



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

**А.Н. Смирнов**  
**Н.Ю. Свечникова**  
**С.В. Юдина**  
**Э.В. Дюльдина**

## **ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ**

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск  
2017

**Рецензенты:**

кандидат технических наук,  
ведущий специалист по аглококсодоменному производству НТЦ  
ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат»  
**Е.Н. Степанов**

кандидат технических наук,  
доцент кафедры технологий металлургии и литейных процессов,  
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический  
университет им. Г.И. Носова»  
**Е.В. Сеницкий**

**Смирнов А.Н., Свечникова Н.Ю., Юдина С.В., Дюльдина Э.В.**

**Поверхностные явления. Адсорбция** [Электронный ресурс] : учебное пособие / Андрей Николаевич Смирнов, Наталья Юрьевна Свечникова, Светлана Владимировна Юдина, Эльвира Владимировна Дюльдина ; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (1,54 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; AdobeReader8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9967-0966-3

Пособие предназначено для изучения раздела дисциплины «Физическая химия» «Поверхностные явления. Адсорбция». Включает в себя теоретическую часть, примеры и задачи для самостоятельного решения, лабораторный практикум, многовариантную расчетно-графическую работу, словарь основных терминов, а также библиографический список по данному разделу.

Пособие служит для закрепления теоретических знаний по дисциплине и предусматривает самостоятельную подготовку студентов к выполнению контрольных заданий.

Для самостоятельной подготовки к защите лабораторных работ практикум содержит рекомендации по оформлению, теоретические основы по темам работ.

Пособие предназначено для обучающихся всех форм обучения по направлениям подготовки «Химическая технология», «Металлургия», «Стандартизация и метрология», «Горное дело» и другим программам включающим дисциплину «Физическая химия» в соответствии с ФГОС ВО.

УДК 541.1

ISBN 978-5-9967-0966-3

© Смирнов А.Н., Свечникова Н.Ю.,  
Юдина С.В., Дюльдина Э.В., 2017

© ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова», 2017

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ .....	4
СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ .....	5
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	6
1.1. Поверхностные явления .....	6
1.2. Изотермы адсорбции .....	10
1.2.1. Адсорбция из растворов .....	11
1.3. Ионнообменная адсорбция .....	13
1.4. Влияние температуры на равновесие процесса адсорбции .....	15
2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	17
2.1. Примеры решения задач .....	17
2.2. Задачи для самостоятельного решения .....	22
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	28
3.1. Лабораторная работа № 1 Адсорбция растворенного вещества на границе раздела фаз «жидкость – газ» .....	28
3.2. Лабораторная работа № 2 Адсорбция веществ из растворов на твердых адсорбентах .....	36
3.3. Лабораторная работа № 3 Ионнообменная адсорбция .....	40
4. ДОМАШНЕЕ РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ .....	47
4.1. Формулировка задания .....	47
4.2. Пример выполнения задания .....	55
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	61
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	62

## ВВЕДЕНИЕ

Пособие предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Физическая химия» согласно ФГОС ВО всех специальностей и направлений очной и заочной форм обучения.

В пособии приведены краткие теоретические основы по дисциплине «Физическая химия» раздел «Поверхностные явления. Адсорбция», рассмотрены примеры решения задач и задачи для самостоятельного решения, многовариантное расчетно-графическое задание для самостоятельного выполнения, словарь основных терминов, а также лабораторный практикум.

Пособие предназначено для практических занятий, для проведения контрольных работ, для самостоятельного выполнения расчетно-графического задания, а также для самостоятельного изучения дисциплины студентами.

Пособие служит для закрепления теоретических знаний по дисциплине и предусматривает самостоятельную подготовку студентов к выполнению контрольных заданий.

Достоинством работы является доступность и краткость изложения материалов теоретических введений к разделам, подробное изложение примеров расчета задач, что особенно важно при самостоятельной работе студентов заочной формы обучения над домашними контрольными заданиями.

## СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ

**Поверхностные явления** – физико-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз в результате взаимодействия этих фаз и самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии.

**Поверхностное натяжение ( $\sigma$ )** - избыток по сравнению с энергией аналогичного слоя вещества в объеме фазы, отнесенный к единичной площади поверхности раздела фаз.

**Сорбция** – явление поглощения веществом другого вещества.

**Адсорбция** – самопроизвольное изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме фазы.

**Десорбция** - процесс, обратный адсорбции.

**Адсорбент** – вещество, на котором адсорбируется другое вещество.

**Адсорбат** – адсорбируемое вещество на поверхности раздела фаз.

**Адсорбтив** – адсорбируемое вещество, находящееся в объеме и способное адсорбироваться.

**Физическая адсорбция** обусловлена действием межмолекулярных сил (сил Ван-дер-Ваальса).

**Химическая адсорбция (хемосорбция)** - возникает в результате химической реакции между адсорбтивом и адсорбентом с образованием нового поверхностного соединения.

**Мономолекулярная адсорбция** – это адсорбция, при которой на поверхности адсорбента образуется адсорбционный слой толщиной в одну молекулу.

**Полимолекулярной адсорбции** это адсорбция, при которой на поверхности адсорбента образуются несколько полислоев молекул адсорбата.

**Ионообменная адсорбция** - обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между раствором электролитов и твердым телом.

**Ионообменники (или иониты)** – вещества, проявляющие способность к ионному обмену при контакте с раствором электролитов.

**Катиониты** - вещества, проявляющие способность к ионному обмену катионами с раствором.

**Аниониты** - вещества, проявляющие способность к ионному обмену анионами с раствором.

**Амфотерные иониты** - вещества, проявляющие способность к ионному обмену анионами и катионами с раствором.

# 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## 1.1. Поверхностные явления<sup>1</sup>

Поверхностные явления – это физико-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз в результате взаимодействия этих фаз и самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии.

Между граничащими фазами гетерогенной системы формируется поверхностный слой, в котором свойства вещества одной фазы постепенно переходят к свойствам вещества другой фазы. Состояние вещества поверхностного слоя резко отличается от состояния его в объеме фазы, т.к. силовое поле частиц в поверхностном слое не скомпенсировано (рис. 1).

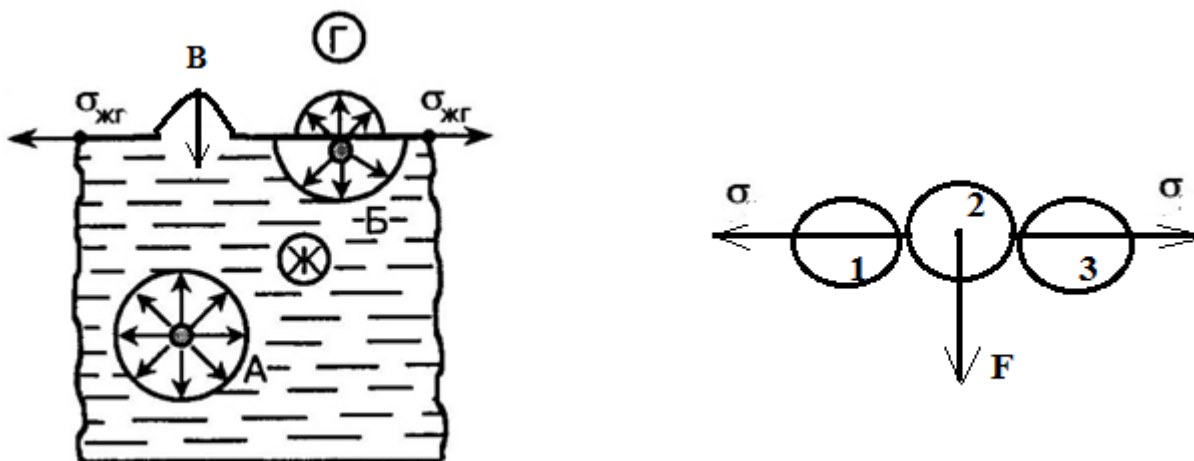


Рис. 1. Схема образования избытка поверхностной энергии А, Б – молекулы в объеме и на поверхности жидкости; В – гребень на поверхности

При контакте двух фаз, например, жидкой и газовой, частица А в объеме жидкой фазы находится в симметричном поле сил межмолекулярного взаимодействия, а частица Б поверхностного слоя находится в ассиметричном силовом поле, т. к. воздействие молекул жидкой фазы на молекулу Б значительно превышает воздействие на нее со стороны молекул газовой фазы. Для всех частиц поверхностного слоя нереализованная способность к взаимодействию со стороны одной из фаз (в данном случае газовой) приводит к возникновению избытка поверхностной энергии. Этот избыток по сравнению с энергией аналогичного слоя вещества в объеме фазы, отнесенный к единичной площади поверхности раздела фаз, называется поверхностным натяжением ( $\sigma$ ).

Реальную межфазную поверхность Гиббс заменил на идеализированную поверхность нулевой толщины, назвав ее разделяющей поверхностью и приписав ей все «скачки» термодинамических функций связанных с изменением термодинамических параметров

<sup>1</sup> Поверхностные явления играют большую роль в самых разнообразных процессах, - поглощение вредных примесей, рекуперации, разделении смесей, обогащении руд (флотация), и определяют кинетические возможности, - зародышеобразования новых фаз, процессов перехода из одной фазы в другую (например, из металла в шлак), эрозию футеровок тепловых агрегатов (смачивание футеровки), гетерогенный катализ и др. В настоящее время роль поверхностных явлений возрастает в связи с ростом области применения наноструктурных материалов. Известно, что чем меньше размер объемной фазы, тем большая доля атомов оказывается на поверхности, поэтому в нанокристаллических материалах доля поверхностных атомов достигает 30%, а поверхность 1 г. таких веществ составляет сотни квадратных метров.

системы. Таким образом, по Гиббсу, значение объемных термодинамических параметров фаз сохраняются постоянными до и после разделяющей поверхности.

Свободная поверхностная энергия разделяющей поверхности определяется из фундаментального уравнения Гиббса:

$$dG_f = VdP - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sigma df + \varphi dq, \quad (1.1)$$

где  $V$ ,  $S$  – объем и энтропия, соответственно;  $dP$  и  $dT$  – изменение давления и температуры;  $\mu_i$ ,  $n_i$  – химический потенциал и количество молей компонента  $i$ ;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $df$  – изменение площади разделяющей поверхности;  $\varphi$ ,  $q$  – электрический потенциал и заряд разделяющей поверхности.

Из уравнения (1.1) следует, что

$$\sigma = \left( \frac{\partial G_f}{\partial f} \right)_{P, T, n_i, q}, \quad (1.2)$$

Индексы  $P$ ,  $T$ ,  $n_i$  и  $q$  означают, что давление, температура, количество молей компонента  $i$  и электрический заряд остаются постоянными.

Уравнение (1.1) характеризует поверхностную энергию всей разделяющей поверхности, тогда, как поверхностное натяжение (уравнение 1.2) характеризует только удельную поверхностную энергию.

Величина поверхностного натяжения, в отсутствии химического и электростатического взаимодействий, равна обратимой работе, в изобарно – изотермических условиях, необходимой для единичного увеличения площади разделяющей поверхности (уравнение 1.2, размерность Дж/м<sup>2</sup>). В этом определении подчеркивается *энергетический аспект поверхностного натяжения* (рис. 1.1.(а)). *Силовой аспект поверхностного натяжения* отражен в определении поверхностного натяжения через силу, действующую на единичную длину контура, ограничивающего поверхность, направленную  $\Delta$  перпендикулярно к контуру и по касательной к поверхности (удельная тангенциальная сила, рис. 1.1.(б), размерность Н/м).

Для анализа возможности самопроизвольного протекания поверхностных явлений более удобно использовать энергетический аспект поверхностного натяжения, определяющее выражение которого (1.2) перепишем в виде:

$$G_f = \sigma f, \quad (1.3)$$

после дифференцирования, которого получим уравнения для анализа:

$$dG_f = \sigma df + f d\sigma \quad (1.4) \quad \text{или} \quad \Delta G_f = \sigma \Delta f + f \Delta \sigma \quad (1.4^*)$$

Таким образом, все самопроизвольные поверхностные явления можно разбить на две группы (рис.2): первая связана с уменьшением поверхности раздела фаз (первое слагаемое в правой части 1.4), вторая обусловлена снижением поверхностного натяжения (второе слагаемое в 1.4).



Рис. 2 - Поверхностные явления и их классификация

В однокомпонентных системах возможен только первый путь (например, стремление жидкости принять шарообразную форму). Для растворов может быть и первый, и второй способ минимизации поверхностной энергии.

Во всех системах уменьшение величины поверхностного натяжения реализуется за счет сорбционных процессов, которые относятся к поверхностным явлениям и протекают самопроизвольно.

Сорбция – это явление поглощения веществом другого вещества. Если поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя, то такой вид сорбции называют абсорбцией (например, газы способны абсорбироваться в жидкостях и твердых телах с образованием растворов). Если сорбционный процесс происходит только на поверхности, то он называется адсорбцией. Таким образом, адсорбция – это процесс самопроизвольного концентрирования вещества на поверхности раздела фаз, сопровождающийся уменьшением свободной поверхностной энергии.

Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела фаз: жидкость – газ, твердое тело – газ, твердое тело – раствор, жидкость (I) – жидкость (II). При описании явления адсорбции используют понятие адсорбент, адсорбат и адсорбтив. *Адсорбент* (этот термин обычно применяется для твердых тел) – это вещество, на котором адсорбируется другое вещество. *Адсорбат* – адсорбируемое вещество на поверхности раздела фаз. *Адсорбтив* – адсорбируемое вещество, находящееся в объеме и способное адсорбироваться.

В зависимости от природы адсорбционных сил, за счет которых идет концентрирование вещества на поверхности раздела фаз, различают физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию).

Физическая адсорбция протекает вследствие действия межмолекулярных сил (сил Ван-дер-Ваальса). Физическая адсорбция – процесс обратимый, в котором быстро устанавливается равновесие.

В результате физической адсорбции молекулы адсорбата (адсорбтива) сохраняют свои индивидуальные особенности, поэтому при десорбции с поверхности адсорбента удаляются те же вещества, что и адсорбировались.

Химическая адсорбция (хемосорбция) - возникает в результате химической реакции между адсорбтивом и адсорбентом с образованием нового поверхностного соединения.

При этом между частицами адсорбента и адсорбата (адсорбтива) возникают ионные, ковалентные, координационные связи. Иначе говоря, хемосорбцию можно рассматривать как химическую реакцию на поверхности раздела фаз, в результате которой происходит образование поверхностных химических соединений. Хемосорбция – процесс необратимый. Для его протекания главное значение имеет природа адсорбента и адсорбата (адсорбтива). Хемосорбция является процессом активационным, т. е. для осуществления химической реакции необходимо преодолеть энергетический барьер, определяемый энергией активации  $E_a$ . Поэтому с ростом температуры наблюдается увеличение химической адсорбции.

Резкой границы между физической и химической адсорбциями нет. В различных температурных интервалах с одними и теми же веществами идут оба вида адсорбции, а иногда они протекают совместно. Преимущественно при низких температурах идет физическая, а при высоких – химическая адсорбция. Адсорбция зависит, в первую очередь, от природы веществ, а также определяется внешними условиями: температурой, давлением, концентрациями. Теплота физической адсорбции сопоставима с теплотой конденсации и не превышает, как правило, 40 кДж/моль, тогда как для хемосорбции она на порядок или два выше.

