобы связать высоту капиллярного поднятия со смачиванием, надо выразить радиус мениска через угол смачивания и радиус капилляра. Видно, что $r_0 = r \cos\theta$, тогда:

$$h = 2\sigma \cos\theta / r_0((\rho - \rho_0)g) - \text{уравнение Жювена}$$

При отсутствии смачивания, соответственно, опускание на величину h .

Реакционная способность веществ определяется их энергией Гиббса.

$$\ln(p_d/p_s) = \pm 2\sigma V_m / (RT r) - \text{уравнение Кельвина}$$

где p_d – давление пара над искривленной поверхностью жидкости, а p_s – над плоской.

Из этого уравнения следует, что при положительной кривизне (например, для сферической капли) давление насыщенного пара над искривленной поверхностью (над каплей) будет тем больше, чем больше кривизна (или меньше радиус капли). При отрицательной кривизне, имеющей место в капиллярах при смачивании, получается обратная зависимость: давление насыщенного пара над искривленной поверхностью уменьшается с увеличением кривизны (с уменьшением радиуса кривизны).

Таким образом, если жидкость смачивает капилляр, то конденсация в капилляре происходит при меньшем давлении, чем на ровной поверхности. Поэтому уравнение Кельвина часто называют уравнением капиллярной конденсации.

Обучающимся предлагается решить следующие задачи:

1. Рассчитайте работу адгезии в системе вода – фторопласт, зная, что краевой угол равен 140° , а поверхностное натяжение воды – $71,96 \text{ мДж/м}^2$. Растекается ли вода по фторопласту?
2. Рассчитайте равновесное давление паров воды, находящейся в капилляре радиусом $1,8 \text{ мм}$ при 293 К , предполагая, что угол смачивания равен 10° . Выразите результат в % от давления насыщенного пара воды над плоской поверхностью. При 293 К плотность воды $0,998 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение $72,75 \text{ мДж/м}^2$.
3. Рассчитайте работу адгезии в системе вода – подложка, зная, что краевой угол равен 60° , а поверхностное натяжение воды – $71,96 \text{ мДж/м}^2$. Определите коэффициент растекания воды по подложке.
4. Экспериментально получено значение коэффициента растекания гептанола по воде, равное 37 мН/м . Рассчитайте межфазное натяжение на границе вода-гептанол, принимая значения поверхностных натяжений воды и гептанола соответственно $71,96$ и $26,1 \text{ мДж/м}^2$.
5. Определить равновесное давление паров над каплями воды и бензола радиусом $0,01 \text{ мкм}$ при 313 К . Примите, что давление насыщенных паров над плоской поверхностью при этой температуре равно соответственно $0,776$ и $0,024 \text{ Па}$, молярные объемы $18,1$ и $93,4 \text{ см}^3/\text{моль}$, а поверхностные натяжения $69,55$ и $26,13 \text{ мДж/м}^2$.
6. Найдите поверхностное натяжение воды, определяемое методом капиллярного поднятия, если при 298 К вода поднялась в капилляре на высоту $35,3 \text{ мм}$. Диаметр капилляра определен путем измерения длины столбика и массы ртути, заполнившей капилляр под давлением: Длина столбика ртути – $8,04 \text{ см}$, масса $0,565 \text{ г}$. Плотность ртути $13,54 \text{ г/см}^3$, плотность воды – $0,997 \text{ г/см}^3$.
7. Капля бензола растекается по поверхности воды, а после взаимного насыщения двух жидкостей образует линзу. Объясните это явление. Рассчитайте начальные и конечные значения коэффициентов растекания бензола по воде, используя приведенные ниже значения поверхностных натяжений (в мН/м) для различных поверхностных раздела при 293 К :
Вода-воздух – $72,75$
Бензол-воздух – $28,87$
Вода-бензол – $35,00$
Вода, насыщенная бензолом – воздух – $62,2$
Бензол, насыщенный водой – воздух – $28,80$
Оцените значение межфазного натяжения на границе раздела взаимонасыщенных растворов воды и бензола.

8. Для определения поверхностного натяжения воды взвешивают капли, отрывающиеся от капилляра и измеряют диаметр шейки капли в момент ее отрыва. Масса 450 капель равна 6 г, а диаметр шейки капли – 0,5 мм. Рассчитайте поверхностное натяжение жидкости.

9. Рассчитайте равновесное давление паров воды, находящейся в капилляре радиусом 0,8 мм при 293 К, предполагая, что угол смачивания равен 0. Выразите результат в % от давления насыщенного пара воды. При 293 К плотность воды 0,998 г/см³, поверхностное натяжение 72,75 мДж/м², давление насыщенного пара 2338 Па.

10. Рассчитать высоту поднятия пиридина в капилляре диаметром 10 мм, если угол смачивания равен 10⁰, а поверхностное натяжение пиридина 0,0038 мДж/м²

11. Определите, насколько давление паров над каплями воды диаметром 0,1 мкм больше, чем над плоской поверхностью при 298 К. Поверхностное натяжение воды 71,96 мДж/м², мольный объем 18,05 см³/моль.

12. Рассчитайте равновесное давление паров над каплями воды с дисперсностью 20 мкм⁻¹ при 333 К, если поверхностное натяжение воды при 293 К составляет 72,75 мДж/м², а температурный коэффициент поверхностного натяжения – 0,16 мДж/м² К. Давление насыщенных паров воды над плоской поверхностью при 333 К равно 20,58 Па, а плотность воды 0,983 г/см³.

13. Рассчитайте поверхностное натяжение воды, если при опускании капилляра в воду она поднялась 3,25 см. Радиус капилляра предварительно определен по длине и весу столбика ртути, затянутой в капилляр на высоту 9,3 см. Вес столбика 1,395 г, плотность ртути 13,56 г/см³.

14. Рассчитайте работу адгезии для воды, глицерина, трикрезилфосфата и бензола, смачивающих фторопласт. Поверхностное натяжение на границе с воздухом равно, соответственно: 71,96; 63,2; 40,9; 28,9 мДж/м², а краевые углы – 108, 100, 75 и 46⁰.

Примеры решения задач:

Пример 1. Рассчитайте давление насыщенных паров p над каплями воды с дисперсностью 0,2 нм⁻¹ при температуре 293 К. Давление паров над плоской поверхностью при этой температуре $p_s = 2378$ Па, плотность воды 0,998, поверхностное натяжение 72,7 мДж

Решение: Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара выражается уравнением Кельвина: $\ln\left(\frac{p_\partial}{p_s}\right) = \frac{2\sigma V_m}{RT r}$; отсюда $\ln\left(\frac{p_\partial}{p_s}\right) = \frac{2\sigma M 2D}{RT \rho}$,

поскольку $V_m = \frac{M}{\rho}$, а $3/r = 6D$, то $1/r = 2D$.

Пример 2. Найдите поверхностное натяжение несмачивающей жидкости, если в капилляре с диаметром 1,5 мм она опускается на 15 мм. Плотность жидкости 0,998, краевой угол мениска равен 180⁰. Сделайте предположение о природе жидкости.

Решение: Используем уравнение Жюрена $h = \frac{2\sigma \cos\theta}{r_0(\rho - \rho_0)g}$. Отсюда

$$\sigma = \frac{hr_0(\rho - \rho_0)g}{2\cos\theta}.$$

Пример 3. Рассчитайте работу адгезии ртути к стеклу при 293 К, если известен краевой угол 130° . Поверхностное натяжение ртути 475 мДж/м^2 . Найдите коэффициент растекания ртути по поверхности стекла.

Решение: выражение для работы адгезии через краевой угол смачивания дается уравнением Дюпре-Юнга: $\frac{W_a}{\sigma_{2,1}} = 1 + \cos\theta$, отсюда $W_a = \sigma_{2,1}(1 + \cos\theta)$.

Коэффициент растекания дается уравнением $f = W_a - W_k$ (Дж/м^2). $W_k = 2\sigma(Hg)$
Если коэффициент растекания отрицателен, то растекания нет.

Пример 4. Определить краевой угол смачивания твердого тела водой, если поверхностное натяжение на границах воздух-Т, Ж-Т и Ж-Воздух соответственно равны: 0,057; 0,02 и 0,074 Дж/м^2 .

Решение: Приравниваем уравнения Дюпре и Дюпре-Юнга и выражаем $\cos\theta$.

Практическое задание № 3.

Тема: «Адсорбция на однородной поверхности и пористых телах».

Общим термодинамическим уравнением адсорбции является фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса, связывающее изменения поверхностного натяжения и химических потенциалов компонентов системы. Поверхность твердых тел, как правило, неоднородна геометрически (пористость) и химически, и чтобы получить простейшие закономерности адсорбции, необходимо предположить, что поверхность адсорбента однородна и распределение адсорбата происходит в мономолекулярном слое.

Уравнение, отражающее изотерму адсорбции в самом общем виде для реальных растворов неэлектролитов можно записать:

$$A = K_{Гс} \gamma^{\bar{c}}$$

В бесконечно разбавленном растворе коэффициенты активности равны единице, и можно сформулировать следующую закономерность: при разбавлении системы коэффициент распределения стремится к постоянному значению, равному константе распределения Генри. В этом и состоит *закон Генри*. Относительно величины адсорбции этот закон записывается так:

$$A = K_{Гс}; A = K_{Гр}$$

где p – давление газа или пара, которое связано с концентрацией согласно уравнению Менделеева-Клапейрона – для идеального газа $p = cRT$; $K_{Г}$ – константа Генри.

Это уравнение представляет собой изотермы адсорбции вещества при малых концентрациях, и такая изотерма является прямолинейной.

Фундаментальным вкладом в учение об адсорбции явилась *теория Ленгмюра*. Эта теория позволяет учесть наиболее сильные отклонения от

закона Генри, связанные с ограниченностью адсорбционного объема или поверхности адсорбента. Ограниченность этого параметра приводит к адсорбционному насыщению поверхности адсорбента по мере увеличения концентрации распределяемого вещества. Это положение является *основным в теории Ленгмюра* и уточняется следующими допущениями:

- Адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, на каждом из которых адсорбируется только одна молекула. В результате образуется мономолекулярный слой.
- Адсорбционные центры энергетически эквивалентны, поверхность эквипотенциальна.
- Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Изотерма сорбции при этих допущениях описывается уравнением Ленгмюра для растворов:

$$A = A_{\infty} Kc / (1 + Kc)$$

где A – величина адсорбции, A_{∞} – емкость адсорбционного слоя, K – константа адсорбционного равновесия, c – концентрация сорбата.

Для сорбции газов применяется форма:

$$A/A_{\infty} = \theta = Kp / (1 + Kp)$$

θ – степень заполнения поверхности.

При малых концентрациях или давлениях знаменатель принимаем за 1. Образующееся выражение соответствует закону Генри. При больших концентрациях и давлениях $A = A_{\infty}$ и $\theta = 1$. Это соотношение соответствует насыщению, когда вся поверхность адсорбента покрывается мономолекулярным слоем адсорбата. Экспериментальное определение A_{∞} позволяет рассчитать удельную поверхность:

$$S_{уд} = A_{\infty} N_A \omega$$

где A_{∞} – предельная адсорбция, выражаемая числом молей адсорбата на единицу массы адсорбента; N_A – число Авогадро, ω – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата (посадочная площадка).

Экспериментальные результаты по определению изотермы адсорбции обычно обрабатывают с помощью уравнения Ленгмюра, записанного в линейной форме:

$$1/A = 1/A_{\infty} + (1/A_{\infty} K)(1/c) \text{ или } C/A = 1/A_{\infty} K + c/A_{\infty}$$

Эти формы позволяют графически определить оба постоянных параметра изотермы Ленгмюра.

Все рассмотренные до сих пор уравнения справедливы для мономолекулярной адсорбции на адсорбенте с энергетически эквивалентными адсорбционными центрами. В реальности чаще всего бывает, что поверхность энергетически не однородна.

Если принять экспоненциальное распределение неоднородности поверхности в области средних заполнений получается найденное эмпирически, **уравнение Фрейндлиха**:

$$A = Kp^{1/n}$$

где K и n – постоянные. Это уравнение чаще применяется в логарифмической форме:

$$\ln A = \ln K + 1/n \ln p,$$

позволяющей графически определить постоянные.

Теория полимолекулярной сорбции – Брунауэра, Эммета, Теллера (теория БЭТ) является развитием теории Ленгмюра. В этой теории дополнительным допущением к тем, которые были положены в основу вывода уравнения изотермы Ленгмюра, является возможность физической сорбции на поверхности адсорбента во 2, 3 и т.д. слоях адсорбента.

Адсорбцию представляют в виде последовательных квазихимических реакций. Константы их равновесий используются для вывода уравнения изотермы БЭТ:

$$A = (A_{\infty} C p / p_s) / (1 - p / p_s) [1 + (C - 1) p / p_s]$$

Выше записанное уравнение является основным уравнением обобщенной теории Ленгмюра и называется **уравнением полимолекулярной адсорбции БЭТ**.

При обработке экспериментальных результатов уравнение БЭТ обычно используют в линейной форме:

$$p / p_s / A (1 - p / p_s) = 1 / A_{\infty} C + (C - 1) p / p_s / A_{\infty} C$$

по оси абсцисс, откладывая значения p / p_s , а на оси ординат - $p / p_s / A (1 - p / p_s)$. Это уравнение позволяет графически определить оба постоянных параметра A_{∞} и C по наклону прямой и отрезку D , отсекаемому на оси ординат при экстраполяции этой зависимости: отрезок D равен $1 / (A_{\infty} C)$, а $\operatorname{tg} \alpha = (C - 1) / (A_{\infty} C)$. A_{∞} соответствует емкости монослоя и, как и в случае уравнения Ленгмюра, используется для измерения удельной поверхности.

Энергетические параметры адсорбции на однородной поверхности.

Если адсорбция подчиняется уравнению Генри или Ленгмюра, т.е. константы равновесия адсорбции в этих уравнениях не зависят от степени заполнения поверхности адсорбента, то стандартная энергия Гиббса адсорбции может быть рассчитана по уравнению, справедливому для химических реакций:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

По такому же уравнению рассчитывается стандартная энергия Гиббса адсорбции, соответствующая взаимодействию первого слоя молекул адсорбата с поверхностью адсорбента для полимолекулярной адсорбции.

Энтальпию адсорбции определяют из экспериментальной зависимости константы равновесия адсорбции от температуры:

$$\ln K = -(\Delta H^0 / R)(1/T) + \text{const}$$

Тангенс угла наклона линейной зависимости $\ln K - (1/T)$ определяет соотношение $-\Delta H^0 / R$. Учитывая, что тепловой эффект $q = -\Delta H^0$, получим:

$$q = -\Delta H^0 = R \operatorname{tg} \alpha$$

Пористые тела – это твердые тела, внутри которых имеются поры, обуславливающие наличие внутренней межфазной поверхности. Поры могут быть заполнены газом или жидкостью. Поры могут быть заполнены газом или жидкостью. Пористые тела классифицируют на макро-, мезо- (переходно-) и микропористые.

Одной из основных характеристик пористой структуры тела является

пористость – отношение объема пор V_n к общему объему тела $V_{\text{общ}}$.

$$\Pi = V_n/V_{\text{общ}}$$

Пористость можно выразить через истинную и кажущуюся плотности.

Истинная плотность ρ_n – отношение массы тела к его объему V_n , исключая объем пор. Определить истинную плотность твердого вещества очень трудно из-за присутствия в твердой фазе пор, пустот и дефектов.

Кажущаяся плотность δ – отношение массы тела к его объему $V_{\text{общ}}$, включая объем пор. Величина δ^{-1} равна кажущемуся объему, т.е. сумме объемов пор и твердой фазы. Отсюда суммарный удельный объем пор:

$$V_\Sigma = \delta^{-1} - \rho^{-1}$$

Адсорбция на мезопористых телах происходит главным образом по **механизму капиллярной конденсации (КК)**. КК начинает проявляться при определенном давлении пара, т.е. определенной степени заполнения пор. К этому моменту поверхностная энергия адсорбента практически скомпенсирована, а микропоры заполнены. Поверхность покрыта слоем адсорбата, который можно рассматривать как конденсат. С увеличением давления газа или пара конденсатом заполняются все более крупные поры. Это давление связано с радиусом пор уравнением КК Кельвина:

$$\ln(p_s/p) = 2\sigma V_m/(rRT)$$

Уравнение Кельвина имеет 2 написания: над сферической каплей – $\ln(p/p_s)$, а над вогнутой поверхностью мениска – $\ln(p_s/p)$

Для адсорбентов с мезопорами характерна изотерма адсорбции с **петлей гистерезиса**. Явление **гистерезиса** состоит в том, что в области средних относительных давлений изотерма сорбции не совпадает с изотермой десорбции, и изотерма десорбции проходит в область меньших относительных давлений, в результате чего образуется **петля гистерезиса**. Практически не существует пористых тел с одинаковыми размерами пор. Для пористых тел наиболее типичным является распределение пор по их радиусам. **Интегральная кривая** выражает зависимость общего объема пор от их радиуса $V_n = f(r)$; $dV_n = f'(r)dr$. Интегрируя эту функцию в определенных пределах, получают суммарный или частичный (от r_1 до r_2) объем пор. Зависимость dV_n/dr от r называется **дифференциальной кривой распределения**. Она четко и наглядно демонстрирует полидисперсность системы.