Адсорбция количественно может быть охарактеризована двумя показателями:

- *абсолютная адсорбция* ( $A$ ) – количество адсорбата (адсорбтива) на единице поверхности адсорбента;

- *гиббсовская адсорбция* ( $\Gamma$ ) или избыточная адсорбция – избыточное количество адсорбата (адсорбтива) в поверхностном слое по сравнению с таким же слоем, но в объеме фазы, в расчете на единичную поверхность адсорбента.

При адсорбции на границе раздела жидкость – газ размерность величин  $\Gamma$  и  $A$  будет моль/м<sup>2</sup>. Для твердого и особенно пористого адсорбента адсорбцию обычно выражают по отношению к единице массы адсорбента, т.е. величины  $\Gamma$  и  $A$  имеют размерность моль/кг.

Таким образом, поверхность по сравнению с объемом, характеризуется поверхностными избытками (сгущениями), наиболее важными среди которых являются избыток энергии (поверхностное натяжение) и избыток вещества (адсорбция). Связь между ними определяется адсорбционным уравнением Гиббса, которое для изотермического процесса имеет вид:

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i , \quad (1.5).$$

В случае бинарных растворов, при условии, что адсорбция первого компонента на разделяющей поверхности равна нулю ( $\Gamma_1 = 0$ ), из (1.5) получим:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2 = -\Gamma_2 d(\mu_{02} + RT \ln a_2) = -\Gamma_2 d(\omega_{02} + RT \ln c_2) = -RT \Gamma_2 d \ln c_2 = -R \Gamma_2 T \frac{dc_2}{c_2}; \quad \text{или} \quad (1.6)$$

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right)_T$$

где  $\Gamma_2$  – адсорбция по Гиббсу, кмоль/м<sup>2</sup>;  $C_2$  – концентрация вещества в растворе, кмоль/м<sup>3</sup>;  $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T$  – поверхностная активность растворенного вещества, Дж/кмоль;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31 \cdot 10^3$  Дж/кмоль·К;  $T$  – температура процесса, К.

Уравнение (1.6) справедливо для бесконечно разбавленных растворов, где активность  $a_2 \rightarrow C_2$  и позволяет найти адсорбцию примеси (второго компонента) по экспериментальной зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации. В случае если растворенное вещество снижает поверхностное натяжение, т.е.  $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T < 0$  то такое вещество называют поверхностно-активным (ПАВ). А если растворенное вещество повышает поверхностное натяжение, т.е.  $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T > 0$  то такое вещество называют поверхностно-инактивным (ПИВ).

В водных растворах поверхностно-активными являются практически все органические водорастворимые вещества. В расплавах на основе железа – это кислород, сера, фосфор. Неорганические соли поверхностно-инактивны, то есть повышают поверхностное натяжение. По отношению к жидкому железу поверхностно-инактивными являются молибден, вольфрам, хром.

## 1.2. Изотермы адсорбции

Первое теоретическое уравнение, описывающее связь между количеством адсорбированного газа и его равновесным давлением при постоянной температуре, было предложено Лэнгмюром в 1918 году:

$$V = V_{\infty} \frac{KP}{1 + KP} \quad , (1.7)$$

здесь  $V$  – объем адсорбированного газа при давлении  $P$ ,  $V_{\infty}$  – максимальная величина адсорбционного объема, а  $K$  – константа адсорбционного равновесия.

Лэнгмюр представлял адсорбционное равновесие как динамический процесс: молекулы газа ударяются о поверхность, большая часть молекул остается на поверхности в течение некоторого времени, затем адсорбированные молекулы приобретают энергию, достаточную для того, чтобы покинуть поверхность. В состоянии равновесия величина адсорбции имеет постоянное значение, поэтому скорость адсорбции должна быть равна скорости десорбции. Лэнгмюр полагал, что радиус действия поверхностных сил очень мал, поэтому адсорбироваться могут только те молекулы, которые ударяются о чистую поверхность, те же молекулы, которые ударяются об уже адсорбированные молекулы, упруго отражаются и возвращаются обратно в газовую фазу.

Как оказалось, изотерма (1.7) описывает не только адсорбцию газа на поверхности твердого адсорбента, но и адсорбцию из раствора на поверхность конденсированных фаз, когда вместо давления используется концентрация ( $P \rightarrow C$ ), а адсорбционный и максимальный объем заменен на соответствующую величину адсорбции ( $V \rightarrow \Gamma$  и  $V_{\infty} \rightarrow \Gamma_{\infty}$ ):

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \quad (1.8)$$

В основе изотермы 1.7 – 1.8 лежат три положения<sup>2</sup>:

1. Все адсорбционные места полагаются одинаковыми (адсорбция на одном месте не изменяет условия адсорбции на другом, или поверхность энергетически однородна)
2. Между адсорбированными молекулами отсутствует взаимодействие
3. Адсорбция осуществляется только в один слой (число адсорбционных мест соответствует монослойному покрытию -  $\Gamma_{\infty}$ ).

Отказ от одного из положений, при сохранении двух других соответствует ряду изотерм, наиболее известные из которых: а) изотерма Темкина (отказ от первого положения), б) изотерма Фрумкина – Фаулера (отказ от второго положения), в) изотерма БЭТ (отказ от третьего положения). Ниже, более подробно, будут рассмотрены изотерма (1.8) и БЭТ.

### 1.2.1. Адсорбция из растворов

В теории адсорбции обычно используют функцию  $\Gamma = f(c)$ , которая определяет изотерму адсорбции (т.е. зависимость адсорбции от концентрации адсорбата). Изотермы адсорбции могут иметь различный вид. На рис. 3 приведена изотерма мономолекулярной адсорбции (уравнение 1.8), при которой на поверхности адсорбента образуется адсорбционный слой толщиной в одну молекулу, где  $\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция, соответствующая полному заполнению поверхности адсорбента молекулами адсорбата при данной температуре.

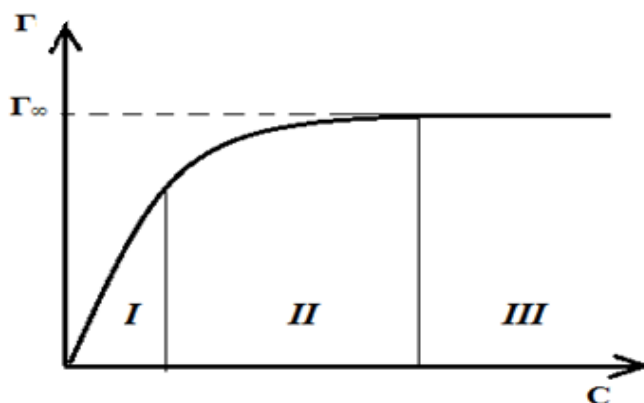


Рис.3. Изотерма мономолекулярной адсорбции:

*I, II, III* – характерные участки изотермы

Как следует из уравнения (1.8) при незначительном заполнении адсорбента адсорбатом, т.е. при его низких концентрациях и условии, что  $KC \ll 1$  (рис. 2, участок *I*) адсорбцию определяют по уравнению Генри

$$\Gamma(A) = K_{\Gamma} \cdot c, \quad (1.9)$$

где  $\Gamma$  – гиббсова адсорбция, кмоль/м<sup>2</sup>;

<sup>2</sup> Уравнение Лэнгмюра выполняется во многих случаях, хотя большинство поверхностей энергетически не однородно, и при низких степенях заполнения поверхности адсорбция происходит на местах с самой высокой теплотой адсорбции. Поэтому, зависимость теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности представляет собой убывающую функцию. В тоже время, энергия взаимодействия физически адсорбированных молекул друг с другом увеличивает теплоту адсорбции, и зависимость энергии взаимодействия молекул друг с другом от степени заполнения поверхности является возрастающей функцией. Эти взаимно компенсирующиеся факторы могут привести к тому, что теплота адсорбции будет приблизительно постоянной.

$K_{\Gamma} = \Gamma_{\infty} K$  – константа равновесия процесса адсорбции (константа Генри);

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

В области средних концентраций адсорбата (рис. 2, участок II) величина адсорбции может быть выражена эмпирическим уравнением Фрейндлиха

$$\Gamma(A) = Kc^{1/n}, \quad (1.10)$$

где  $\Gamma$  – гиббсовская адсорбция, кмоль/м<sup>2</sup>;

$K, n$  – эмпирические коэффициенты (константы);

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

В области высоких концентраций адсорбата (рис. 2, участок III) в знаменателе уравнения 1.8 можно пренебречь единицей, по сравнению с величиной  $Kc$  ( $Kc \gg 1$ ), и тогда адсорбция стремится к максимально возможной величине ( $\Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty}$ ), что соответствует монослоному покрытию поверхности.

Для определения параметров адсорбции, уравнение 1.8 приводят к линейному виду

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} + \frac{c}{\Gamma_{\infty}} \quad (1.11)$$

В координатах  $\frac{c}{\Gamma} = \varphi(c)$  изотерма адсорбции представляет прямую линию с угловым коэффициентом  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ , а свободный член – точка пересечения с осью  $\frac{c}{\Gamma}$ , будет равен

величине  $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K}$ . Таким образом, если в опыте адсорбция не достигает максимального значения, то это значение можно определить по угловому коэффициенту прямой в указанных координатах, а затем и коэффициент  $K$ .

Если известна площадь  $S_0$ , занимаемая одной молекулой адсорбтива при образовании на поверхности адсорбента мономолекулярного слоя адсорбированного вещества, можно определить величину площади поверхности адсорбента, занятой одной молекулой адсорбтива. На этом основано определение удельной поверхности пористых веществ, то есть, поверхности одного грамма адсорбента:

$$S_{y\partial} = \frac{N_0 S_0 \Gamma_{\infty}}{m_{adc}}, \quad (1.12)$$

где  $N_0$  – число Авогадро;  $m_{adc}$  – масса адсорбента, г.

А величина площади, занимаемой в насыщенном слое молекулой растворенного вещества, определяется уравнением:

$$S_0 = \frac{1}{N_0 \Gamma_{\infty}} \quad (1.13)$$

В случае *полимолекулярной адсорбции* газов и паров на твердых адсорбентах наиболее часто используют теорию БЭТ, которая устанавливает связь между  $\Gamma$  и  $P$ :

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K P/P_s}{(1 - P/P_s)(1 + (K - 1)P/P_s)} \quad (1.14)$$

где  $P_s$  – давление насыщенного пара при данной температуре;

$K$  – константа, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента;

$\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция, соответствующая полному заполнению поверхности адсорбента молекулами адсорбата в один слой.

Для определения  $K$  и  $\Gamma_{\infty}$  в уравнении БЭТ его также преобразуют в линейную форму:

$$\frac{P/P_s}{(1 - P/P_s)\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}C} + \frac{C-1}{C\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (1.15)$$

В координатах  $\frac{P/P_s}{(1 - P/P_s)\Gamma} = f\left(\frac{P}{P_s}\right)$  изотерма адсорбции представляет прямую линию

(рис.4.) с угловым коэффициентом равным, а отрезок отсекаемый на оси ординат равен  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}C}$

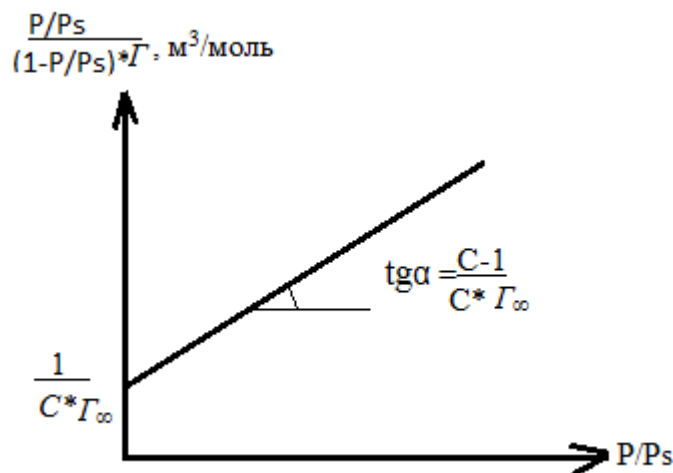


Рис.4. Изотерма адсорбции БЭТ в линейной форме

Таким образом, для нахождения констант в уравнении БЭТ необходимо составить систему из двух уравнений и рассчитать неизвестные в них.

### 1.3. Ионнообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между раствором электролитов и твердым телом.

Твердый адсорбент, практически нерастворимый в воде, поглощает из раствора ионы одного заряда (катионы или анионы) и вместо них отдает в раствор эквивалентное число других ионов того же заряда. Такой обменный ионный процесс аналогичен обменным химическим реакциям, но только протекает на поверхности твердой фазы.

Ионообменная адсорбция имеет особенности:

- 1) *специфична*, т. е. к обмену способны только определенные ионы;
- 2) протекает более медленно, чем молекулярная адсорбция;
- 3) может приводить к изменению рН среды.

*Ионообменники* (или *иониты*) – вещества, проявляющие способность к ионному обмену при контакте с раствором электролитов. В зависимости от того, какой вид ионов участвует в обмене, иониты подразделяются на *катиониты* и *аниониты*. Катиониты способны обменивать катионы, в т. ч. ион  $H^+$ , аниониты – анионы, в т. ч. ион  $OH^-$ . Существуют также *амфолиты*, которые в зависимости от условий (главным образом, рН) способны проявлять как катионообменные, так и анионообменные свойства.

Иониты имеют структуру в виде каркаса, с ковалентными связями. Каркас имеет положительный или отрицательный заряд, скомпенсированный противоположным зарядом подвижных ионов (противоионов), которые могут легко заменяться другими ионами с зарядом того же знака. Каркас выступает в роли полииона и обуславливает нерастворимость ионита в растворителях.

Различают природные и синтетические иониты. Природные: алюмосиликатные материалы – гидрослюда, цеолиты, монтмориллонит и т.д. Синтетические: ионообменные смолы, сульфитированные угли, ионообменные целлюлозы, синтетические волокнистые материалы.

Применение ионного обмена:

- очистка сточных вод, умягчение и обессоливание воды;
- в пищевой промышленности – обесцвечивание сахарорафинадных сиропов, при получении ионитного молока (изменения его солевого состава), для предотвращения помутнения и понижения кислотности вина и др.
- в хроматографии;
- ионный обмен имеет место в почве, и ее ионообменная емкость является одной из характеристик, определяющих ценность почвы.

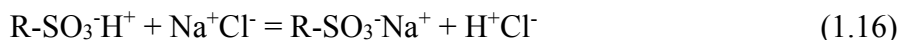
Ионообменная адсорбция – это процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из раствора в эквивалентных количествах.

К особенностям ионного обмена относятся: а) высокая специфичность, т.е. к обмену способны только определенные ионы; б) меньшая скорость, чем у молекулярной адсорбции; в) возможность изменения рН среды; г) процесс не всегда обратим.

Адсорбенты, на которых протекает ионообменная адсорбция, называются ионитами или ионообменниками. Они бывают как природного происхождения (почвы, цеолиты), так и синтетически полученные. Иониты могут иметь кислотный, основной или амфотерный характер. Вещества кислотного характера обмениваются с раствором катионами и называются *катионитами*. Основные сорбенты – *аниониты* - отдают в раствор анионы, замещая их анионами раствора. *Амфотерные иониты* содержат и катионные, и анионные обмениваемые группы, т.е. они могут одновременно сорбировать и катионы, и анионы.

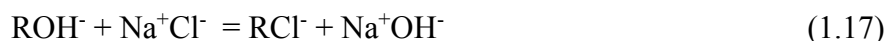
К природным неорганическим катионитам относятся кристаллические силикаты (шабазит, глауконит и др.), анионитам – некоторые минералы, например, апатит. Природными ионитами органического происхождения являются, например, содержащиеся в почве гуминовые кислоты – высокомолекулярные соединения, обладающие амфотерными свойствами. Природные иониты не нашли широкого практического применения, т.к. имеют ряд недостатков, в частности, они химически нестойки и не обладают достаточной механической прочностью.

В настоящее время широко используются иониты на основе органических смол – синтетические ионообменные смолы. Неорганические иониты имеют кристаллическую структуру, способные к обмену ионы содержатся в их решетках. Органические полимерные ионообменники имеют пространственную структуру, на которой расположены ионогенные группы, определяющие свойства ионитов. В катионитах такими группами могут быть -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -OH, -SiOH, обменивающие ион H<sup>+</sup> на катионы раствора.



где R -органическая полимерная матрица.

В анионитах содержатся активные группы: -NH<sub>2</sub>, =NH, =N, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl. Анионообменники применяют как в OH<sup>-</sup> форме, так и в хлоридной, карбонатной и других.



Основными достоинствами синтетических ионообменников являются химическая стойкость, механическая прочность, разнообразие кислотно-основных свойств, большая обменная емкость. Обменную емкость выражают в молях или миллимолях извлекаемых из раствора ионов в расчете на единицу массы сухого ионита. После проведения сорбции иониты можно регенерировать, обрабатывая катиониты кислотой, аниониты - щелочью.

Значение ионного обмена чрезвычайно велико. Так, пропуская засоленную воду через катионит, а затем через анионит, можно провести её деминерализацию (обессоливание). Аналогично протекает процесс умягчения воды. С помощью ионитов производят очистку сахарных концентратов, извлечение ценных металлов из отходов производств (Au, Ag, Cu, Cr и др.), выделение и очистку витаминов, антибиотиков, разделение смесей аминокислот, радиоактивных веществ, редкоземельных элементов. Перспективным является применение ионитов для целей анализа и при изготовлении чистых реактивов.

Основной характеристикой ионитов являются их обменная емкость. Обменная емкость – количество ионов (в эквивалентах). Поглощенной единицей массы сорбента или единицей объёма набухшего ионита. Уравнение ионного обмена можно записать в общем виде:



где  $\overline{M}_1$  и  $\overline{M}_2$  ионы, адсорбированные на ионите;

$z_2$  и  $z_1$  - их заряды;

$M_2$  и  $M_1$  – те же ионы, но в растворе.

Равновесие ионного обмена можно характеризовать соответствующей константой  $K_{1,2}$

$$K_{1,2} = \frac{\overline{a}_2^{z_1} \cdot a_1^{z_2}}{\overline{a}_1^{z_2} \cdot a_2^{z_1}} \quad (1.19)$$

где  $a_i$  – активность соответствующего иона.

#### 1.4. Влияние температуры на равновесие процесса адсорбции

Влияние температуры на равновесие процесса адсорбции качественно определяется принципом Ле Шателье. Этот процесс сопровождается выделением теплоты, поэтому при повышении температуры адсорбция убывает. Это справедливо только для равновесия физической и химической адсорбции, т.е. при низких и высоких температурах. В области

средних температур, зависящих от природы системы, часто наблюдают увеличение адсорбции, связанное с отсутствием равновесия и переходом от физической адсорбции к химической. Количественно влияние температуры описывается уравнением изобары адсорбции:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1.20)$$

$$\text{или} \quad \Delta H_{adc} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\Gamma_{\infty,2}}{\Gamma_{\infty,1}} \quad (1.21)$$

Таким образом, для определения теплового эффекта адсорбции  $\Delta H_{adc}$  достаточно определить величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  при двух различных температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

## 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Примеры решения задач

**Пример 1.** К активированному углю массой 3 г прилили 100 мл водного раствора уксусной кислоты концентрации 1,5 моль/л. После установления равновесия адсорбции определили остаточную концентрацию кислоты в растворе 0,53 моль/л. Определить величину адсорбции кислоты углем и удельную поверхность адсорбента  $S_{уд}$ , считая адсорбцию предельной, а площадь, занимаемую молекулой кислоты в адсорбционном слое  $S_0$ , равной  $30 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ .

#### Решение

Определим адсорбцию кислоты на угле:

$$\Gamma = \frac{(c_1 - c_2)V}{1000m_{адс}} = \frac{(1,5 - 0,53) \cdot 100}{1000 \cdot 3} = 0,0323 \text{ моль/г}$$

Определим удельную поверхность сорбента  $S_{уд}$  по уравнению:

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0,$$

где  $\Gamma_{\infty}$  - предельная адсорбция на данном адсорбенте;  $S_0$  - площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного вещества в насыщенном адсорбированном слое;  $N_A$  - число Авогадро ( $6,024 \cdot 10^{23}$  молекул в 1 моле вещества).

Удельная поверхность адсорбента составляет:

$$S_{уд} = N_A S_0 \Gamma_{\infty} = 6,06 \cdot 10^{23} \cdot 30 \cdot 10^{-20} \cdot 0,0323 = 587 \text{ м}^2 / \text{г}.$$

Ответ. 0,0323 моль/г; 587 м<sup>2</sup>/г.

**Пример 2.** В таблице приведены значения поверхностного натяжения водных растворов бутанола при 25 °С при различных его концентрациях.

$C_{\text{бутанола}}$ , моль/л	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,5
$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	72	62	54	48	44	38	35

1. Определить адсорбцию спирта на поверхности расплава.
2. Построить изотерму адсорбции спирта.
3. Определить величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ .
4. Определить площадь поверхности, приходящуюся на молекулу бутанола.

#### Решение

На рисунке 5 приведена изотерма поверхностного натяжения раствора.

Для определения адсорбции спирта на поверхности раствора по уравнению Гиббса нужно продифференцировать изотерму (рис.5) при различных концентрациях. Для этого следует в выбранных точках кривой провести касательную и горизонталь до пересечения с осью ординат. Эти две прямые отсекают на ординате отрезок, обозначенный далее  $\Delta\sigma$ .

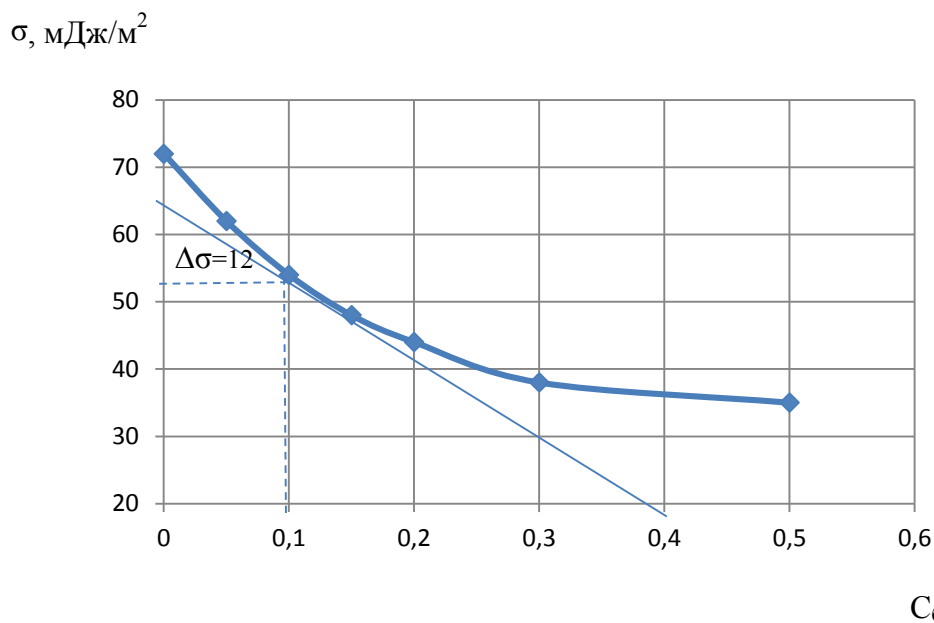


Рис 5. - Изотерма поверхностного натяжения раствора

На рис. 5 приведен пример определения  $\Delta\sigma$  при концентрации 0,1 моль/л равный 12 мДж/м<sup>2</sup>.

Этот отрезок пропорционален величине адсорбции  $\Gamma$ :

$$\Gamma = \Delta\sigma/RT$$

Результаты дифференцирования кривой сведем в таблицу.

C, моль/л	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,3
$\Delta\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>		8	12	14	15	15
$\Gamma \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	0	3,2	4,8	5,6	6,0	6,0

Как следует из этой таблицы, адсорбция спирта на поверхности раствора достигает насыщения при концентрации 0,20 моль/л. Она равна  $6,0 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>. Тогда площадь, занимаемая молекулой спирта на поверхности раствора, составит:

$$S_0 = 1/(N_a \Gamma_\infty) = 1/(6,06 \cdot 10^{23} \cdot 6,0 \cdot 10^{-6}) = 27,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

Ответ.  $6,0 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>;  $27,5 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>.

**Пример 3.** По данным адсорбции CO<sub>2</sub> на активированном угле при температуре 393 К, приведенным в таблице:

$\Gamma \cdot 10^3$ , моль/г	70	91	102	107,3	108
$P \cdot 10^3$ , н/м <sup>2</sup>	6,65	13,3	26,6	39,9	53,2

1. Графическим методом определить константы уравнения Лэнгмюра.
2. Определить удельную поверхность сорбента, если площадь одной молекулы CO<sub>2</sub> равна  $S_0 = 10,1 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>.

**Решение:**

Для определения констант  $\Gamma_\infty$  и  $K$  графическим методом преобразуем уравнением Лэнгмюра к виду:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \cdot \frac{1}{P}$$

Рассчитаем значения  $1/\Gamma$  и  $1/P$ :

$1/\Gamma$ , г/моль	14,3	11,0	9,8	9,4	8,3
$1/P \cdot 10^3$ , м <sup>2</sup> /н	0,15	0,075	0,0375	0,025	0,018

Построим график в координатах  $1/\Gamma=f(1/P)$ .

$1/\Gamma$ , г/моль

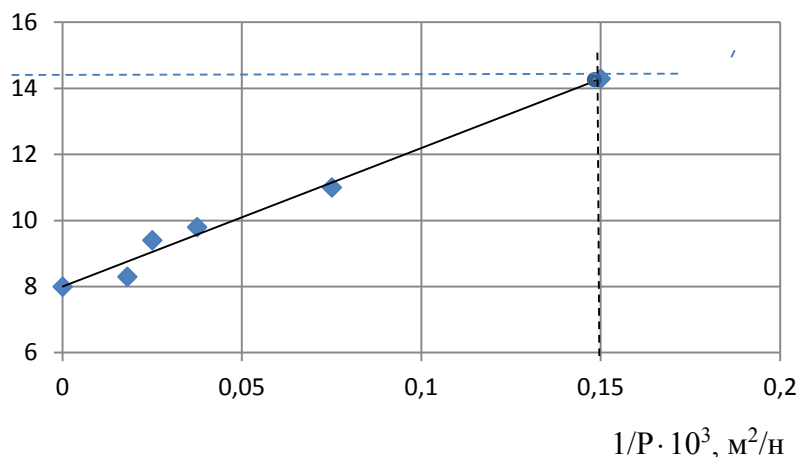


Рис 5. - Зависимость  $1/\Gamma$  от  $1/P$

Это график прямой, не проходящей через начало координат, и отсекающей на оси ординат отрезок, равный  $1/\Gamma_{\infty}$ .

$$1/\Gamma_{\infty} = 8; \Gamma_{\infty} = 1/8 = 0,125 \text{ моль/г};$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{14,3 - 8}{0,15 \cdot 10^3} = 42 \cdot 10^3$$

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot K = 42 \cdot 10^3; \frac{1}{0,125} K = 42 \cdot 10^3; K = 1,9 \cdot 10^{-4}.$$

Определим удельную поверхность сорбента  $S_{уд}$  по уравнению:

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} \cdot Na \cdot S_0,$$

где  $\Gamma_{\infty}$  - предельная адсорбция на данном адсорбенте;  $S_0$  - площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного вещества в насыщенном адсорбированном слое;  $Na$  - число Авогадро ( $6,024 \cdot 10^{23}$  молекул в 1 моле вещества).

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} N_a S_0 = 0,125 \cdot 6,024 \cdot 10^{23} \cdot 10,1 \cdot 10^{-20} = 7,6 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$$

$$\text{Ответ: } \Gamma_{\infty} = 0,125 \text{ моль/г}, K = 1,9 \cdot 10^{-4}, S_{уд} = 7,6 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$$

**Пример 4.** Определить адсорбцию  $\Gamma$ , если при  $20^{\circ} \text{C}$  поверхностное натяжение 0,125 и 2,25 моль/л растворов масляной кислоты равно  $57,1 \cdot 10^3$  и  $39,1 \cdot 10^3$  Н/м.

**Решение:**

Найдём среднюю концентрацию двух растворов:

$$C_{cp} = \frac{0,125 + 2,25}{2} = 1,187 \text{ М.}$$

Находим  $\Gamma$ , пользуясь приближенным уравнением Гиббса:

$$\Gamma \cong -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1} = -\frac{1,187}{8,314 \cdot 293} \cdot \frac{(39,1 - 57,1) \cdot 10^{-3}}{2,25 - 0,125} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Ответ:  $\Gamma = 4,0 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

**Пример 5.** Химическая адсорбция СО на палладии при температуре 370 К равна 99 см<sup>3</sup>/100 г Pd, а при 470 К 27,5 см<sup>3</sup>/100 г. Определить тепловой эффект адсорбции.

**Решение.** Тепловой эффект адсорбции может быть рассчитан, если известна величина адсорбции, как минимум, при двух различных температурах:

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1} = \frac{8,31 \cdot 470 \cdot 370}{470 - 370} \ln \frac{27,5}{99} = -18510 \text{ Дж/моль}$$

Ответ: -18,5 кДж/моль.

**Пример 7.** Рассчитать удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола на его поверхности. Площадь, занимаемая молекулой бензола  $S_0 = 49 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>, давление насыщенного пара  $P_s = 50$  кПа. Адсорбция идет в соответствии с уравнением БЭТ.