Для описания адсорбции на микропористых сорбентах предложена **теория объемного заполнения микропор (Дубинин, Радушкевич)**. Размеры микропор таковы, что в них происходит перекрытие полей поверхностных сил противоположных стенок пор, что значительно повышает энергию адсорбции, т.е. адсорбционный потенциал присутствует во всем объеме микропор. Если размеры пор и молекул адсорбата близки, то наблюдается резкое увеличение сорбции в области низких относительных давлений пара сорбата. Особенности сорбции в микропорах проявляются прежде всего в ее высокой **избирательности**. Кроме того, может наблюдаться **молекулярно-ситовый эффект**, заключающийся в том, что адсорбироваться могут только те молекулы, размеры которых меньше размеров микропор или равны им, в

соответствии с чем все микропористые адсорбенты (не только цеолиты) часто называют *молекулярными ситами*.

В основе теории объемного заполнения лежит **потенциальная теория Поляни**, которая принимает, что в адсорбционном пространстве действуют только дисперсионные силы, которые аддитивны и не зависят от температуры. **Основное допущение:** практически все адсорбированное вещество находится на поверхности в жидком состоянии. Это позволяет заменить зависимость адсорбционного потенциала от расстояния на зависимость от объема. За меру интенсивности адсорбционного взаимодействия принят **адсорбционный потенциал** – работа переноса 1 моля газа с поверхности жидкого адсорбата в равновесную газовую фазу:

$$\varepsilon = RT \ln(p_s/p)$$

Зависимость адсорбционного потенциала ε от степени заполнения микропор $\theta = A/A_{\text{макс}}$, а также от A или V заполненных пор называется **характеристической кривой**. Так как дисперсионные силы не зависят от температуры, используя эту кривую, по изотерме для одной температуры можно построить изотерму для другой температуры. Дубининым установлено, что характеристические кривые для одного адсорбента и разных адсорбатов при всех объемах адсорбата в поверхностном слое находятся в постоянном отношении $\beta = (\varepsilon/\varepsilon_0)$, где ε_0 – адсорбционный потенциал вещества, принятого за стандарт, коэффициент β был назван **коэффициентом аффинности**. Поэтому по характеристической кривой для данного адсорбента можно получить изотерму сорбции любого адсорбата. С использованием положений теории Поляни, Дубинин вывел общее уравнение теории объемного заполнения микропор:

$$\lg A = \lg A_0 - 0.434 B(T/\beta)^2 [\lg(p_s/p)]^2,$$

где B – так называемая структурная константа, которая определяется текстурой микропор. Данное уравнение носит название **уравнения Дубинина-Радушкевича**.

Специфические ПАВ, имеющие дифильные молекулы, очень поверхностно-активны к воде, и поверхностное натяжение водного раствора ПАВ сильно зависит от их концентрации. Речь идет об адсорбции ПАВ на границе раздела вода-воздух. Если поверхностная активность очень велика, то ПАВ концентрируется на границе раздела, уходя из раствора. Тогда практически нет разницы между адсорбцией Гиббса (избыток по сравнению с равновесной концентрацией) и просто адсорбцией, и адсорбция подчиняется закону Генри. Из закона Генри и адсорбционного уравнения Гиббса получим:

$$\sigma = \sigma_0 - K_f RT c$$

т.е. в области действия закона Генри поверхностное натяжение линейно уменьшается с увеличением концентрации ПАВ.

В области больших концентраций ПАВ их адсорбция следует уравнению Ленгмюра. Из уравнения Ленгмюра и Гиббса получается **уравнение Шишковского**, которое получено опытным путем:

$$\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(1 + Kc)$$

Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ в растворе приведет к

возникновению новой фазы – самого ПАВ.

Если обозначить $\sigma_0 - \sigma = \pi$, то получим из уравнения (19) и уравнения Генри:

$$\pi = ART$$

где A – число молей ПАВ на единице поверхности раздела, а π называют поверхностным давлением. Если $s_M = 1/A$, то

$$\pi s_M = RT$$

Обучающимся предлагается решить следующие задачи:

1. Удельная поверхность непористой сажи равна $73,7 \text{ м}^2/\text{г}$. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К :

$P, \text{ Па}$	1,03	1,29	1,74	2,5	6,67
$A \cdot 10^2, \text{ моль/кг}$	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58

Изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра.

2. По уравнению Ленгмюра определите предельную емкость силикагеля по воде, на основании данных об адсорбции им паров воды при комнатной температуре:

$P \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77
$A, \text{ моль/кг}$	4,44	6,28	9,22	11,67	13,22	14,89

3. Определите константы эмпирического уравнения Фрейндлиха, используя следующие данные об адсорбции CO_2 на активном угле при 293 К :

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	1,00	4,48	10,0	14,4	25,0	45,2
$A \cdot 10^2, \text{ моль/кг}$	3,23	6,67	9,62	11,72	14,5	17,7

4. Найдите площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое анилина на поверхности его водного раствора с воздухом, если предельная адсорбция анилина составляет $6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$.

5. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным об адсорбции азота:

p/p_s	0,1	0,2	0,3	0,4
$A \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$	0,31	0,71	0,93	1,0

Площадь, занимаемая молекулой азота в плотном монослое, равна $0,16 \text{ нм}^2$, плотность азота $1,25 \text{ кг/м}^3$

При исследовании адсорбции уксусной кислоты на древесном угле из водных растворов объемом 200 мл получены результаты:

Масса угля, г	3,96	3,94	4,00	4,12	4,04	4,00
	Концентрация, ммоль/л					
Исходная	503	252	126	62,8	31,4	15,7
Равновесная	434	202	89,9	34,7	11,3	3,33

Покажите, что эти данные удовлетворяют изотерме адсорбции Фрейндлиха.

Рассчитайте константы этого уравнения.

6. Рассчитайте и постройте характеристические кривые для бензола и хлороформа, а также изотерму адсорбции хлороформа при 293 К по данным адсорбции бензола на микропористом активном угле:

P, Па	0,13	0,51	1,3	3,33	16,7	37,3	95,6	319,8
A, моль/кг	1,13	1,69	2,25	2,82	3,94	4,50	5,25	5,77

Коэффициент аффинности для хлороформа равен 0,87 (стандартное вещество – бензол). Давление насыщенного пара бензола и хлороформа, соответственно, 10470 и 23990 Па, а плотности – 0,879 и 1,48 г/см³.

7. Постройте петлю гистерезиса и интегральную кривую распределения пор по размерам, используя экспериментальные данные капиллярной конденсации метанола на силикагеле при 293 К:

P, Па	16	32	64	79	96	110	128
A, моль/кг							
Адсорбция	2,5	3,5	4,8	6,3	13	19	22,5
Десорбция	2,5	3,5	4,8	6,5	17,5	21,2	22,5

При 293 К мольный объем метанола 40,6 см³, моль, поверхностное натяжение 22,6 мДж/м², давление насыщенного пара 12800 Па.

8. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции азота:

p/p _s	0,0288	0,05	0,11	0,136	0,175	0,2
A, моль/кг	2,16	2,39	2,86	3,02	3,22	3,33

Площадь, занимаемая молекулой азота в плотном монослое, равна 0,16 нм².

9. Величины сорбции фосфат-ионов на геле оксигидроксида алюминия составляют, при исходных концентрациях:

C _{исх} , ммоль/л	2	5	9,7	14,4	19,2	28,7	38	48,7
A, ммоль/г	0,7	1,5	1,88	2,08	2,26	2,36	2,5	2,8

Навеска сорбента составляет 0,01 моль Al(OH)₃, объем суспензии 250 мл. Найти равновесные концентрации сорбата, показать, что изотерма сорбции описывается уравнением Ленгмюра, найти константы уравнения Ленгмюра.

10. Результаты измерения адсорбции газообразного криптона при 77,5⁰К на катализаторе:

P, Па	1,00	4,48	10,0	14,4	25,0	45,2
A · 10 ³ , м ³ /кг	3,23	6,67	9,62	11,72	14,5	17,7

Значения A даны для криптона при нормальных условиях. Определить константы уравнения БЭТ и удельную поверхность катализатора, принимая, что 1 атом криптона занимает площадь 0,195 нм², p_s = 342,6 Па, плотность криптона 3,74 кг/м³.

11. Величины сорбции фосфат-ионов на геле оксигидроксида циркония составляют, при равновесных концентрациях C_p:

C_p , ммоль/л	0,01	1,2	2,5	4,0	7,5	12	16,8	22,4	30,7
A , ммоль/г	0,54	0,96	1,12	1,6	1,85	2,04	2,15	2,06	2,08

Объем раствора – 200 мл, масса сорбента – 1 г. Найти исходные концентрации сорбата, показать, что изотерма сорбции описывается уравнением Ленгмюра.

12. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола (площадь, занимаемая молекулой бензола – $0,49 \text{ нм}^2$):

p/p_s	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27	0,36	0,48
A , моль/кг	0,348	0,483	0,624	0,724	0,805	0,928	1,13

13. Постройте по приведенным в задаче 43 данным и нижеследующим данным по десорбции при тех же p/p_s изотермы адсорбции и десорбции и рассчитайте диаметр пор, соответствующих началу и концу петли гистерезиса.

$A_{\text{дес}}$, моль/кг	0,348	0,483	0,65	0,78	0,885	0,93	1,13
----------------------------	-------	-------	------	------	-------	------	------

14. При обработке данных по адсорбции азота на графитированной саже при 77 К с помощью графика, соответствующего линейной форме уравнения БЭТ, найдено, что тангенс угла наклона прямой составляет $1,5 \cdot 10^3$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 5 единицам (размерность адсорбции здесь $\text{м}^3/\text{кг}$ при н.у.). Рассчитать удельную поверхность адсорбента, если 1 молекула азота занимает на его поверхности $0,16 \text{ нм}^2$.

15. Рассчитайте характеристическую кривую и убедитесь в ее температурной инвариантности (нанесите обе кривые на один график) по данным об адсорбции бензола на микропористом активном угле при двух значениях температуры:

Температура 293 К

P , Па	0,13	0,51	1,3	3,33	16,7	37,3	95,6	319,8
A , моль/кг	1,13	1,69	2,25	2,82	3,94	4,5	5,25	5,77

Температура 323 К

P , Па	0,042	0,30	1,87	14,7	49,5	102,9	272,5	721,4
A , моль/кг	0,41	0,68	1,36	2,38	3,26	3,80	4,61	5,09

Плотность жидкого бензола при 293 и 323 К соответственно равна 0,88 и $0,846 \text{ г/см}^3$, давление насыщенного пара составляет 10470 и 35480 Па.

16. Величина адсорбции красителя (ПАВ) из раствора может быть использована для оценки удельной поверхности порошков. При введении 1 г активного угля в 100 мл водного раствора метиленового голубого концентрация красителя изменяется от начальной 10^{-4} моль/л до конечной равновесной $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а при добавлении 2 г угля к такому же исходному раствору – до $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Считая, что адсорбция описывается ур. Ленгмюра и принимая посадочную площадку красителя равной – $0,65 \text{ нм}^2$, рассчитайте $S_{\text{уд}}$ угля.

17. Рассчитайте константы уравнения Шишковского, если поверхностное давление н-валериановой кислоты при 292 К в зависимости от площади поверхности, приходящейся на 1 моль этого вещества, составляет:

$\pi \cdot 10^3$, Н/м	3,5	5,3	7,8	11,0	14,9	19,2	23,6	28,5	33,6
$S_M \cdot 10^{-5}$, м ² /моль	6,92	4,66	3,49	2,77	2,44	2,27	2,11	2,03	1,89

18. Зная поверхностное давление н-гексилового спирта при 285 К в зависимости от концентрации его в водном растворе:

$C \cdot 10^4$, моль/л	6,2	8,1	12,5	17,2	25	34,3	49	68,6	98
$\pi \cdot 10^3$, Н/м	2,3	2,5	3,9	5,7	7,9	9,4	13,4	16,3	19

рассчитайте величину адсорбции, площадь, приходящуюся на 1 моль и площадь, занимаемую одной молекулой спирта в плотном мономолекулярном слое, используя ур. Гиббса.

Примеры решения задач:

Пример 1. Ниже приведены экспериментальные данные по адсорбции азота на диоксиде титана (рутиле) при 75 К:

$p \cdot 10^{-2}$, Па	60,94	116,41	169,84	218,65	272,25
A, моль/кг	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

Построить график, соответствующий линейной форме уравнения БЭТ. Найти константы уравнения. Рассчитать $S_{уд}$ адсорбента. Давление насыщенного пара азота при этой температуре 78300 Па, площадь, занимаемая 1 молекулой азота – 0,16 нм².

Решение: уравнение БЭТ имеет вид:
$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} p/p_s.$$

Рассчитывают сначала значения p/p_s и $\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)}$

p/p_s	0,078	0,149	0,217	0,279	0,348
$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)}$, кг/моль	0,219	0,420	0,593	0,756	0,941

По этим данным строят график и находят значения $a = 1/A_\infty C = 0,027$ и $\text{tg} \alpha = (C-1)/A_\infty C = 2,61$, откуда $A_\infty = 0,379$ моль/кг и $C = 97,7$. Удельная поверхность адсорбента: $S_{уд} = A_\infty N_{AS0} = 0,379 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 16 \cdot 10^{20} = 36510$ м²/кг = 36,5 м²/г.

Пример 2. Удельная поверхность силикагеля, найденная методом низкотемпературной адсорбции азота, составляет 410 м²/г. Плотность силикагеля 2,2 г/см³. Рассчитать средний диаметр частиц силикагеля.

Решение: здесь следует принять, что силикагель состоит из сферических частиц. Полная поверхность тела, образованного из n сферических частиц, равна $S = 4\pi r^2 n$. Если $S_{уд} = 410$ м²/г, то мы имеем 2 неизвестные: r и n. Удельная поверхность 1 см³ равна $2,2 \times 410 = 902$ м²/см³. $V = 4/3\pi r^3 n = 10^{-6}$ м³. Приравняем: $S/4\pi r^2 = 3V/4\pi r^3$.

Отсюда $S = 3V/r$, $r = 3V/S = 3 \cdot 10^{-6}/902 = 3,325 \cdot 10^{-9}$ м; $d = 6,65$ нм.

Пример 3. Постройте кривую капиллярной конденсации и интегральную кривую распределения пор по размерам для активного угля, пользуясь

экспериментальными данными капиллярной конденсации паров бензола при 293 К:

$P \cdot 10^{-2}$, Па	19,8	29,9	39,8	59,6	79,7	89,4	98,3
A, моль/кг							
Адсорбция	4,5	5,4	6,5	10,2	14,4	17,0	20,0
Десорбция	4,5	6,0	9,0	13,9	17,5	19,0	20,0

При этой температуре молярный объем бензола $89 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, поверхностное натяжение $28,9 \text{ мДж/м}^2$, давление насыщенного пара 9930 Па.

Решение: для расчета интегральной кривой распределения пор по размерам используют кривую десорбции. Радиус пор рассчитывают по ур. Кельвина:

$$\ln\left(\frac{p_\partial}{p_s}\right) = \frac{2\sigma V_m}{RT r}; r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p_s/p)}$$

адсорбента (угля), заполненных при данном равновесном давлении, как $V_\Pi = V_m A$. Получено:

p_s/p	5,01	3,32	2,49	1,67	1,25	1,11	1,01
$\ln(p_s/p)$	1,61	1,20	0,91	0,51	0,22	0,1	0,01
r, нм	1,31	1,76	2,32	4,14	9,59	21,1	211,1
$V_\Pi \cdot 10^5$, м ³ /кг	4,01	5,34	8,01	12,40	15,6	16,9	17,8
$V_\Pi/V_{\Pi \text{ макс}}$, %	22,5	30	45	70	87,6	95	100

Пример 4. Рассчитайте изостерическую теплоту адсорбции этана на поверхности графитированной саже (при полном заполнении монослоя) по следующим данным:

P, Па	251,2	89,9	33,1	12,6
T, К	200	182	166	154

Решение: для расчета дифференциальной изостерической теплоты адсорбции используем уравнение $\ln p = \frac{-q}{RT + C}$ – модификацию выражения

термодинамической функции $\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const$, поскольку при полном насыщении для идеального газа $\ln K = \ln p$.

Рассчитываем значения $\ln p$ и $1/T$:

$\ln p$	5,52	4,5	3,5	2,53
$1/T$	0,005	0,00549	0,00602	0,00649

Строим график зависимости $\ln p$ от $1/T$ и находим $\text{tg} \alpha = -q/R$; $q = -\text{tg} \alpha R = 2010/8,31 = 16,7 \text{ Дж/моль}$.

Пример 5. Адсорбция растворенного в воде ПАВ на поверхности раздела ртуть – вода подчиняется уравнению Ленгмюра. При концентрации ПАВ 0,2 моль/л степень заполнения поверхности 0,5. Рассчитать поверхностное натяжение ртути на границе с раствором при 298 К и концентрации ПАВ 0,1 моль/л. Предельное значение площади, занимаемой молекулой ПАВ на поверхности – $0,2 \text{ нм}^2$, поверхностное натяжение ртути на границе с водой 0,373.