P, кПа	1,2	4,0	7,0	10,0	13,5	17,5	23,0
$\Gamma \cdot 10^3$ , моль/кг	14,9	34,8	47,2	56,8	66,3	79,3	101,0

**Решение:** В линейной форме уравнение БЭТ имеет следующий вид:

$$\frac{P/P_s}{\left(1 - P/P_s\right) \cdot \Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot C} + \frac{C - 1}{C \cdot \Gamma_\infty} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Для расчета постоянных  $\Gamma$  и  $C$  в уравнение БЭТ построим график в координатах

$$\frac{P/P_s}{\left(1 - P/P_s\right) \cdot \Gamma} = f\left(\frac{P}{P_s}\right).$$

$P/P_s$	0,024	0,08	0,14	0,20	0,27	0,35	0,40
$\frac{P/P_s}{\left(1 - P/P_s\right) \cdot \Gamma}$	1,570	2,499	3,450	4,400	5,466	6,790	8,7434

По данным таблицы построим график в указанных координатах.

$$\frac{P/P_s}{\left(1 - P/P_s\right) \cdot \Gamma}$$

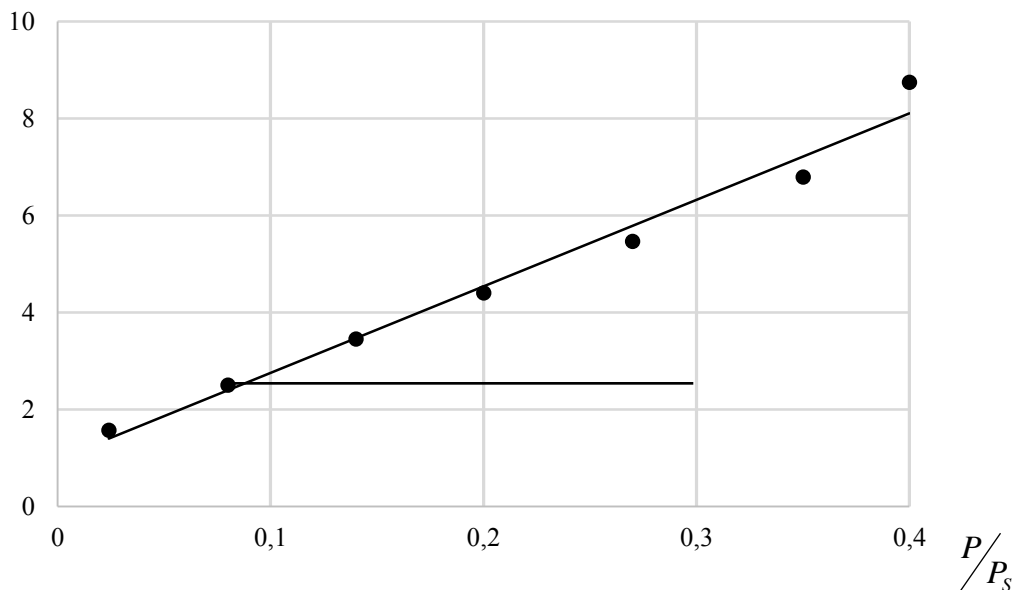


Рис.6. - К определению постоянных в уравнении БЭТ

Численное значение отрезка, отсекаемого на оси ординат прямой, равно 1,18; значение тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{C-1}{\Gamma_{\infty} \cdot C} = \frac{6,23-2,4}{0,3-0,09} = 18,24 \text{ кг} / \text{ моль}$$

Для нахождения  $\Gamma$  и  $C$  в уравнении БЭТ составляем систему двух уравнений с неизвестными  $\Gamma$  и  $C$ .

$$\begin{cases} \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot C} = 1,18(*) \\ \frac{C-1}{\Gamma_{\infty} \cdot C} = 18,24(**) \end{cases}$$

Из выражения (\*) выразим  $\Gamma_{\infty}$  и подставим в (\*\*), получим:

$$\frac{C-1}{\Gamma_{\infty} \cdot C} = 18,24 \Rightarrow 18,24 \cdot \Gamma_{\infty} \cdot C = C-1 \Rightarrow \Gamma_{\infty} = \frac{C-1}{18,24 \cdot C}$$

Тогда:

$$\frac{1}{(C-1) \cdot C} = 1,18 \Rightarrow \frac{18,24}{C-1} = 1,18 \Rightarrow C = 16,45$$

Решая эту систему, определяем  $\Gamma_{\infty} = 0,051$  моль/кг и  $C = 16,45$ .

Удельную поверхность адсорбента находим по соотношению:

$$S_{y\partial} = A \cdot Na \cdot S_0 = 0,051 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 49 \cdot 10^{-20} = 15,04 \cdot 10^3 \text{ м}^2 / \text{ кг}.$$

**Пример 8.** Полистирольный катионит в  $H^+$ - форме в количестве  $m = 1$  г внесли в раствор хлорида калия с исходной концентрацией  $C_0 = 100$  экв/м<sup>3</sup> объемом  $V$  мл. Смесь

выдержали до равновесного состояния. Рассчитайте равновесную концентрацию калия в ионите, если константа ионного обмена равна  $K_{K^+/H^+} = 2,5$ , а полная обменная емкость катионита ПОЕ = 5 экв/кг.

**Решение:** Для реакции ионного обмена  $\bar{H}^+ + K^+ \leftrightarrow \bar{K}^+ + H^+$  константа равновесия равна:

$$K_{K^+/H^+} = \frac{[\bar{K}^+] \cdot [H^+]}{[K^+] \cdot [\bar{H}^+]}$$

Здесь  $[\bar{K}^+], [\bar{H}^+]$  - концентрация ионов в ионите;  $[K^+], [H^+]$  - концентрация ионов в растворе.

Обозначим искомую концентрацию  $[\bar{K}^+]$  через  $x$ . Так как в смоле ионы  $H^+$  обмениваются на эквивалентное количество ионов  $K^+$ , а суммарное содержание ионов равно ПОЕ, то равновесное содержание ионов  $H^+$  в смоле равно:

$$[\bar{H}^+] = \text{ПОЕ} - [K^+] = 5 - x$$

Равновесная концентрация ионов  $H^+$  в растворе, появляющихся в результате их вытеснения из ионита, равна:

$$[H^+] = \frac{[\bar{K}^+] \cdot m}{V} = x \frac{m}{V} = \frac{x \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-6}} = 20x$$

Равновесная концентрация ионов  $K^+$  в растворе:

$$[K^+] = C_0 - [H^+] = 100 - 20x$$

(Объем выражен в  $m^3$ , количество в эквивалентах.)

Выражение ионного обмена с учетом полученных выражений для равновесных концентраций ионов запишется в виде:

$$2,5 = \frac{x \cdot 20x}{(100 - 20x) \cdot (5 - x)}$$

После преобразований получим:

$$3x^2 - 50x + 125 = 0$$

Решение квадратного уравнения дает  $x_1 = 13,6$ ;  $x_2 = 30,6$ . Так как ПОЕ составляет 5 экв/кг, то  $x_1$  не имеет смысла. Следовательно, равновесная концентрация ионов  $K^+$  в ионите составляет  $[\bar{K}^+] = 3,06$  экв/кг.

## 2.2. Задачи для самостоятельного решения

**Задача 1.** Определить удельную поверхность активированного угля, если максимальная адсорбция  $\Gamma_\infty$  аминола равна  $2,20 \cdot 10^{-3}$  моль/ $m^2$ , а площадь, занимаемая молекулой спирта при насыщении,  $S_0 = 30 \cdot 10^{-20}$   $m^2$ .

**Задача 2.** Максимальная физическая адсорбция СО на 100 г палладия при температуре 63 К равна  $85 \text{ см}^3$ , а при 150 К  $50 \text{ см}^3$ . Химическая адсорбция на таком металле при 273 К равна  $97 \text{ см}^3$ , а при 473 К  $25 \text{ см}^3$ . Определить тепловой эффект физической и химической адсорбции.

**Задача 3.** Адсорбция водорода на железном катализаторе при насыщении  $\Gamma_{\infty} = 60 \text{ см}^3 / 100 \text{ г}$ .  
 $S_0 = 5,0 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 / \text{молекула Н}_2$ .  
 Определить удельную поверхность адсорбента.

**Задача 4.** В таблице приведены значения поверхностного натяжения расплава железа при  $1600^{\circ}\text{C}$  с добавками серы.

$[S], \text{ ат}\%$	0	0,03	0,07	0,10	0,20	0,30	0,40
$\sigma, \text{ мДж} / \text{ м}^2$	1800	1690	1610	1540	1400	1310	1220

1. Определить адсорбцию серы на поверхности расплава.
2. Построить изотерму адсорбции серы.
3. Определить величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ .
4. Определить площадь поверхности, приходящуюся на атом серы.

**Задача 5.** В таблице приведены значения адсорбции серы на поверхности расплава железа при  $1600^{\circ}\text{C}$ .

$[S], \text{ ат}\%$	0	0,03	0,07	0,10	0,20	0,30	0,40
$\Gamma_s \cdot 10^6, \text{ моль} / \text{ м}^2$	0	2,9	5,1	8,4	10,5	12,2	12,2

1. Построить изотерму адсорбции серы.
2. Определить величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ .
3. Определить площадь поверхности, приходящуюся на атом серы.

**Задача 6.** В таблице приведены значения поверхностного натяжения расплава железа при  $1600^{\circ}\text{C}$  с добавками кислорода.

1. Определить адсорбцию кислорода на поверхности расплава.
2. Построить изотерму адсорбции кислорода.
2. Определить величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ .
3. Определить площадь поверхности, приходящуюся на атом кислорода.

**Задача 7.** В таблице приведены значения адсорбции кислорода на поверхности расплава железа при  $1600^{\circ}\text{C}$ .

$[O], \text{ ат}\%$	0	0,01	0,02	0,04	0,07	0,11	0,17
$\Gamma_o \cdot 10^6, \text{ моль} / \text{ м}^2$	0	5,2	9,5	12,8	14,0	14,1	14,1

1. Построить изотерму адсорбции кислорода.
1. Определить величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ .
2. Определить площадь поверхности, приходящуюся на атом кислорода.

**Задача 8.** В таблице приведены значения поверхностного натяжения расплавов германия с добавками висмута при  $400^{\circ}\text{C}$ . Концентрация висмута выражена в атомных процентах.

$[Bi], \text{ ат}\%$	0	5	10	15	20	25	30
$\sigma, \text{ мДж} / \text{ м}^2$	605	555	540	480	465	445	437

1. Определить адсорбцию Bi на поверхности расплава.
2. Построить изотерму адсорбции Bi.
3. Определить величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ .
4. Определить площадь поверхности, приходящуюся на атом Bi

**Задача 9.** В таблице приведены значения адсорбции висмута на поверхности расплава Ge-Bi при 400 °С.

[Bi], ат.%	0	5	7	10	15	20	25
$\Gamma_{Bi} \cdot 10^6$ , моль / м <sup>2</sup>	0	2,0	3,5	4,1	5,5	5,5	5.5

1. Построить изотерму адсорбции висмута.
2. Определить величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ .
3. Определить площадь поверхности, приходящуюся на атом висмута.

**Задача 10.** В таблице приведены значения адсорбции висмута на поверхности расплава In-Bi при 1000 °С.

[Bi], ат.%	0	5	7	10	15	20	25
$\Gamma_{Bi} \cdot 10^6$ , моль / м <sup>2</sup>	0	2,0	3,5	4,1	5,5	5,5	5.5

1. Построить изотерму адсорбции висмута.
2. Определить величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ .
3. Определить площадь поверхности, приходящуюся на атом висмута.

**Задача 11.** В таблице приведены значения поверхностного натяжения водных растворов пропанола при 25°С. Концентрация пропанола  $C_{\text{проп}}$  выражена молярностью.

$C_{\text{проп}}$ , моль/л	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	1,0
$\sigma$ , мДж / м <sup>2</sup>	72	62	54	48	44	38	35

1. Определить адсорбцию спирта на поверхности раствора.
2. Построить изотерму адсорбции спирта.
3. Определить величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ .
4. Определить площадь поверхности, приходящуюся на молекулу пропанола.

**Задача 12.** В таблице приведены значения поверхностного натяжения водных растворов аминола при 25°С. Концентрация аминола  $C_{\text{амин}}$  выражена молярностью.

$C_{\text{амин}}$ , моль/л	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,15
$\sigma$ , мДж / м <sup>2</sup>	72	62	54	48	44	38	35

1. Определить адсорбцию спирта на поверхности раствора.
2. Построить изотерму адсорбции спирта.
3. Определить величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ .
4. Определить площадь поверхности, приходящуюся на молекулу аминола.

**Задача 13.** Используя уравнение Лэнгмюра, найти величину адсорбции азота на цеолите при равновесном давлении 359 Па, если  $\Gamma_{\infty} = 36,9 \cdot 10^{-9}$  кг/кг, а константа  $K=0,156$ .

**Задача 14.** Удельная поверхность активированного угля равна 400 м<sup>2</sup>/г. Плотность этилового спирта при температуре 293 К равна 789,5 кг/м<sup>3</sup>. Найти максимальное количество этилового спирта, которое может быть адсорбировано 1 г угля при этой температуре. Принять, что спирт адсорбируется мономолекулярным слоем.

**Задача 15.** Удельная поверхность активированного угля равна  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ . Плотность хлороформа при температуре  $293 \text{ К}$  равна  $1489 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Найти максимальное количество хлороформа, которое может быть адсорбировано  $1 \text{ г}$  угля при этой температуре. Принять, что хлороформ адсорбируется мономолекулярным слоем.

**Задача 16.** Удельная поверхность активированного угля равна  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ . Плотность метилового спирта при температуре  $293 \text{ К}$  равна  $800 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Найти максимальное количество метилового спирта, которое может быть адсорбировано  $1 \text{ г}$  угля при этой температуре. Принять, что спирт адсорбируется мономолекулярным слоем.

**Задача 17.** Используя эмпирическое уравнение адсорбции  $\Gamma = KP^\alpha$  с константами  $K=0,023$ ,  $\alpha = 0,4$ , постройте изотерму адсорбции  $\text{CO}_2$  на активированном угле при температуре  $313 \text{ К}$  в интервале давлений от  $300$  до  $4000 \text{ Па}$ .

**Задача 18.** В зависимости от давления газа  $1 \text{ г}$  древесного угля адсорбируется определенное количество фосгена. Результаты приведены в таблице. На основании этих данных найти константы уравнения Лэнгмюра.

Р, Па	Г, моль/г	Р, Па	Г, моль/г
5799	15	28994	56
11598	28	34793	63
17396	38	40592	69
23195	47	46390	75

**Задача 19.** В зависимости от давления газа  $1 \text{ г}$  древесного угля адсорбирует определенное количество углекислого газа. Результаты приведены в таблице. На основании этих данных найти константы уравнения Лэнгмюра.

Р, Па	Г, моль/г	Р, Па	Г, моль/г
13300	6,6	66500	24,2
26600	12,1	79800	27,3
39900	16,7	93100	30,1
53200	20,7	106400	32,8

**Задача 20.** Каждый  $1 \text{ м}^2$  слюды адсорбирует определенное количество фосгена при температуре  $273 \text{ К}$ . Результаты приведены ниже:

Р, Па	0,37	0,91	1,58	3,15	7,53
Г, моль/м <sup>2</sup>	0,123	0,197	0,258	0,327	0,366

Найти константы уравнения Лэнгмюра и адсорбцию газа при давлении  $5 \text{ Па}$ .

**Задача 21.** Каждый квадратный метр слюды адсорбирует определенное количество углекислого газа при температуре  $155 \text{ К}$ . Результаты приведены в таблице:

Р, Па	0,48	1,19	2,06	4,10	9,80
Г, моль/м <sup>2</sup>	0,054	0,086	0,112	0,143	0,159

Найти константы уравнения Лэнгмюра и адсорбцию газа при давлении  $7 \text{ Па}$ .

**Задача 22.** Используя графический метод и метод наименьших квадратов, найти константы уравнения Лэнгмюра по экспериментальным данным адсорбции  $\text{CO}_2$  на цеолите при температуре  $293 \text{ К}$ .

$\Gamma \cdot 10^3$ , кмоль/кг	86	112	152	174	178	188
$P \cdot 10^{-3}$ , Па	0,665	1,33	3,99	9,97	13,3	26,6

**Задача 23.** Используя графический метод и метод наименьших квадратов, найти константы уравнения Лэнгмюра по экспериментальным данным адсорбции  $\text{CO}_2$  на цеолите при температуре 291 К.