Решение: Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ выражается уравнения Шишковского: $\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \ln(1 + Kc)$; константу K

получаем из уравнения Ленгмюра $A = \frac{A_{\infty} Kc}{(1 + Kc)}$, где надо A разделить на A_{∞} ,

что даст нам форму: $\Theta = \frac{Kc}{(1 + Kc)}$. Отсюда $K = \frac{\theta}{c(1 - \theta)} = 0,5/0,2(1 - 0,5) = 5$

л/моль. Емкость монослоя на 1 м^2 $A_{\infty} = \frac{1}{s_0 N_A} = 1/(20 \cdot 10^{-20} \times 6,02 \cdot 10^{23}) = 8,3 \cdot 10^{-6}$

моль/м². Подставляем полученные величины в уравнение Шишковского: $\sigma = 0,373 - 8,3 \cdot 10^{-6} \cdot 8,31 \times 298 \cdot \ln(1 + 5 \times 0,1) = 0,373 - 0,0205 \ln 1,5 = 0,365 \text{ Дж/м}^2$.

Пример 6. Рассчитайте и постройте характеристические кривые для бензола и хлороформа, а также изотерму адсорбции хлороформа при 293 К по данным адсорбции бензола на микропористом активированном угле:

p, Па	0,13	0,51	1,30	3,33	16,7	37,3	95,6	319,8
A, моль/кг	1,13	1,69	2,25	2,82	3,94	4,5	5,25	5,77

Коэффициент аффинности для хлороформа равен 0,87 стандартное вещество – бензол. Давление насыщенного пара бензола и хлороформа, соответственно, 10470 и 23990 Па, а плотности – 0,879 и 1,48 г/см³.

Решение. Строим характеристическую кривую для бензола по приведенным данным: $\varepsilon = RT \ln\left(\frac{p_s}{p}\right)$ от $V = AV_m$. Затем, используя коэффициент

аффинности $\beta = (\varepsilon/\varepsilon_0)$, соответственно, строим характеристическую кривую для хлороформа, получая из V величину A для хлороформа при данном p_s/p. Используем уравнение теории объемного заполнения микропор

$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^n T^n}{\beta^n E^n} \left[\ln\left(\frac{p_s}{p}\right)\right]^n$; строим прямую изотермы в координатах lnA от

ln(p_s/p).

Пример 7. Сорбция арсенат-ионов на феррогеле дает изотерму сорбции при 298 К со следующими данными по концентрациям, моль/л:

C _{исх}	4	8,3	11,8	19,5	28,8	39,9	49,7	60,2
C _p	0	2,08	5,2	12,4	21,5	32	41,7	50,1

Рассчитать величины адсорбции, построить изотерму, убедиться, что она описывается уравнением Ленгмюра и определить его параметры. Навеска сорбента = 0,01 моль Fe(OH)₃, объем раствора 250 мл.

Решение.

Величина адсорбции $A = \frac{(C_{исх} - C_p)V}{m}$

Уравнение Ленгмюра в линейной форме: $\frac{c}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \frac{1}{c}$ (c – равновесная

концентрация). Строим график зависимости c/A от c. Если изотерма описывается уравнением Ленгмюра, то получаем прямую вида Y = b + ax.

Тогда b = 1/A_∞K, а tg угла наклона равен 1/A_∞.

Практическое задание № 4.

Тема: «Ионный обмен и хроматография».

Ионообменная сорбция из растворов наблюдается на поверхностях с достаточно выраженным ДЭС. Подвижные противоионы ДЭС могут обмениваться на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе. Явление очень важно с практической точки зрения. В качестве ионитов используют оксигидроксиды, цеолиты, углеродистые вещества, подвергнутые специальной обработке (торф, активированный уголь, каменный уголь, дерево). Наиболее широкое употребление получили синтетические иониты на основе полимерных смол, которые представляют собой нерастворимые гели-полиэлектролиты с ограниченной способностью к набуханию.

Основные характеристики ионитов: емкость, кислотно-основные свойства, селективность, набухаемость, химическая стойкость, механическая прочность.

Емкость определяется числом ионогенных групп в ионите и теоретически является постоянной для него величиной. Практически зависит от ряда условий. Выражается в мг-экв/г воздушно-сухой смолы. Статическая обменная емкость (СОЕ) - полное количество ионогенных групп. Определяемая величина СОЕ не всегда одинакова для различных ионов. Это зависит от размера и степени гидратации ионов и от метода определения СОЕ.

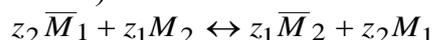
По **кислотно-основным свойствам** иониты делят на сильнокислотные катиониты (сульфогруппы), слабокислотные катиониты (гидроксо-, карбокси-, силанольные группы), слабоосновные аниониты (аминные группы первичные, вторичные и третичные) и сильноосновные аниониты (четвертичные аминные группы) и полифункциональные иониты, в т.ч. амфолиты. Характеризуются константами кислотно-основного равновесия и кривыми титрования. Из кривых титрования видно, что у ионитов, обладающих сильными кислотно-основными свойствами, емкость не зависит от рН, а у слабых – зависит.

Набухаемость – способность впитывать растворитель при контакте с раствором (водой). Причиной набухания в воде является наличие гидрофильных функциональных групп. Особенно сильно набухают синтетические иониты вследствие некоторой эластичности их скелета. Набухание сопровождается увеличением объема, раздвиганием полимерных цепей скелета; это делает функциональные группы более доступными и улучшает кинетику обмена. Количественной характеристикой набухаемости является степень набухания, т.е. отношение разности объемов набухшего и сухого ионита к объему сухого (%). Неорганические иониты набухают очень слабо; воду они могут удерживать только в полостях кристаллической решетки.

Химическая стойкость и механическая прочность. Важно, чтобы сохранялась структура ионита. От химической стойкости зависит

возможность применения ионита в различных средах. От механической прочности зависят детали аппаратного оформления процесса (истираемость – для аппаратов с мешалкой, способность выдерживать нагрузку – для колонн). Химически и механически более стойки синтетические иониты, зато неорганические более радиационно устойчивы, что также очень важно.

Селективность ионитов зависит от химических свойств функциональных групп. При достаточно длительном контакте ионита и раствора наступает равновесие между концентрациями сорбата в растворе и в фазе ионита. ИО представляют как обычную реакцию, а K_p этой реакции называют константой ИО, которая и характеризует селективность (или коэффициентом селективности).



$$K = \frac{\bar{\alpha}_2^{z_1} \alpha_1^{z_2}}{\bar{\alpha}_1^{z_2} \alpha_2^{z_1}}$$

где z_1 и z_2 – заряды обменивающихся ионов M_1 и M_2 ; $\bar{\alpha}$ и α – коэффициенты активности ионов в ионите и растворе. Селективность – есть относительное сродство каких-либо ионов к данному иониту. Селективность зависит от ряда причин. Сетка матрицы сопротивляется набуханию и прохождению ионов, поэтому ионит легче поглощает менее гидратированные ионы; это объясняет так называемые **лиотропные ряды сорбируемости**, например: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$. Если ионы имеют разные по величине заряды, то сорбируемость повышается с увеличением заряда иона: $Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+}$. Решающую роль играет химическое сродство противоионов к иониту, например, если ионит содержит комплексообразующие функциональные группы, например, сульфгидрильные, карбоксильные, аминные. Селективность зависит и от состояния ионов в растворе. Чем меньше их активность, тем хуже они сорбируются. Если катионы входят в состав анионных комплексов, их сорбируемость снижается и т.д.

Существуют 2 основных режима, в которых проводится (ад)сорбция: **статический и динамический**. Для статического режима характерно, что адсорбент и сорбат находятся в пределах неизменного объема системы, причем соблюдается неизменное соотношение фаз Т:Ж или Т:Г, и перераспределение сорбата происходит только между фазами в пределах этой закрытой системы. Для интенсификации процесса сорбции в статической системе применяется непрерывное или эпизодическое перемешивание, особенно в системе Т:Ж. Таким образом, в статической системе обе фазы движутся относительно друг друга. Для динамического режима характерно, что сорбент является неподвижной фазой, относительно которой (через слой) движется поток Ж или Г фаз, содержащих сорбат. Для проведения процесса в первом режиме применяется реактор с мешалкой, а во втором – приспособление, называемой **колонной**, или, в лабораторных масштабах – колонкой. В простейшем случае колонка представляет собой трубку, в которую загружается твердый сорбент в виде гранул, чтобы

обеспечить достаточно свободное протекание Ж или Г. Через слой сорбента пропускают поток Г или Ж фазы, содержащей сорбент, и при контакте фаз происходит сорбция. Соответственно, существует *динамическая обменная емкость (ДОЕ)*, которая всегда несколько меньше статической.