$\Gamma \cdot 10^3$ , кмоль/кг	70	91	102	107,3	108
$P \cdot 10^{-3}$ , Па	6,65	13,3	26,6	39,9	53,2

**Задача 24.** 50 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,198 моль/л взбалтывались с 6 г угля. После достижения равновесия на титрование 10 мл раствора пошло 22 мл щелочи NaOH с концентрацией 0,05 моль/л, какое количество кислоты адсорбируется на 1 г угля?

**Задача 25.** Найти поверхностную активность уксусной кислоты, если водный раствор ее с концентрацией 0,12 моль/л имеет поверхностное натяжение 70,8 мДж/м<sup>2</sup>. Поверхностное натяжение воды равно 72,2 мДж/м<sup>2</sup>.

**Задача 26.** При концентрации уксусной кислоты в водном растворе, равной 0,15 моль/л, поверхностное натяжение раствора равно 65 мДж/м<sup>2</sup>, а при концентрации, равной 0,42 моль/л, поверхностное натяжение оказалось равным 57 мДж/м<sup>2</sup>. Найти адсорбцию уксусной кислоты при концентрации 0,35 моль/л при температуре 298 К.

**Задача 27.** Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола:

$P/P_s$	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27	0,36	0,46
$\Gamma$ , моль/кг	0,348	0,486	0,624	0,724	0,805	0,928	0,130

Площадь, занимаемую молекулой бензола равна 0,49 нм<sup>2</sup>.

**Задача 28.** Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции азота:

$P/P_s$	0,0288	0,050	0,110	0,136	0,175	0,200
$\Gamma$ , моль/кг	2,16	2,39	2,86	3,02	3,22	3,33

Площадь, занимаемую молекулой азота в адсорбционном слое, равна 0,16 нм<sup>2</sup>.

**Задача 29.** Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола:

$P/P_s$	0,05	0,12	0,19	0,26	0,34	0,44	0,50
$\Gamma$ , моль/кг	0,310	0,593	0,795	0,990	1,210	1,525	1,770

Площадь, занимаемую молекулой бензола равна 0,49 нм<sup>2</sup>.

**Задача 30.** Ввели 3 г полистирольного сульфокатионита в  $H^+$  - форме, полная обменная емкость которого 5,12 моль\*экв/кг, в 0,2 л водного раствора CsCl исходной концентрации  $8 \cdot 10^2$  моль/л. Определите равновесные концентрации ионов  $H^+$  и  $Cs^+$  в растворе и в ионите, если константа ионообменного равновесия равна  $K_{M/H} = 2,7$ .

**Задача 31.** Определите, какое количество (в кг) морской воды можно обессолить с помощью хроматографических колонок, содержащих 1 кг катионита и 1 кг анионита, если динамическая обменная емкость каждого ионита равна 3,5 моль\*экв/кг. Концентрация солей, преобладающих в воде, в % (масс.): NaCl – 2,74,  $MgCl_2$  – 0,33,  $MgSO_4$  – 0,23.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Лабораторная работа № 1

#### Адсорбция растворенного вещества на границе раздела фаз «жидкость – газ»

##### 3.1.1. Цель работы

1. Установить зависимость между поверхностным натяжением и концентрацией вещества в растворе.
2. Получить уравнение изотермы адсорбции поверхностно-активного вещества на поверхности раствора.
3. Определить размеры молекулы адсорбированного вещества.

##### 3.1.2. Теоретическое обоснование

Адсорбция приводит к изменению поверхностного натяжения. Эти изменения зависят от концентрации растворенного вещества (адсорбтива) и графически выражаются изотермами поверхностного натяжения (рис. 1.1.).

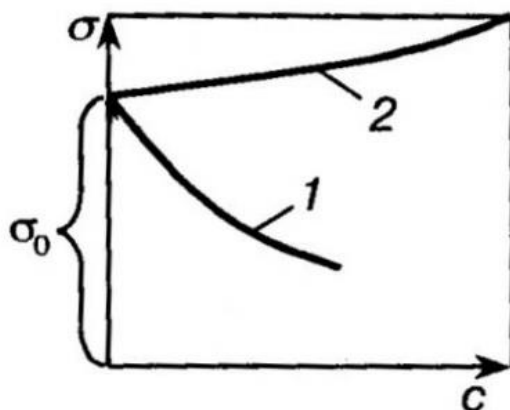


Рис. 3.1 Изотермы поверхностного натяжения:

- 1 – для поверхностно-активных веществ;
- 2 – для поверхностно-инактивных веществ

По мере роста концентрации адсорбтива  $\sigma$  может снижаться или увеличиваться. Вещества, снижающие в результате адсорбции поверхностное натяжение жидкости, называются *поверхностно-активными (ПАВ)*, а вещества, поверхностное натяжение растворов которых по отношению к растворителю увеличивается – *поверхностно-инактивными*.

Способность вещества при адсорбции на границе раздела фаз снижать  $\sigma$  в зависимости от его концентрации в объеме называют *поверхностной активностью*. Она определяется отношением  $-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T$ , которое входит в уравнение Гиббса (3.1).

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T \quad (3.1)$$

где  $\Gamma$  – адсорбция по Гиббсу, кмоль/м<sup>2</sup>;

$c$  – концентрация вещества в растворе, кмоль/м<sup>3</sup>;

$-\left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$  – поверхностная активность растворенного вещества, Дж·м/кмоль;

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31 \cdot 10^3$  Дж/кмоль·К;

$T$  – температура процесса, К.

В случае адсорбции ПАВ поверхностная активность положительна, а значит, отношение  $\frac{\partial \sigma}{\partial c} < 0$ , что выражается изотермой поверхностного натяжения (1) на рис. 3.1.

Адсорбция ПАВ на границе раздела раствор вещества – газ (водный раствор вещества – воздух) заключается в самопроизвольном переходе значительной части растворенного вещества на межфазовую поверхность, что приводит к резкому снижению  $\sigma$ . Зависимость между  $\sigma$  и концентрацией ПАВ в растворе описывается уравнением Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + Kc), \quad (3.2)$$

где  $\sigma_0$  и  $\sigma$  – поверхностные натяжения растворителя и раствора соответственно, Дж/м<sup>2</sup>;

$a$  и  $K$  – эмпирические константы, зависящие от природы вещества и температуры;

$c$  – концентрация раствора, кмоль/м<sup>3</sup>.

Зависимость между концентрацией раствора и величиной адсорбции при постоянной температуре описывается уравнениями Гиббса (3.1) и Лэнгмюра (3.3).

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (3.3)$$

где  $\Gamma$  – гиббсовская адсорбция, кмоль/м<sup>2</sup>;

$c$  – концентрация вещества в растворе, кмоль/м<sup>3</sup>;

$K$  – константа равновесия адсорбционного процесса;

$\Gamma_\infty$  – предельная адсорбция, соответствующая полному заполнению поверхности адсорбента молекулами адсорбата при данной температуре, кмоль/м<sup>2</sup>

Постоянные величины уравнения Лэнгмюра ( $\Gamma_\infty$  и  $K$ ) определяют графическим методом, для чего уравнение (3.3) представляют в линейном виде

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} \cdot c + \frac{1}{K\Gamma_\infty}. \quad (3.4)$$

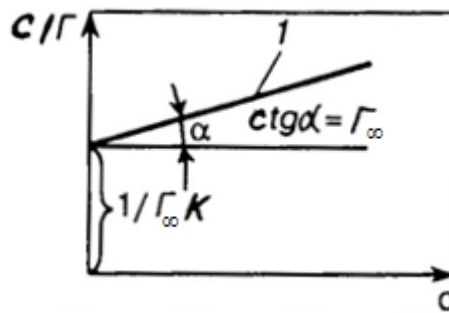


Рис. 3.2. Линеаризованная изотерма адсорбции Лэнгмюра

В координатах « $\frac{c}{\Gamma}$  -  $c$ » уравнение (3.4) описывается прямой (линия 1 на рис. 3.2).

Котангенс угла наклона этой прямой есть величина предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, характеризует величину  $\frac{1}{K\Gamma_{\infty}}$ , что позволяет рассчитать значение константы равновесия  $K$ .

По значению предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  можно определить параметры адсорбционного слоя: площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ ( $S_o$ ) и толщину адсорбционного слоя ( $\delta$ )

$$S_o = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{\infty}}, \quad (3.5)$$

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}, \quad (3.6)$$

где  $N_A$  – число Авогадро ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{26}$  1/кмоль);

$M, \rho$  – масса (кг) и плотность (кг/м<sup>3</sup>) адсорбированного вещества соответственно.

В работе изучается адсорбция изобутилового спирта из водного раствора на границе раздела раствор – воздух при постоянной температуре. Опытным путем по методу П.А. Ребиндера определяют поверхностное натяжение на границе раздела жидкость – воздух при разных значениях концентрации растворенного вещества. По полученным результатам строят график изотермы поверхностного натяжения, данные которого используют для расчета адсорбции и других величин, необходимых для построения изотерм адсорбции в обычном и линейном видах. Графическим методом определяют значения постоянных величин в уравнении Лэнгмюра (3.3) и записывают его в окончательном виде. Кроме того, используя значение предельной адсорбции, рассчитывают геометрические параметры адсорбционного слоя.

### ***3.1.3. Описание установки и метода измерения поверхностного натяжения***

Схема для определения поверхностного натяжения на границе раздела двух фаз жидкость – воздух по методу максимального давления в газовом пузырьке (методу П.А. Ребиндера) изображена на рис. 3.3.

В пробирку 1 герметически плотно вставляется резиновая пробка с капилляром 2, касающимся поверхности жидкости. Пробирка 1 при помощи боковой трубки соединяется с манометром 3 и воронкой 4, предназначенной для создания разряжения в системе. Если сливать воду из воронки 4, то в системе создается разряжение, измеряемое манометром 3. При определенной разности давлений между системой и окружающей средой пузырек воздуха, преодолевая поверхностное натяжение, через капилляр 2 проскакивает в сосуд 1.

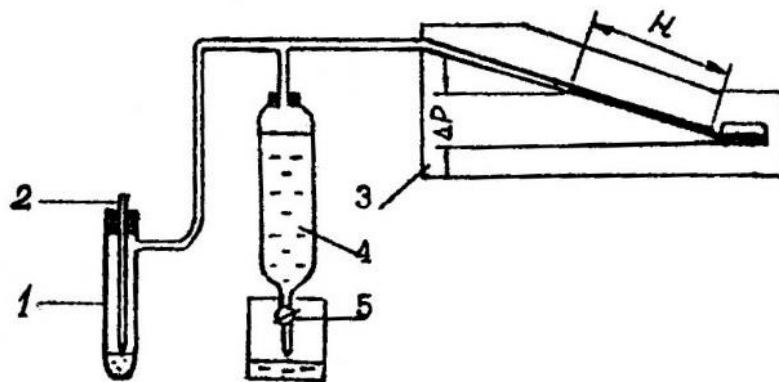


Рис. 3.3. Схема установки для определения поверхностного натяжения:

- 1 – пробирка; 2 – резиновая пробка с капилляром;  
3 – манометр; 4 – воронка; 5 – кран воронки

Прокалибровав установку по жидкости (например, воде) с известным поверхностным натяжением  $\sigma_0$ , можно определить поверхностное натяжение исследуемой жидкости по уравнению

$$\sigma = \sigma_0 \frac{H}{H_0}, \quad (3.7)$$

где  $H$  – среднее значение показаний манометра в опыте с исследуемой жидкостью, см;

$H_0$  – среднее значение показаний манометра в опыте с калибровочной жидкостью (водой), см;

$\sigma_0$  – поверхностное натяжение растворителя (воды), Дж/м<sup>2</sup>.

### 3.1.4. Техника безопасности

1. Не использовать в работе стеклянную посуду со сколами на их поверхности.
2. При отборе проб раствора пипеткой опускать ее до дна сосуда с раствором.
3. Растворы использованных органических веществ сливают в специальную емкость, а не в раковину.

### 3.1.5. Порядок выполнения работы

1. Для записи задания преподавателя и результатов опытов приготовить табл. 3.1.

Таблица 3.1

Поверхностное натяжение растворов.....в воде  
при различных концентрациях

Номер раствора	Разбавление	с, кмоль/м <sup>3</sup>	Показания манометра $H$ , см по результатам замеров				$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>
			1	2	3	среднее	

2. В мерной колбе на 100 мл приготовить исходный раствор, для чего взять определенный объем вещества (по указанию преподавателя) и разбавить дистиллированной водой до метки. Разбавлением исходного раствора приготовить пять – шесть рабочих растворов.

3. В сосуд 1 (рис. 3.3) пипеткой налить 10 мл калибровочной жидкости (дистиллированной воды).

4. Вставить пробку с трубкой 2 (рис. 3.3) так, чтобы капилляр касался поверхности жидкости. Пробка должна полностью закрывать сосуд 1.

5. Открыв кран воронки 4, краном 5 регулируют скорость истечения жидкости так, чтобы время образования каждого пузырька составляло 5 – 10 с.

6. Отметить максимальные показания высоты подъема жидкости в манометре 3 в момент отрыва пузырьков.

7. Вынуть пробку из сосуда 1 и повторить операции 3 – 6 еще два раза. Результаты измерений занести в табл. 3.1.

8. Операции 2 – 7 повторить с каждым из приготовленных растворов, переходя от растворов с меньшей концентрацией к растворам с большей концентрацией.

9. Записать температуру, при которой проводился опыт, показать результаты преподавателю и получить его подпись.

### 3.1.6. Обработка результатов

1. Концентрацию исходного раствора (в кмоль/м<sup>3</sup>) рассчитать по объему и плотности растворяемого вещества, а концентрации рабочих растворов – с учетом разбавления (справочные данные, необходимые для расчета, приведены в приложении).

2. По уравнению

$$\sigma_0 = [72,75 + 0,15 \cdot (20 - t)] \cdot 10^{-3}, \text{ Дж/м}^2 \quad (3.8)$$

вычислить поверхностное натяжение воды  $\sigma_0$  при температуре опыта  $t$ , °C.

3. Рассчитать поверхностное натяжение  $\sigma$  изучаемых растворов по уравнению (3.7).

4. Результаты расчетов записать в табл. 3.1.

5. По данным табл. 3.1 построить кривую зависимости поверхностного натяжения  $\sigma$  от концентрации раствора  $c$ . Нулевой концентрации (чистое вещество) отвечает поверхностное натяжение чистой воды  $\sigma_0$ .

6. Используя построенную зависимость поверхностного натяжения от концентрации, рассчитать величины адсорбции растворенного вещества  $\Gamma$  при различных концентрациях раствора одним из ниже предлагаемых методов (по выбору).

#### 3.1.6.1. Приближенный метод

В уравнении адсорбции Гиббса (3.1) величину  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T$  можно приближенно заменить на

$\frac{\Delta \sigma}{\Delta c}$ . Тогда уравнение примет вид

$$\Gamma \approx -\frac{c_{cp,i}}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma_i}{\Delta c_i}, \quad (3.9)$$

где  $c_{cp,i}$  – средняя концентрация в интервале  $\Delta c_i$ , определяемая по формуле:

$$c_{cp,i} = \frac{c_i + c_{i-1}}{2}$$

$\Delta c_i$  – интервал концентраций, соответствующий изменению поверхностного натяжения на  $\Delta\sigma_i$  (рис. 1.4).