Обучающимся предлагается решить ряд задач:

1. В 150 мл раствора серной кислоты 0,11 М ввели 3 г сильноосновного анионита в ОН-форме. После установления равновесия ионного обмена отобрали 50 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 22 мл 0,05 М раствора едкого кали. Рассчитайте ПОЕ анионита.
2. Полная обменная емкость сухого сульфокатионита КУ-2-8 в Na-форме равна 4,8 г-экв/кг. Определите предельно возможное количество (в г) кобальта (II) и бария (II), которое может сорбировать из соответствующих растворов 1 кг исходного ионита.
3. Рассчитайте количество сульфокатионита в H-форме и анионита в ОН-форме, необходимое для очистки 1000 м³ природной воды, содержащей 0,025 г/л, 0,04 г/л MgSO₄, 0,12 г/л Ca(HCO₃)₂. ПОЕ катионита 4,2, ПОЕ анионита – 3,5 экв/кг.
4. В 200 мл 0,12 н раствора NaOH ввели 5 г воздушно-сухого сильнокислотного катионита в H-форме. После установления равновесия отфильтровали 100 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 20 мл 0,12 н раствора HCl. Рассчитайте ПОЕ катионита.
5. Полная обменная емкость анионита АВ-17-8 в Cl-форме равна 4,2 г-экв/кг. Рассчитайте предельно возможное количество (в г) Co (II) и Au (III), которое может сорбировать 1 кг исходного ионита из растворов соляной кислоты, если указанные элементы находятся в виде комплексных анионов [CoCl₄]²⁻ и [AuCl₄]⁻.
6. Рассчитайте количество сульфокатионита в H-форме и анионита в ОН-форме, необходимое для очистки 1000 м³ природной воды, содержащей 0.025 г/л CuSO₄, 0.04 г/л MgSO₄, 0.12 г/л Ca(HPO₃)₂. ПОЕ анионита – 3.5 экв/кг.

Примеры решения задач:

Пример 1. Полистирольный катионит в H-форме (1 г) внесли в 50 мл 0,1 М раствора KCl и выдержали смесь до равновесного состояния. Рассчитать равновесную концентрацию калия в ионите, если константа ИО-равновесия $K_{H/K} = 2,5$, а ПОЕ = 5 м-экв/г.

Решение: Реакция $H^+ + K^+ \leftrightarrow H^+ + K^+$, $K_{H/K} = \frac{[K^+][H^+]}{[K^+][H^+]}$ (концентрации

равновесные). Обозначим искомую концентрацию x , тогда $[H^+] = \text{ПОЕ} - [K^+] = 5 - x$. Поскольку обмен эквивалентен, $[H^+] = [K^+]m/V = xm/V = x/0,05 = 20x$ – равновесная концентрация H в растворе; равновесная концентрация K в растворе $[K^+] = 100 - 20x$. Подставляем полученные величины в выражение константы ИО, получаем и решаем квадратное уравнение. Значение $x = 3,06$ м-экв/г. $K = 20x * x / (5 -$

$$x) \cdot (100 - 20x) = 2,5.$$

Практическое задание № 5.

Тема: «Методы исследования дисперсных систем».

Оптические методы исследования дисперсных систем. Специфика оптических свойств дисперсных систем определяется их гетерогенностью и дисперсностью. Гетерогенность обуславливает изменение направления всех видов лучей, проходящих через систему (отражение, преломление) и их неодинаковое поглощение (пропускание). В соответствии со своей фазовой неоднородностью дисперсные системы обладают оптической неоднородностью. Это вызывает рассеяние лучей и снижение интенсивности светового пучка на выходе, тем большее, чем выше неоднородность, объем, дисперсность системы и концентрация ДФ.

Теория светорассеяния для сферических непоглощающих свет частиц развита Рэлеем. В дисперсной системе в качестве неоднородности выступает частица ДФ. По мере роста их размеров рассеяние света сильно возрастает. Согласно Рэлею, интенсивность рассеянного света пропорциональна числу частиц в единице объема, или численной концентрации ДФ. Формула Рэля:

$$I_p = I_0 [F v v^2 (1 + \cos^2 \theta) / \lambda^4 R^2],$$

где θ – угол между направлением рассеяния и направлением распространения света, v – объем частицы, v – численная концентрация дисперсной системы, F – функция показателей преломления, R – расстояние от частиц в направлении под углом θ к направлению распространения излучения, I_0 – интенсивность падающего света.

Функция от показателей преломления F определяется соотношением

$$F = [(n_1^2 - n_0^2) / (n_1^2 + 2n_0^2)]^2$$

К основным методам исследования, использующим явление рассеяния света, относятся *ультрамикроскопия*, *турбидиметрия* и *нефелометрия*.

Ультрамикроскопия отличается от обычной микроскопии тем, что объект (дисперсная система) освещается сбоку мощным пучком света. Наблюдают свет, рассеянный частицами, находящимися в среде с иным показателем преломления. Образуется как бы конус Тиндаля от каждой частицы. Частицы кажутся светящимися точками на темном фоне, даже если их диаметр значительно ниже разрешающей силы объектива микроскопа.

Определив с помощью микроскопа число частиц в пробе, легко рассчитать их размер, предположив сферическую или кубическую форму. Для этого надо знать массу частиц в пробе и их плотность. Тогда:

$$r = \sqrt[3]{3c/4\pi\nu\rho} \text{ (для сферы)}$$

$$l = \sqrt[3]{c/\nu\rho} \text{ (для куба)}$$

где l – размер ребра кубиков, за которые приняты частицы.

Турбидиметрия использует измерение интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Она описывается уравнением, аналогичным закону Ламберта-Бэра:

$$- dI = \tau I dx \text{ или } I = I_0 e^{-\tau l},$$

где I – интенсивность света, прошедшего через систему, I_0 – интенсивность падающего света, τ - коэффициент мутности, l – толщина слоя системы.

С увеличением размеров частиц интенсивность рассеяния становится обратно пропорциональной длине волны в степени, меньшей, чем четвертая. Поэтому Геллером было предложено выразить оптическую плотность и мутность следующими формулами:

$$D = k \lambda^{-n} \text{ и } \tau = k' \lambda^{-n},$$

Зависимости $\lg D$ или $\lg \tau$ от $\lg \lambda$ представляют прямую, tg угла наклона которой равен n , равного 4 для рэлеевского рассеяния и меньше 4 для светорассеяния большими частицами. Имея калибровочный график, построенный по данным, скажем ультрамикроскопии, можно по величине n и формуле Геллера определить размер частиц. Метод прост, можно делать на обычных ФЭКах, но точность невелика.

Нефелометрия основана на том же принципе, что турбидиметрия, но чувствительнее и точнее, позволяет определить не только концентрацию и размеры, но и форму частиц. В основе нефелометрии лежит уравнение Рэлея. Если надо определить только размер частиц и их концентрацию, то достаточно измерить интенсивность рассеянного света под одним углом, и поэтому уравнение Рэлея можно записать как:

$$I = I_0 k v v^2 = I_0 k c v ,$$

где k – константа, объединяющая все параметры, постоянные при измерении. Из этого уравнения следует, что интенсивности света, рассеянного двумя золями с частицами одинаковой формы и размеров, относятся между собой как концентрации частиц ДФ.

Экспериментальные методы измерения адсорбции. Итак, изотерма адсорбции отражает зависимость *равновесных* величин сорбции от давления или *равновесной* концентрации сорбата при *постоянной температуре*. Имея набор изотерм для разных температур, легко получить из него соответствующие *изобары* (зависимость величины адсорбции от температуры при постоянном парциальном давлении), *изопикны* (зависимость величины адсорбции от температуры при постоянной концентрации) и *изостеры* (зависимость концентрации (или парциального давления) вещества в объеме от температуры при постоянной величине адсорбции).

Объемный (волюмометрический) метод измерения изотерм адсорбции газов и паров. Рассмотрим наиболее простую и в то же время надежную схему расчета величин адсорбции в таких экспериментах. Если n_1 и n_2 – количества молей адсорбтива в измерительной системе до и после установления равновесия, а n_3 – количество молей адсорбтива, заполняющего свободный от адсорбента (мертвый) объем ампулы, то:

$$A = n_1 - n_2 - n_3,$$

где $n_1 = P_1 V_1 / RT_1$, $n_2 = P_2 V_2 / RT_1$, $n_3 = P_2 V_3 / RT_2$, и V_1 – объем измерительной системы, содержащей только газ; V_2 – объем измерительной системы после установления равновесия, V_3 – мертвый объем, и соответствующие давления.

Деление этой величины адсорбции на вес адсорбента дает удельную

величину адсорбции (моль/г) при равновесном давлении P , деление на величину удельной поверхности - удельную величину адсорбции на единице поверхности и т.д. Метод пригоден для измерений на объектах с удельной поверхностью в несколько $\text{м}^2/\text{г}$.