Ось абсцисс под кривой  $\sigma = f(c)$  разделить на 7–8 отрезков от  $c = 0$  до  $c = c_{исх}$  (рис. 3.4). Измерить величины отрезков  $\Delta\sigma_i$  на оси ординат, на которые делится ось  $\sigma$  в соответствии с каждым интервалом  $\Delta c_i$  на оси  $c$ . Вычислить среднеарифметическое значение  $c_{cp,i}$  в каждом интервале  $\Delta c_i$ . Величину адсорбции  $\Gamma$  рассчитать по уравнению (3.9) для каждой концентрации  $c_{cp,i}$ . Результаты расчетов представить в табл. 3.2.

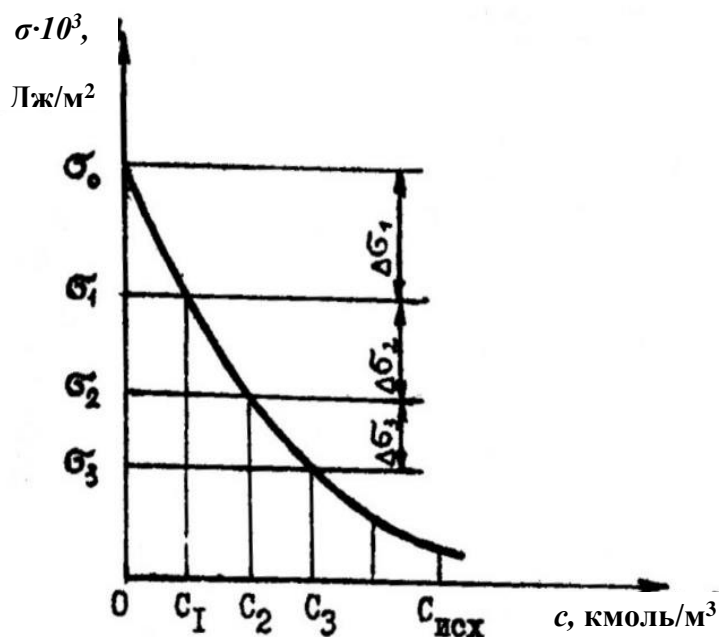


Рис. 3.4. Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-активного вещества

Таблица 3.2

Величина адсорбции  $\Gamma$  .....на поверхности  
(указать вещество)

его водного раствора при  $T = \dots\dots$  К и различных концентрациях  $c$

Номер раствора	$c_i$ , кмоль/м <sup>3</sup>	$c_{cp,i} = \frac{c_i + c_{i-1}}{2}$ , кмоль/м <sup>3</sup>	$\Delta c_i$ , кмоль/м <sup>3</sup>	$\Delta\sigma_i \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\Gamma_i \cdot 10^9$ , кмоль/м <sup>2</sup>	$\frac{c_{cp,i}}{\Gamma_i} \cdot 10^{-7}$ , м <sup>-1</sup>
1						

### 3.1.6.2. Графический метод

Зависимость  $\sigma = f(c)$  представляют в виде графика (рис. 3.5). При концентрации вещества в растворе  $c = c_F$  производная равна:  $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T = \operatorname{tg}\alpha = -\operatorname{tg}(180-\alpha)$ . Из чертежа на

рис. 3.5 можно определить:  $\operatorname{tg}(180-\alpha) = \frac{|DE|}{|EF|} = \frac{|DE|}{c_F}$ ,

где  $|DE|$  и  $|EF|$  – длины отрезков в соответствующих единицах измерения.

После подстановки значения  $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T$  в уравнение Гиббса (3.1) величину адсорбции  $\Gamma$  можно найти из выражения

$$\Gamma = \frac{|DE|}{RT}. \quad (3.10)$$

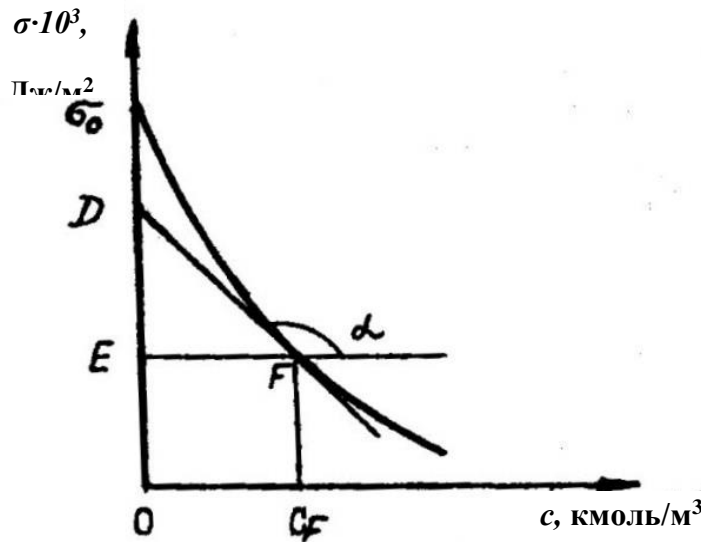


Рис. 3.5. Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-активного вещества

Подобным же образом по рис. 1.5 найти значение  $\Gamma = \frac{|DE|}{RT}$  для 7–8 промежуточных концентраций (по выбору) от  $c = 0$  до  $c = c_{\text{исх}}$ . Результаты расчетов представить в табл. 3.3.

Величина адсорбции  $\Gamma$  .....на поверхности  
(указать вещество)

его водного раствора при  $T = \dots\dots$ К и различных концентрациях  $c$

Номер раствора	$c_i$ , кмоль/м <sup>3</sup>	Отрезок $ DE  \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\Gamma_i \cdot 10^9$ , кмоль/м <sup>2</sup>	$\frac{c_i}{\Gamma_i} \cdot 10^{-7}$ , м <sup>-1</sup>
1				

Дальнейшую обработку результатов выполнить согласно п.п. 7 – 12.

7. По данным табл. 3.2 (или табл. 3.3 в зависимости от выбранного метода расчета) построить изотермы адсорбции в координатах:

для первого метода « $\Gamma_i - c_{sp,i}$ » и « $\frac{c_{sp,i}}{\Gamma_i} - c_{sp,i}$ »;

для второго метода « $\Gamma_i - c_i$ » и « $\frac{c_i}{\Gamma_i} - c_i$ ».

8. Пользуясь спрямленной изотермой адсорбции в координатах « $\frac{c}{\Gamma} - c$ », определить графически предельную величину адсорбции  $\Gamma_0$  как котангенс угла наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс.

9. Здесь же по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, рассчитать значение константы  $K$  в уравнении Лэнгмюра (3.3).

10. Записать уравнение Лэнгмюра с полученными в опыте константами  $\Gamma_\infty$  и  $K$ .

11. Рассчитать площадь  $S_0$ , приходящуюся на 1 молекулу адсорбированного вещества, и толщину  $\delta$  адсорбционного слоя (линейный размер молекулы) по уравнениям (3.5) и (3.6).

12. Сделать выводы по работе.

### 3.1.7. Контрольные вопросы

1. В чем особенности свойств поверхностного слоя вещества?
2. Что такое поверхностное натяжение, в каких единицах оно измеряется?
3. Что такое адсорбция?
4. Уравнение Гиббса и его анализ.
5. Поверхностно-активные вещества. Их применение.
6. Уравнение Лэнгмюра и его анализ. Линейная форма уравнения.
7. Переход от уравнения Гиббса к уравнению Лэнгмюра через соотношение Шишковского.
8. Расчет размеров молекул по данным адсорбционных измерений.
9. Экспериментальное определение величины поверхностного натяжения.
10. Как рассчитать изотерму адсорбции поверхностно-активного вещества, имея зависимость  $\sigma = f(c)$  в виде графика?

## 3.2. Лабораторная работа № 2 Адсорбция веществ из растворов на твердых адсорбентах

### 3.2.1. Цель работы

1. Изучить процесс адсорбции органической кислоты из водного раствора на активированном угле.
2. Построить изотерму адсорбции кислоты на угле и определить константы адсорбционного уравнения.
3. Записать соответствующее уравнение изотермы адсорбции с полученными константами.

### 3.2.2. Теоретическое обоснование

Адсорбция на твердом адсорбенте из растворов неэлектролитов относится к *молекулярной адсорбции* (адсорбтивом являются молекулы растворенного вещества). Главной особенностью этого вида адсорбции является наличие «конкуренции» между компонентами раствора – растворителем А и растворенным веществом В – за место на поверхности адсорбента. Это означает, что на поверхности адсорбента помимо растворенного вещества способны адсорбироваться молекулы растворителя. Очевидно, чем лучше адсорбируется растворитель, тем хуже протекает адсорбция растворенного вещества и наоборот.

Если растворитель А плохо смачивает твердую поверхность, то адсорбция растворенного вещества В из такого раствора, как правило, достигает значительных величин. Иначе говоря, адсорбция на твердом адсорбенте из растворов неэлектролитов зависит от природы адсорбента, а также растворителя А и растворенного вещества В. Следовательно, хороший адсорбент должен иметь сходство по своей природе с адсорбтивом (растворенным веществом В). Поэтому при молекулярной адсорбции на твердых адсорбентах действует *правило уравнивания полярностей Ребиндера*: вещество В может адсорбироваться на границе раздела фаз, если оно уравнивает полярности этих фаз.

Согласно этому правилу, из растворов с полярным растворителем растворенные вещества адсорбируются на неполярных адсорбентах, и наоборот, для адсорбции растворенных веществ из растворов с неполярным растворителем применяют полярные адсорбенты.

Как известно, полярность можно характеризовать диэлектрической постоянной  $\epsilon$ . Поэтому на границе раздела вода ( $\epsilon = 78,3$ ) – уголь ( $\epsilon \approx 1$ ) хорошо адсорбируется уксусная кислота ( $\epsilon \approx 6$ ), бутиловый спирт ( $\epsilon \approx 18$ ), анилин ( $\epsilon \approx 7$ ) и ряд других органических веществ. Вместе с тем, силикагель, алюмогель для адсорбции органических веществ из водных растворов мало пригодны, т. к. они обладают высокой полярностью и хорошо смачиваются водой. Однако для адсорбции их растворов с малополярными растворителями типа жидких углеводов они применяются довольно успешно.

Молекулярная адсорбция растворенных веществ на твердой поверхности является физической. Для нее характерна обратимость, что означает усиление процесса десорбции при разбавлении раствора, из которого происходила адсорбция растворенного вещества В на твердом адсорбенте.

Количественно адсорбция на твердом адсорбенте может описываться всеми рассмотренными ранее уравнениями. Однако на практике уравнение Гиббса (3.1) обычно не применяется, т. к. поверхностное натяжение твердого тела, а следовательно, и поверхностная активность растворенного вещества на опыте трудно определимы из-за отсутствия неразрушающих методов измерения поверхностного натяжения твердого тела.

Физическая адсорбция на твердом адсорбенте при постоянной температуре описывается уравнением Лэнгмюра (3.5), которое в ряде случаев представляют в линейной форме

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot c + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}}. \quad (3.11)$$

Это уравнение в координатах « $\frac{c}{\Gamma} - c$ » изображается прямой с угловым коэффициентом  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$  (рис. 3,6, а). На оси ординат прямая отсекает отрезок, численно равный  $\frac{1}{K\Gamma_{\infty}}$ .

Другим важным уравнением, описывающим адсорбцию на твердом адсорбенте при средних концентрациях адсорбтива, является эмпирическое уравнение Фрейндлиха (3.12), которое путем логарифмирования приводят к линейной форме

$$\lg \Gamma = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg c. \quad (3.12)$$

В координатах « $\lg \Gamma - \lg c$ » это уравнение характеризуется прямой (рис. 3.6, б), тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен  $\frac{1}{n}$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует значению  $\lg \beta$ .

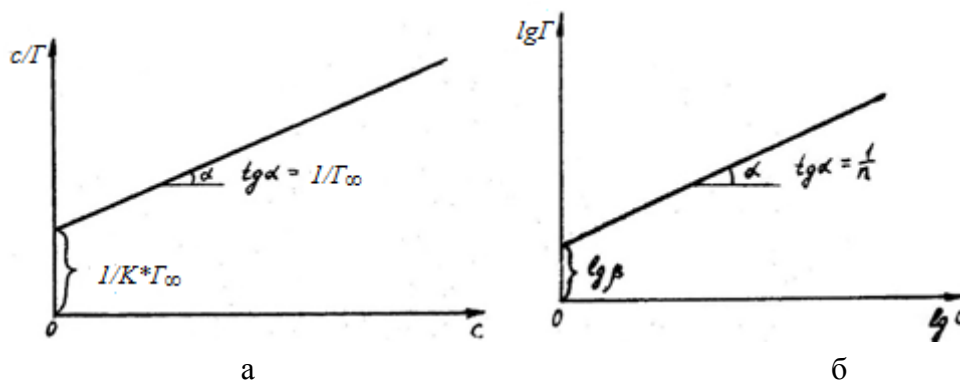


Рис. 3.6. Графическое изображение изотерм адсорбции в линейной форме: а – изотерма Лэнгмюра в координатах « $\frac{c}{\Gamma} - c$ »; б – изотерма по уравнению Фрейндлиха в координатах « $\lg \Gamma - \lg c$ »

В работе изучается адсорбция органической кислоты из водного раствора на твердом адсорбенте – активированном угле при постоянной температуре. Величины адсорбции определяют опытным путем по изменению концентрации раствора соответствующей кислоты после установления в системе адсорбционного равновесия. Экспериментально найденные значения адсорбции могут соответствовать или уравнению Лэнгмюра (3.11), или уравнению Фрейндлиха (3.12) в линейном виде. Установив, какому из уравнений соответствуют опытные данные, находят постоянные выбранного уравнения и записывают его в окончательном виде.

### 3.2.3. Техника безопасности

1. При приготовлении растворов отмерять их объемы пипеткой, засасывая в нее жидкость НЕ РТОМ, а с помощью резиновой груши.
2. Плотно закрывать корковыми или резиновыми пробками колбы с растворами перед их встряхиванием.

### 3.2.4. Порядок выполнения работы

Из исходного раствора органической кислоты посредством разбавления водой готовят шесть рабочих растворов. Растворы готовят в соответствующих пронумерованных плоскодонных колбочках. Разбавление осуществляют по указанию преподавателя. Готовить не менее 6 растворов, объем каждого из приготовленных рабочих растворов должен быть не менее 30 мл.

4.2. Из каждой колбы отбирают в бутылочку с соответствующим номером по 15 мл рабочего раствора и вводят приготовленные навески активированного угля. Бутылочки закрывают пробками и встряхивают в течение 10 – 15 минут, а затем оставляют стоять в течение 30 минут для наступления адсорбционного равновесия.

4.3. Пока в бутылочках устанавливается равновесие, определяют концентрацию органической кислоты в рабочих растворах до адсорбции (колбы 1 – 6). Для этого из колбы 1 отбирают 2 мл раствора в колбу для титрования, приливают в нее 5 – 10 мл воды и добавляют 2 – 3 капли фенол-фталеина. Содержимое колбы титруют раствором щелочи КОН известной концентрации до появления отчетливой розовой окраски. Титрование повторяют не менее 3 раз, и среднее значение объема раствора щелочи, пошедшего на титрование, используют в дальнейших расчетах. Результаты титрования сводят в табл. 1. Концентрацию кислоты находят по уравнению

$$c_k = \frac{c_{щ} \cdot V_{щ}}{V_k}, \quad (3.13)$$

где  $c_k$  – концентрация кислоты, моль/л;

$V_k$  – объем раствора кислоты, взятый для титрования, л;

$c_{щ}, V_{щ}$  – концентрация и объем раствора щелочи, пошедшего на титрование, соответственно моль/л и л.