Весовой метод. Весовой метод базируется на измерении веса образца за счет адсорбции. Ранняя конструкция установки для измерений адсорбции таким методом, разработанная еще в 1926 г., названа по имени авторов весами Мак-Бена-Баккра. Но в настоящее время весы Мак-Бена-Баккра повсеместно вытесняются высокочувствительными электронными микровесами, позволяющими автоматизировать измерения.

Собственно измерения проводятся путем периодического изменения давления сорбтива в газовом объеме с выдержкой до установления равновесия, которое определяется по прекращению изменений массы. Обеспечивает точность измерения адсорбции 10^{-4} г, что позволяет изучать адсорбцию на сорбентах с удельной поверхностью 20-30 $\text{м}^2/\text{г}$. Адсорбция определяется по привесу:

$$A = \Delta m/m$$

Адсорбция из растворов. Равновесные величины сорбции из растворов обычно измеряют по изменению концентрации одного из компонентов во времени до установления равновесия. Величины адсорбции рассчитывают по разнице между исходной и равновесной концентрациями:

$$A = V_0(C_0 - C_p)/m,$$

где V_0 – объем системы, m – навеска адсорбента.

Изменениями объема при сорбции обычно пренебрегают.

Методы определения удельной поверхности твердых тел.

Существуют весьма специфические методы определения $S_{\text{уд}}$. Один из них основан на *измерении скорости растворения* вещества. Исходят из предположения, что скорость растворения двух образцов одного и того же вещества прямо пропорциональна величине их $S_{\text{уд}}$, если все условия растворения одинаковы. Метод является относительным, т.е. один из образцов является эталонным с известной $S_{\text{уд}}$, измеренной другим способом. Например, стеклянные шарики и порошкообразное стекло. Метод применим только к непористым объектам. Кроме того, форма частиц и число дефектов на поверхности кристаллов имеют значение. Метод пригоден как оценочный.

$$M_{\text{и}}/M_{\text{э}} = S_{\text{и}}/S_{\text{э}},$$

где M - количество растворившегося вещества, S – поверхность, и индексы и и э обозначают измеряемый и эталонный образцы.

Метод БЭТ. В большинстве случаев необходимы сведения не столько о геометрической поверхности твердого тела, сколько о поверхности, доступной для того или иного вида молекул. Разница между ними для высокодисперсных и пористых тел может быть существенной. Метод, основанный на физической адсорбции, оказался универсальным. В основу этого метода положена теория БЭТ. С ростом давления адсорбтива (P) происходит сначала крутой подъем изотермы физисорбции (БЭТ), а затем этот подъем замедляется и в средней части изотермы он прямолинеен.

Авторы предположили, что точка начала прямолинейного подъема соответствует завершению первого монослоя, а подъем – образованию второго. Точку обозначили как точку Б и предложили вычислять $S_{уд}$ по формуле:

$$S_{уд} = a_m N w_m,$$

где a_m – адсорбция в точке Б (моль/г), N – число Авогадро, w_m – площадь, приходящаяся на 1 молекулу в монослое (посадочная площадка).

Точность измерения $S_{уд}$ зависит от надежности определения a_m . Точность определения a_m из уравнения БЭТ составляет 10-15%.

Методы изучения пористой структуры твердых тел (распределения пор по размерам). Одним из методов измерения размеров пор является *ртутная порометрия*. Она основана на принудительном введении (вдавливании) ртути в поры твердого тела. Поскольку ртуть является по отношению к большинству твердых тел несмачивающей жидкостью, мениск ее в порах выпуклый, и она находится в капиллярах под отрицательным давлением. Разность давлений в газовой и жидкой фазе, разделенной таким мениском, в общем случае выражается уравнением Юнга-Лапласа:

$$\Delta P = \Delta(1/r_1 + 1/r_2),$$

путем преобразований которого получены уравнения для сферического (цилиндрические поры) и цилиндрического (щелевидные поры) мениска:

$$r_p(b/2) = -r \cos \theta,$$

где r_p – радиус цилиндрической поры, а $b/2$ – полуширина щелевидной поры, θ – угол смачивания данного материала ртутью.

Отсюда следует:

$$r_p = -2\sigma \cos \theta / \Delta P$$

$$b/2 = -\sigma \cos \theta / \Delta P$$

Эти уравнения известны под названием *уравнений Уошберна* и выражают зависимость давления, необходимого для введения несмачивающей жидкости в капилляр от его радиуса или ширины щели, и от природы жидкости и твердого тела (через θ). Для ртути при комнатной температуре получены значения θ от 466 до 485 дин/см, и значения θ от 135 до 180 град для разных материалов. Обычно пользуются значениями θ от 135 до 150 град. Связано также с загрязнениями ртути. В большинстве работ применяют значения $\sigma = 480$ дин/см и $\theta = 140^\circ$. Использование этих уравнений и величин дает нам достаточно приближенные величины.

Обучающимся предлагается решить следующие задачи:

1. Определите диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме $2,2 \cdot 10^{-2}$ мм³ подсчитано 87 частиц аэрозоля (дыма мартеновской печи). Концентрация аэрозоля 10^{-4} кг/м³, плотность ДФ 2 г/см³, частицы сферические.
2. Используя уравнение Рэлея, сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола

($n_1 = 1,5$) и н-пентана ($n_1 = 1,357$) в воде. Показатель преломления воды $n_0 = 1,333$.

3. Покажите, в каком случае и во сколько раз интенсивность рассеянного дисперсной системой света больше: при освещении синим ($\lambda = 410$ нм) или красным светом ($\lambda = 630$ нм). Светорассеяние происходит в соответствии с законом Рэлея, и исходные интенсивности монохроматических пучков света равны.

4. С помощью нефелометра сравнивают светорассеяние стандартного и исследуемого гидрозоль мастики равных концентраций. Интенсивности рассеянных световых потоков одинаковы при высоте освещенной части исследуемого золя $h_1 = 5$ мм и высоте стандартного золя $h_2 = 21$ мм. Средний радиус частиц стандартного золя 120 нм. Рассчитать радиус частиц исследуемого золя.

5. При изучении ослабления синего цвета золями мастики получены следующие данные:

Концентрация золя, масс. %	0,60	0,20	0,08	0,04
Толщина слоя, мм	2,5	2,5	20	20
Доля прошедшего света, %	3,1	29,4	2,6	15,9

Покажите применимость уравнения Бугера-Ламберта-Бера для этой дисперсной системы. Рассчитайте. Какая доля света будет рассеяна 0,255-ным золем при толщине поглощающего слоя равной 10 мм.

6. Два пучка монохроматического света равной начальной интенсивности с $\lambda_1 = 440$ нм (синий свет) и $\lambda_2 = 630$ нм (красный свет) проходят через эмульсию бензола в воде. Рассчитайте отношение интенсивностей прошедшего света, если толщина слоя эмульсии равна а) 1 см, б) 5 см, в) 10 см. Содержание дисперсной фазы 0,1% (об.), средний радиус частиц эмульсии – 4 нм, показатель преломления бензола и воды соответственно $n_1 = 1,5$ и $n_0 = 1,333$. При расчете примите, что ослабление света происходит только в результате светорассеяния и показатели преломления не зависят от длины волны света.

7. Построить интегральную кривую распределения объема пор вермикулита по размеру радиусов по данным ртутной порометрии:

P, атм	5,2	15,2	20,2	35	50	70	100	150	400	800	1300	2000	2500
V, см ³ /г	1,98	2,88	3,01	3,52	3,86	4,00	4,09	4,12	4,26	4,39	4,44	4,49	4,57

Сделать вывод, какие поры преобладают в данном образце.

8. С поверхности 15 г стеклянных кубиков с ребром 1 мм в течение 1 часа в плавиковой кислоте некоторой концентрации в раствор перешло 0,75 г анионов $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Каков был радиус шариков этого же стекла, если в такой же кислоте за то же время в раствор перешло 0,35 г аниона $[\text{SiF}_6]^{2-}$? Плотность стекла принять равным 2,5 г/см³.

9. Удельную поверхность образца активированного угля определяли по величине адсорбции четыреххлористого углерода с помощью весов Мак_Бена. Уголь микропористый, капиллярная конденсация отсутствует.

Адсорбат образует на поверхности активированного угля мономолекулярный слой. Навеска активированного угля 1 г, масса корзиночки весов – 0,25 г. Показания весов после установления равновесия сорбции – 1,575 г. Молекула четыреххлористого углерода занимает на поверхности активированного угля $0,65 \text{ нм}^2$. Рассчитать удельную поверхность.

10. На кривой зависимости ΔP от r при вдавливании ртути в образец активированного угля наблюдались два скачка: при $\Delta P = 200$ и 600 тех. Атм. Рассчитать, каким радиусам пор это соответствует.

11. Истинная плотность образца равна $5,03 \text{ г/см}^3$, а кажущаяся плотность образца – $3,05 \text{ г/см}^3$. Средний размер пор образца 2 мкм. Рассчитать удельную поверхность этого образца, принимая коэффициент формы равным 0,8.

12. Определить величину адсорбции бензола, если данные по объемному определению адсорбции следующие: $V_1 = 200$ мл, $V_2 = 185$ мл, $V_3 = 10$ мл; $m = 10$ г; $T_1 = T_2 = 298 \text{ К}$; $P_1 = 20$ кПа, $P_2 = 10$ кПа, $P_\Sigma = 1$ атм.

Примеры решения задач:

Пример 1. определите диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме $0,022 \text{ мм}^3$ подсчитано 87 частиц аэрозоля (дым мартеновских печей). Концентрация аэрозоля 10^{-4} кг/м^3 , плотность дисперсной фазы 2 г/см^3 , частицы сферические.

Решение: используем формулу $r = \sqrt[3]{\frac{3c}{4\pi\nu\rho}}$ тогда

$$d = 2\sqrt[3]{\frac{3c}{4\pi\nu\rho}} = 2\sqrt[3]{\frac{3 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 3,14 \cdot (87 / 2,2 \cdot 10^{-9}) \cdot 2000}} = 2\sqrt[3]{10^{-16} \cdot 0,003} = 2\sqrt[3]{300 \cdot 10^{-21}} = 2 \cdot 10^{-7} \cdot 6,68 = 1,33 \text{ мкм.}$$

Пример 2. Поток света с $\lambda = 528 \text{ нм}$, проходя через эмульсию CCl_4 в воде с $l = 5 \text{ см}$, ослабляется в результате светорассеяния в 2 раза. Рассчитайте радиус частиц ДФ, если ее объемное содержание $C_V = 0,8\%$, показатель преломления CCl_4 $n_1 = 1,46$, а воды $n_0 = 1,333$. Свет рассеивается в соответствии с уравнением Релея и законом Ламберта-Бэра.

Решение: Для света, рассеиваемого во всех направлениях

$$I_p = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} F \nu^2 I_0 = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{(n_1^2 - n_0^2)}{(n_1^2 + n_0^2)} \right)^2 C_V \frac{4}{3} \pi r^3 I_0 = \tau I_0$$

$$D = C_V \frac{I_0}{I_p} = \frac{\tau}{2,3}; \tau = \frac{2,3D}{l} = 2,3 \cdot \lg 2 / 0,05 = 13,85 \text{ м}^{-1}$$

$$\tau = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{(n_1^2 - n_0^2)}{(n_1^2 + n_0^2)} \right)^2 C_V \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r = 3 \sqrt{\frac{\tau \lambda^4}{32\pi^4 C_V} \left(\frac{(n_1^2 + n_0^2)}{(n_1^2 - n_0^2)} \right)^2} = 22.3 \text{ нм}$$

Пример 3. Истинная плотность ZrO_2 равна $3,76 \text{ г/см}^3$, а кажущаяся плотность образца – $3,05 \text{ г/см}^3$. Удельная поверхность этого образца составляет $15 \text{ м}^2/\text{г}$. Рассчитать средний размер пор образца, принимая коэффициент формы равным $0,8$.

Решение: $d_{\text{ср}} = kV_{\Sigma}/S_{\text{уд}}$, где k – коэффициент формы. Суммарный объем пор найдем из выражения: $V_{\Sigma} = (1/\rho_{\text{каж}} - 1/\rho_{\text{ист}})$.

$$V_{\Sigma} = (1/3,05 - 1/3,76) = 0,06 \cdot 10^{-9}; d_{\text{ср}} = 0,8 * 0,06 \cdot 10^{-9} * 15 = 0,72 \cdot 10^{-9}$$

Пример 4. На кривой зависимости ΔP от r при вдавливании ртути в образец активированного угля наблюдались два скачка: при $\Delta P = 200$ и 600 тех. атм. Рассчитать, каким радиусам пор это соответствует.

Решение: Сначала надо разобраться с переводом единиц. Поверхностное натяжение для ртути принято использовать равное $\sigma = 480 \text{ дин/см}$. $1 \text{ Дж/м}^2 = 10^3 \text{ дин/см}$, значит поверхностное натяжение для ртути будет равно в Дж/м^2 $0,48$. Давление выражено в тех. атм, $1 \text{ Па} = 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ тех. атм.}$, значит P в Па будет равно $19,61 \cdot 10^6$.

Теперь используя уравнение Уошберна, найдем радиус пор:

$$r = -2\sigma \cos\theta / \Delta P = -2 * 0,48 * (-0,77) / 19,61 \cdot 10^6 = 0,038 \cdot 10^{-6} \text{ м или } 38 \text{ нм.}$$

Так же рассчитываем радиус пор, соответствующий второму скачку давления.

Пример 5. Построить интегральную кривую распределения объема пор вермикулита по размеру радиусов по данным ртутной порометрии:

$P,$ атм	5,2	15,2	20,2	35	50	70	100	150	400	800	1300	2000	2500
$V,$ $\text{см}^3/\text{г}$	1,98	2,88	3,01	3,52	3,86	4,0	4,09	4,12	4,26	4,39	4,44	4,49	4,57

Сделать вывод, какие поры преобладают в данном образце.

Решение: $\sigma = 480 \text{ дин/см} = 0,48 \text{ Дж/м}^2$; $\cos\theta = 140^0 = -0,77$; $1 \text{ Па} = 9,869 \cdot 10^{-6}$ физ. атм. Рассчитав давление в паскалях, рассчитываем радиус пор соответствующий каждому ΔP по формуле Уошберна $r = -2\sigma \cos\theta / \Delta P$. Затем рассчитываем отношение V/V_{max} , % и строим интегральную кривую распределения объема пор по размерам, т.е. график зависимости V/V_{max} , % от r , нм.

Пример 6. Удельную поверхность образца активированного угля определяли по величине адсорбции четыреххлористого углерода с помощью весов Мак_Бена. Уголь микропористый, капиллярная конденсация отсутствует. Адсорбат образует на поверхности активированного угля мономолекулярный слой. Навеска активированного угля 1 г , масса корзиночки весов – $0,25 \text{ г}$. Показания весов после установления равновесия сорбции – $1,575 \text{ г}$. Молекула четыреххлористого углерода занимает на поверхности активированного угля $0,65 \text{ нм}^2$. Рассчитать удельную поверхность.

Решение: $S_{\text{уд}} = A * N_a * \omega$; величину адсорбции находим по привесу: $A = 1,575 - 0,25 = 0,325$, далее находим $S_{\text{уд}} = 0,325 * 6,023 \cdot 10^{23} * 0,65 \cdot 10^{-18} = 1,27 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Пример 7. Определить величину адсорбции бензола, если данные по объемному определению адсорбции следующие: $V_1 = 200$ мл, $V_2 = 185$ мл, $V_3 = 10$ мл; $m = 10$ г; $T_1 = T_2 = 298$ К; $P_1 = 20$ кПа, $P_2 = 10$ кПа, $P_\Sigma = 1$ атм.

Решение: $A = n_1 - n_2 - n_3$; $n_1 = P_1 V_1 / RT_1$; $n_2 = P_2 V_2 / RT_1$; $n_3 = P_2 V_3 / RT_2$.

$$n_1 = 20 \cdot 2 \cdot 10^{-4} / 8,314 \cdot 298 = 1,61 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

$$n_2 = 10 \cdot 1,85 \cdot 10^{-4} / 8,314 \cdot 298 = 7,47 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$$

$$n_3 = 10 \cdot 10^{-5} / 8,314 \cdot 298 = 4,036 \cdot 10^{-8} \text{ моль}$$

$$A = 1,61 \cdot 10^{-6} - 7,47 \cdot 10^{-7} - 4,036 \cdot 10^{-8} = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль};$$

$$A_{\text{уд}} = 8,5 \cdot 10^{-4} / 10 = 0,00085 \text{ ммоль/г.}$$

Список рекомендуемой литературы

Основная:

1. Белопухов С.Л., Старых С.Э. Физическая и коллоидная химия. Основные термины и определения: Учебное пособие. М.: Проспект. 2016. - 256 с.
<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785392200870.html?SSr=010134171b106b0b2512518>
2. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник. СПб.: Лань. 2015. - 672 с.
<https://e.lanbook.com/book/65045>
3. Щукин Е.Д., Перцов Е.А., Амелина А.В. Коллоидная химия: Учебник для академического бакалавриата. Люберцы: Юрайт. 2016. - 444 с.

Дополнительная:

1. М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов Коллоидная химия. Лань. 2010. - 326 с.
2. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина Коллоидная химия. М.: Высшая школа. 2007. - 444 с.
3. С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина Практикум по коллоидной химии. Мурманск. МГТУ. 2010.