Аналогично устанавливают концентрацию кислоты до адсорбции в колбах 2 – 6 и вносят полученные результаты в табл. 6.4.

4.4. Растворы в бутылочках 1 – 6 после установления адсорбционного равновесия фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата (5 – 10 мл). Фильтруют одновременно все растворы в соответственно пронумерованные колбочки или пробирки (1а – 6а). Титрованием определяют концентрацию кислоты после адсорбции (в колбах 1а – 6а) и вносят полученные результаты в табл. 3.4. Методика титрования описана в п. 4.3.

### 3.2.5. Обработка результатов

5.1. Результаты титрования вносят в таблицу 3.4.

5.2. Полученные значения концентраций из табл. 3.4. переносят в табл. 3.5. и рассчитывают данные для построения изотерм адсорбции согласно табл. 3.5. Для каждого рабочего раствора (1 – 6) в графе начальной концентрации ( $c_i^0$ ) записывают

соответственно концентрации до адсорбции из табл. 3.4, а в графе равновесной концентрации ( $c_i$ ) – соответствующие концентрации после адсорбции из табл. 3.4.

Таблица 3.4

Результаты титрования растворов ..... кислоты щелочью  
до и после адсорбции

Номер раствора	Объем щелочи, пошедший на титрование $V$ , мл				Концентрация кислоты $c_k$ , моль/л
	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_{cp}$	
до адсорбции					
1					
·					
·					
6					
после адсорбции					
1а					
·					
·					
6а					

Таблица 3.5.

Данные для построения изотерм адсорбции  
( $t = \dots \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $V_k = 0,015 \text{ л}$ ;  $m_{\text{угля}} = \dots \text{ г}$ )

Номер раствора	Начальная концентрация $c_i^0$ , моль/л	Равновесная концентрация $c_i$ , моль/л	Величина адсорбции $\Gamma_i = \frac{(c_i^0 - c_i) \cdot V_k}{m_{\text{угля}}}$ , моль/г	$\lg c_i$	$\lg \Gamma_i$	$\frac{c_i}{\Gamma_i}$ , г/л
1						
·						
·						
6						

5.3. По данным табл. 3.5. строят график зависимости  $\frac{c}{\Gamma} = f(c)$ .

Если опытные точки лежат на прямой (в пределах ошибки эксперимента), то процесс описывается уравнением Лэнгмюра (рис. 3.6, а). По полученному графику определяют постоянные  $\Gamma_\infty$  и  $K$ , которые позволяют записать уравнение Лэнгмюра (3.11) для адсорбции из раствора исследуемой органической кислоты на твердом адсорбенте – угле.

Если же точки не лежат на прямой, то строят график зависимости  $lg\Gamma = f(lgc)$ , по которому определяют постоянные  $\beta$  и  $n$  в уравнении Фрейндлиха (3.12). Значения констант позволяют записать уравнение Фрейндлиха для адсорбции из раствора органической кислоты на твердом адсорбенте – угле.

5.4. Выводы по работе.

### **3.2.6. Контрольные вопросы**

6.1. В чем особенность состояния вещества на границе раздела фаз? Что такое поверхностное натяжение?

6.2. Раскрыть содержание понятий сорбция, адсорбция, десорбция.

6.3. Какова природа адсорбционных сил? Отличие физической адсорбции от химической.

6.4. Чем определяется адсорбция из раствора на твердом адсорбенте?

6.5. Смысл правила уравнивания полярностей Ребиндера.

6.6. Проанализировать адсорбционные уравнения Гиббса, Лэнгмюра, Фрейндлиха.

6.7. Почему адсорбционное уравнение Гиббса не используют при расчете величин адсорбции на твердой поверхности?

## **3.3. Лабораторная работа № 3 Ионообменная адсорбция**

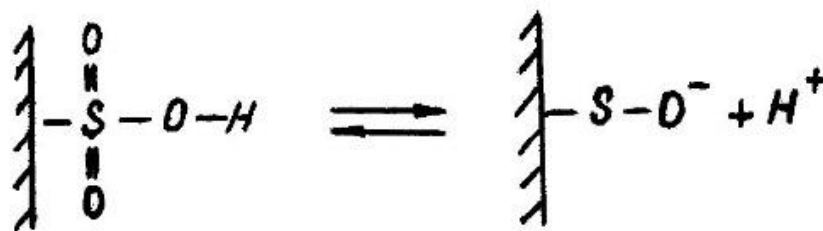
### **3.3.1. Цель работы**

1. Изучение ионообменной адсорбции на синтетическом катионите КУ – 2 в динамических условиях.
2. Построение выходной кривой ионного обмена.
3. Определение динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной обменной емкости (ПОЕ) катионита.

### **3.3.2. Теоретическое обоснование**

*Обменная адсорбция* представляет собой явление замещения на адсорбенте вещества другим, находящимся во внешней среде. Ионный обмен (ионообменная адсорбция) заключается в поглощении твердым адсорбентом ионов из раствора электролита с выделением в него эквивалентного количества других ионов того же знака. Твердые вещества, обладающие способностью к ионному обмену, называются ионитами (ионообменными сорбентами). К ним относятся многие природные и искусственные материалы: торфы, глины, многие минералы, целлюлоза, сульфоуголь, активированный уголь, синтетические смолы. Иониты, способные к обмену катионами, называются *катионитами*, а обменивающие анионы – *анионитами*.

Для большинства ионитов обмен ионов – поверхностное явление, связанное с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Например, каменный уголь, обработанный концентрированной серной кислотой (сульфоуголь) имеет на поверхности функциональные группы –  $\text{SO}_3\text{H}$  (сульфогруппы), способные диссоциировать в контакте угля с водой по следующей схеме



Анион остается химически связанным с поверхностью угля, а катион  $\text{H}^+$  переходит в воду. Отрицательный заряд поверхности притягивает катионы водорода и не дает им возможности свободно перемещаться в воде, возникает двойной электрический слой (ДЭС) – разделение зарядов между твердой и жидкой фазами.

Если сульфоуголь перевести в контакт с водным раствором какой-либо соли, то катионы металла будут частично заменять ионы водорода в ДЭС. Устанавливается ионообменное равновесие. Часть катионов водорода переходит в раствор, подкисляя его, а эквивалентное количество катионов металла удерживается в ДЭС (рис. 3.7).

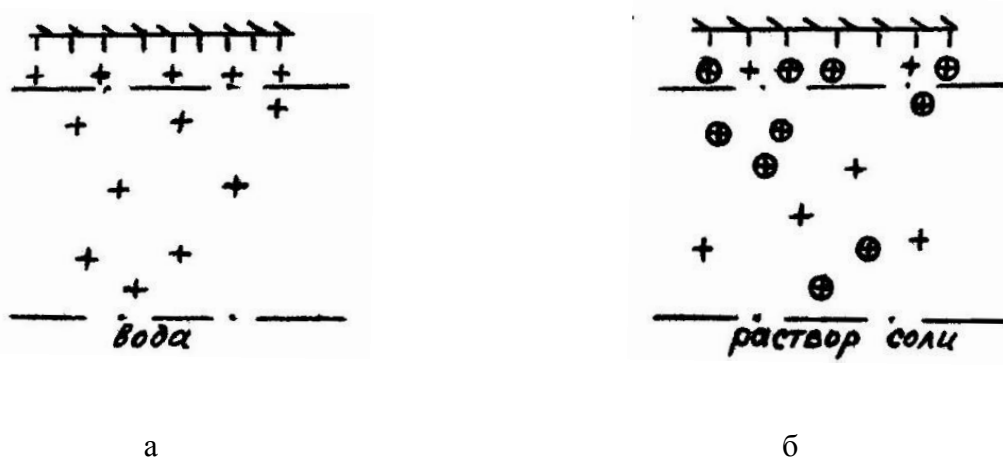


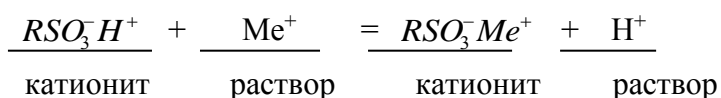
Рис. 3.7. ДЭС у поверхности сульфоугля:

а – в контакте с водой; б – в контакте с раствором соли;

«+» - ионы  $\text{H}^+$ ;  $\oplus$  - ионы металла

Аналогично происходит ионный обмен на других катионитах, например синтетической смоле КУ – 2. Отличие КУ – 2 от сульфоугля заключается лишь в том, что функциональные группы (сульфогруппы) у него находятся не только на поверхности, но и в массе зерна. Двойной электрический слой окружает как бы каждую молекулу набухшего полимера. Катионит КУ – 2, как и сульфоуголь, относится к классу сильноокислых катионообменных смол. Известны также слабокислотные катиониты, сильноосновные и слабоосновные аниониты и амфотерные иониты. Это деление ионитов основано на различии функциональных групп, определяющих ионообменные свойства сорбента.

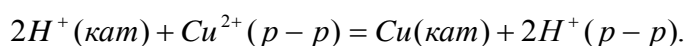
Независимо от механизма процесса ионный обмен можно представить схематично уравнением реакции двойного обмена. Например, для обмена ионов  $\text{H}^+$  катионита на катионы  $\text{Me}^+$ :



Эта реакция гетерогенная, роль аниона в ней выполняет все зерно катионита. Положение равновесия определяется природой обменивающихся ионов и условиями процесса.

Например, если ионы водорода удалять из сферы реакции, то равновесие можно сместить вправо, т.е. достичь практически полного обмена ионов водорода на катионы металла. На этом и основан динамический метод применения ионита, при котором раствор, содержащий обменный ион, пропускается через колонку, заполненную ионитом (ионный фильтр). Таким путем можно избавиться от нежелательных ионов и сконцентрировать ионы ценных металлов. Ионный обмен широко применяется в технике, химической технологии, аналитической химии.

В данной работе изучается обмен ионов водорода на ионы меди (II) на катионе КУ – 2. Раствор  $\text{CuSO}_4$  пропускается через колонку с катионитом, находящимся в форме  $\text{H}^+$ , т.е. имеющим в ДЭС катионы водорода. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , вступая в обмен, задерживаются на катионите, а ионы водорода выходят в раствор (фильтрат, элюат). Процесс может быть представлен схемой:



Обмен идет практически до полного вытеснения катионов водорода ДЭС ионами меди. Если ионы меди, поступающие с раствором  $\text{CuSO}_4$ , полностью задерживаются колонкой, то из нее вытекает эквивалентный раствор серной кислоты. В растворе, вытекающем из колонки, ионы меди не будут обнаруживаться вплоть до некоторого момента, когда нижняя граница зоны обмена не достигнет края колонки. Далее ионы меди появляются в фильтрате в возрастающей концентрации, и при полном насыщении катионита ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , концентрация меди в фильтрате будет равна концентрации раствора на входе в колонку.

Зависимость концентрации ионов меди в фильтрате от времени (или от суммарного объема фильтрата) называется *выходной кривой ионов меди за слоем катионита* (рис.3.8).

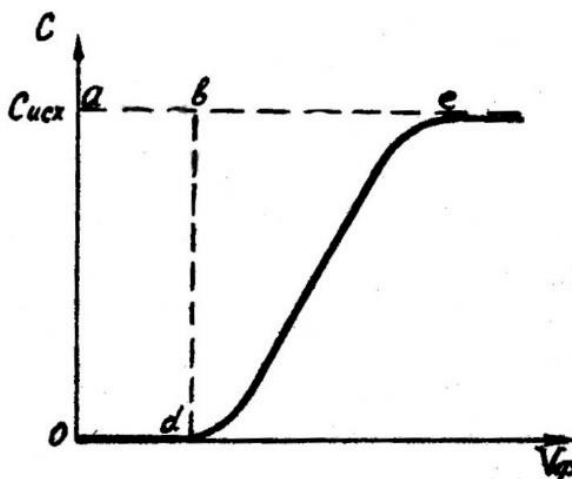


Рис. 3.8. Выходная кривая ионов меди за катионитом:

$C$  – концентрация меди в фильтрате;

$V_\phi$  – суммарный объем фильтрата,  
пропущенного через катионит

Площадь *abedo* на рис. 3.8. численно равна количеству эквивалентов меди, поглощенных катионитом при его полном насыщении медью. Она характеризует *полную обменную емкость* катионита (ПОЕ) и является характеристикой ионообменной смолы. Площадь *abdo* представляет количество эквивалентов меди, поглощенных колонкой к моменту проскока, т.е. к моменту появления ионов меди в фильтрате, и называется

динамической обменной емкостью колонки (ДОЕ), зависящей от природы иона и иона  $Me^+$ , конструкции колонки и скорости фильтрации.

Знание величины динамической емкости ионообменной колонки имеет большое практическое значение. Так, в аналитической химии рекомендуется, чтобы количество удерживаемого колонкой вещества в анализируемой пробе не превышало 25 – 40 % от динамической емкости колонки.

Удобно привести величину обменной емкости катионита к единице его массы или объема. Таким образом, полной обменной емкостью ионита называется максимальное количество эквивалентов ионов, обмениваемых в единице массы или объема ионита.

Динамической емкостью колонки (ионообменника) называют количество эквивалентов ионов, обмениваемых колонкой до начала проскока обменного иона за слоем ионита, в расчете на единицу массы или объема ионита.

После насыщения катионита ионами меди во внешней обкладке его ДЭС находятся лишь ионы  $Cu^{2+}$ . Если через такую колонку пропускать раствор кислоты, то будет протекать процесс обратного замещения ионов меди на ионы водорода (регенерация ионита). В результате регенерации катионит можно вернуть в исходное состояние ( $H^+$  - форму), вытеснив в фильтрат ранее поглощенные ионы меди. Количество ионов  $Cu^{2+}$ , вытесненных при регенерации, должно быть равно количеству тех же ионов, поглощенных в прямом процессе. Если концентрация кислоты при регенерации будет значительно выше концентрации раствора соли в прямом процессе, то поглощенные ионы металла вытеснятся в меньший объем раствора, чем тот, из которого они были поглощены. Так осуществляется концентрирование ионов ценных металлов.

### 3.2. Описание установки для определения обменной емкости катионита

Схема экспериментальной установки для изучения ионообменной адсорбции на катионите КУ – 2 представлена на рис. 3.9.

В стеклянную колонку 1 с катионитом 3 и пористой перегородкой 4 при закрытом кране 5 заливают требуемый раствор. Открывают кран 5, регулируя скорость вытекания фильтрата не более 1 – 2 капель в секунду. В приемник фильтрата 6 отбирают необходимую порцию фильтрата и закрывают кран 5.

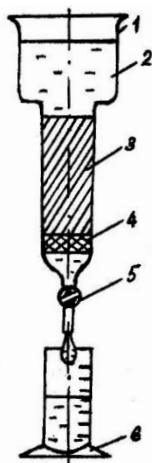


Рис. 3.9. Схема установки для определения обменной емкости катионита:

- 1 – стеклянная колонка; 2 – рабочий раствор;
- 3 – катионит КУ – 2; 4 – пористая перегородка;
- 5 – кран колонки; 6 – приемник фильтрата

### **3.3. Техника безопасности**

1. При работе следует осторожно обращаться с пробами, содержащими кислоту и аммиак во избежание ожогов.
2. При титровании необходимо аккуратно отбирать пробы пипеткой, не допуская попадания реактива в полость рта.
3. Запрещается отбирать пипеткой пробы раствора аммиака. Дозировка этого раствора должна выполняться бюреткой для титрования.

### **3.4. Порядок выполнения работы**

#### **3.5. Определение адсорбционной емкости колонки**

При выполнении всех видов работ с ионообменной колонкой не допускать опускания верхнего уровня жидкости в колонке ниже уровня засыпки ионита, т.е. НЕ ДОПУСКАТЬ ПОПАДАНИЯ ВОЗДУХА В СЛОЙ ИОНИТА.

3.5.1. Перед началом работы промыть колонку с катионитом 10 – 15 мл раствора сильной кислоты (р-р  $H_2SO_4$ , 2Н), а затем – 15 – 20 мл дистиллированной воды и закрыть сливной кран, а фильтрат отбросить.

3.5.2. Поместить под колонку одну пробирку из комплекта пробирок с делениями, или мерный цилиндр емкостью 15 – 20 мл.

3.5.3. Залить в колонку рабочий раствор  $CuSO_4$ , открыть краник 5 и отрегулировать скорость вытекания фильтрата ( $\approx 1 - 2$  капли в секунду).

3.5.4. После отбора порции (10 мл) фильтрата сменить приемник фильтрата (мерный цилиндр или пробирку), а в полученном фильтрате определить концентрацию ионов меди визуально-калориметрическим методом (см. п. 5.2).

3.5.5. Выполнить анализ меди в каждой из последующих 15 – 20 порциях фильтрата (по 10 мл каждой) до полного насыщения колонки ионами меди. О насыщении свидетельствует совпадение концентрации ионов меди в исходном растворе и трех последних порциях фильтрата.

3.5.6. После завершения опыта довести уровень раствора до верхнего слоя катионита, промыть колонку 20 мл дистиллированной воды и закрыть краник колонки.

#### **3.6. Определение концентрации меди (II) в растворе визуально-калориметрическим методом**

Для определения концентрации меди используется метод стандартных серий, заключающийся в сопоставлении окраски анализируемого раствора с эталонными растворами. В качестве окрашенного соединения с ионами меди используется медно-аммиачный комплекс синего цвета.

##### **3.6.1. Приготовление стандартной серии**

В 10 пробирок одинакового диаметра заливают от 0,2 до 2 мл стандартного раствора, содержащего  $0,1$  кмоль-экв/ $m^3$  меди, добавляют одинаковое количество (10 мл) раствора аммиака (1Н) и доводят объем до 12 мл добавлением дистиллированной воды.

##### **3.6.2. Определение концентрации меди в растворе**

В одну из пробирок, одинаковых с пробирками из стандартной серии, приливают пипеткой 2 мл анализируемого фильтрата и добавляют 10 мл раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1Н).

Сравнивая интенсивность окрашивания анализируемого раствора со стандартной серией, определяют концентрацию меди в растворе.

### 3.7. Регенерация катионита

3.7.1. После промывки колонки дистиллированной водой поставить под нее пустую мерную колбу на 100 мл, залить в колонку раствор сильной кислоты (2Н) и установить скорость фильтрации до 2 капель в секунду. Регенерацию катионита выполняют до полного исчезновения ионов меди в вытекающем из колонки фильтрате (элюате). В этом убеждаются по отрицательной качественной реакции на ионы меди (II): в стеклянную пробирку с 0,5 – 1,5 мл раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1Н) приливают 1 – 3 капли фильтрата. Если раствор не окрашивается в синий цвет, регенерацию катионита прекращают.

3.7.2. К раствору, вытекшему из колонки в ходе ее регенерации, доливают дистиллированную воду до метки 100 мл, перемешивают содержимое колбы и определяют концентрацию ионов меди (II) визуальном-калориметрическим методом (см. п. 5.2).

## 4. Обработка результатов

4.2. Экспериментальные данные заносят в табл. 3.6.

4.3. Определяют концентрацию меди (II) в каждой порции фильтрата.

4.4. Определяют количество меди  $q_i$  (ммоль-экв), поглощенной катионитом, для каждой порции фильтрата.

4.5. По данным табл. 3.6 строят график зависимости  $c_i = f(V_\phi)$ , т.е. выходную кривую ионного обмена (рис. 3.8). По этой кривой определяют графическим методом количество поглощенной меди к моменту проскока ионов на выходе из колонки, а также общее количество поглощенной катионитом меди, что условно можно обозначить соответственно как  $\text{ДОЕ}'$  и  $\text{ПОЕ}'$  (т.к. найденные количества поглощенной меди не рассчитаны на единицу массы катионита)

$$\text{ДОЕ}' = S_{abdo};$$

$$\text{ПОЕ}' = S_{abedo}.$$

Таблица 3.6.

Изменение концентрации ионов меди (II) за слоем катионита КУ – 2 в процессе ионного обмена

$$(c_{0, \text{CuSO}_4} = c_{0, \text{Cu}^{2+}} = 0,2 \text{ кмоль-экв/м}^3)$$

Номер порции фильтрата	1	2	3	...	19	20
Объем фильтрата $V_i \cdot 10^6, \text{ м}^3$						
Концентрация $\text{Cu}^{2+}$ в порции $c_i, \text{ кмоль-экв/м}^3$						
Объем фильтрата от начала опыта $V_\phi \cdot 10^6, \text{ м}^3$						
Количество поглощенной меди $q_i = (c_0 - c_i) \cdot V_i, \text{ ммоль-экв}$						

4.6. На основании данных последней строки табл. 1 определяют расчетные величины  $ДОЕ'_{расч}$  и  $ПОЕ'_{расч}$  и сравнивают их со значениями, найденными графическим методом

$$ДОЕ'_{расч} = \sum q_i \text{ до проскока};$$

$$ПОЕ'_{расч} = \sum q_i \cdot$$

4.7. Определяют окончательные значения динамической обменной емкости ( $ДОЕ$ ) и полной обменной емкости ( $ПОЕ$ ) в расчете на единицу массы (на 1 г) сухого катионита

$$ДОЕ = \frac{ДОЕ'}{m},$$

$$ПОЕ = \frac{ПОЕ'}{m},$$

где  $m$  – масса катионита, г.

4.8. Для раствора, вытекшего из колонки в ходе регенерации катионита, определяют общее количество регенерированной меди по значению концентрации ионов меди в фильтрате

$$q_{рег} = c_{рег} \cdot V_{рег}, \text{ моль-ЭКВ.}$$

4.9. Сравнить величины общего количества поглощенной меди ( $ПОЕ'$ ) и регенерированной ( $q_{рег}$ ) и указать возможные причины их расхождения.

4.10. Сделать выводы по работе.

## 5. Контрольные вопросы

1. Что такое ионный обмен?
2. Понятие об ионитах. Катиониты и аниониты.
3. Механизм ионного обмена.
4. В чем сущность динамического метода исследования и применения ионитов?
5. Представить ионный обмен на катионите КУ – 2 в виде уравнения обменной химической реакции.
6. Что такое регенерация ионита?
7. Выходная кривая и ее использование для изучения ионообменного процесса.
8. Как осуществляется концентрирование ионов ценных металлов на ионитах?

## 4. ДОМАШНЕЕ РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

### 4.1. Формулировка задания

Установить, каким из адсорбционных уравнений - Фрейндлиха или Лэнгмюра, описывается процесс адсорбции некоторой кислоты. Известно, что при адсорбции из 200 мл водного раствора этой кислоты на 4г активированного угля концентрация кислоты уменьшается, в зависимости от исходной концентрации ( $C_i^0$ , колонка 3-6, табл.2.), до значений  $C_i$  (колонки 7-10, табл.2.). Найти константы в установленном Вами уравнении адсорбции, а также равновесную концентрацию раствора ( $C_5$ ) при той же температуре, если исходная концентрация кислоты была  $C_i^0 = \dots$  моль/дм<sup>3</sup> (колонка 11 табл.2.), а масса адсорбента 4г.

Таблица 4.1.

## Исходные данные для исследования

Номер варианта	Номер задания	Исходная концентрация $C^0$ , моль/дм <sup>3</sup>				Концентрация после адсорбции $C_i$ , моль/дм <sup>3</sup>				$C^0_5$ моль/дм <sup>3</sup>
		$C^0_1$	$C^0_2$	$C^0_3$	$C^0_4$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ВАРИАНТ 1	1	0,10	0,20	0,30	0,40	0,074	0,157	0,244	0,335	0,05
	2	0,10	0,20	0,30	0,40	0,075	0,161	0,247	0,340	0,05
	3	0,05	0,15	0,25	0,35	0,036	0,114	0,201	0,290	0,42
	4	0,05	0,15	0,25	0,35	0,034	0,118	0,202	0,294	0,40
	5	0,06	0,16	0,26	0,38	0,042	0,126	0,214	0,321	0,44
	6	0,06	0,16	0,26	0,38	0,043	0,123	0,209	0,317	0,45
	7	0,12	0,19	0,29	0,44	0,090	0,150	0,236	0,372	0,52
	8	0,12	0,19	0,29	0,44	0,092	0,152	0,240	0,375	0,07
	9	0,08	0,13	0,27	0,52	0,058	0,098	0,218	0,447	0,56
	10	0,17	0,31	0,47	0,57	0,135	0,258	0,402	0,492	0,06
	11	0,17	0,31	0,47	0,57	0,131	0,254	0,400	0,494	0,07
	12	0,18	0,26	0,36	0,60	0,140	0,209	0,298	0,524	0,06
	13	0,19	0,28	0,39	0,55	0,150	0,226	0,325	0,475	0,08
	14	0,18	0,26	0,36	0,60	0,143	0,212	0,302	0,520	0,07
	15	0,19	0,28	0,34	0,55	0,152	0,231	0,330	0,475	0,09
	16	0,07	0,17	0,31	0,65	0,054	0,135	0,258	0,567	0,60
	17	0,07	0,17	0,31	0,65	0,051	0,131	0,254	0,566	0,04
	18	0,04	0,14	0,24	0,48	0,026	0,109	0,196	0,411	0,54
	19	0,04	0,14	0,24	0,48	0,028	0,106	0,193	0,409	0,55
	20	0,03	0,12	0,22	0,32	0,017	0,092	0,178	0,266	0,58
	21	0,09	0,21	0,33	0,49	0,070	0,170	0,276	0,420	0,62
	22	0,03	0,12	0,22	0,32	0,021	0,090	0,175	0,263	0,40
	23	0,16	0,36	0,51	0,66	0,126	0,320	0,438	0,573	0,04
	24	0,09	0,21	0,33	0,49	0,066	0,166	0,271	0,418	0,57
	25	0,07	0,26	0,39	0,57	0,054	0,212	0,330	0,492	0,65
	26	0,16	0,36	0,51	0,66	0,123	0,295	0,438	0,580	0,25

Номер варианта	Номер задания	Исходная концентрация $C^0$ , моль/дм <sup>3</sup>				Концентрация после адсорбции $C_i$ , моль/дм <sup>3</sup>				$C^{05}$ моль/дм <sup>3</sup>
		$C^0_1$	$C^0_2$	$C^0_3$	$C^0_4$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ВАРИАНТ 2	1	0,20	0,30	0,40	0,40	0,075	0,164	0,255	0,350	0,06
	2	0,05	0,15	0,25	0,46	0,035	0,118	0,208	0,407	0,56
	3	0,10	0,20	0,30	0,40	0,076	0,167	0,259	0,353	0,05
	4	0,15	0,26	0,38	0,51	0,118	0,218	0,331	0,456	0,09
	5	0,16	0,26	0,36	0,46	0,130	0,222	0,315	0,410	0,09
	6	0,18	0,28	0,38	0,48	0,148	0,240	0,334	0,429	0,10
	7	0,09	0,24	0,33	0,48	0,067	0,199	0,283	0,427	0,53
	8	0,12	0,22	0,32	0,42	0,094	0,185	0,277	0,372	0,53
	9	0,18	0,26	0,46	0,56	0,118	0,222	0,410	0,504	0,61
	10	0,12	0,31	0,43	0,54	0,092	0,264	0,379	0,485	0,07
	11	0,13	0,34	0,46	0,56	0,100	0,293	0,407	0,504	0,04
	12	0,14	0,35	0,49	0,60	0,109	0,302	0,436	0,543	0,06
	13	0,21	0,31	0,41	0,61	0,176	0,268	0,362	0,456	0,03
	14	0,17	0,27	0,37	0,57	0,136	0,227	0,321	0,514	0,66
	15	0,18	0,28	0,39	0,62	0,145	0,236	0,340	0,569	0,70
	16	0,11	0,27	0,39	0,52	0,085	0,231	0,343	0,466	0,7
	17	0,17	0,24	0,34	0,49	0,139	0,203	0,296	0,437	0,65
	18	0,03	0,13	0,23	0,37	0,020	0,101	0,190	0,321	0,45
	19	0,06	0,16	0,29	0,52	0,043	0,127	0,245	0,465	0,63
	20	0,07	0,21	0,33	0,48	0,051	0,172	0,283	0,379	0,58
	21	0,13	0,23	0,37	0,62	0,103	0,194	0,324	0,561	0,11
	22	0,08	0,19	0,28	0,42	0,059	0,155	0,236	0,369	0,48
	23	0,11	0,24	0,42	0,64	0,084	0,199	0,369	0,582	0,69
	24	0,13	0,19	0,36	0,64	0,103	0,157	0,315	0,580	0,04
	25	0,10	0,27	0,48	0,70	0,076	0,231	0,429	0,644	0,06

Номер варианта	Номер задания	Исходная концентрация $C^0$ , моль/дм <sup>3</sup>				Концентрация после адсорб- ции $C_i$ , моль/дм <sup>3</sup>				$C^0_5$ моль/дм <sup>3</sup>
		$C^0_1$	$C^0_2$	$C^0_3$	$C^0_4$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ВАРИАНТ 3	1	0,05	0,15	0,25	0,41	0,047	0,140	0,191	0,318	0,50
	2	0,10	0,20	0,27	0,40	0,075	0,152	0,210	0,306	0,45
	3	0,12	0,24	0,36	0,48	0,090	0,184	0,227	0,373	0,56
	4	0,05	0,15	0,25	0,40	0,030	0,113	0,207	0,351	0,60
	5	0,11	0,22	0,33	0,44	0,083	0,169	0,254	0,342	0,05
	6	0,13	0,26	0,39	0,52	0,099	0,200	0,302	0,402	0,08
	7	0,10	0,20	0,27	0,42	0,070	0,159	0,226	0,369	0,06
	8	0,12	0,22	0,32	0,45	0,087	0,178	0,274	0,400	0,52
	9	0,14	0,28	0,32	0,50	0,104	0,215	0,240	0,388	0,10
	10	0,11	0,23	0,31	0,51	0,078	0,187	0,264	0,459	0,03
	11	0,13	0,24	0,29	0,55	0,096	0,197	0,245	0,498	0,05
	12	0,14	0,27	0,37	0,57	0,105	0,226	0,322	0,518	0,08
	13	0,07	0,21	0,35	0,49	0,052	0,161	0,270	0,375	0,60
	14	0,07	0,21	0,33	0,47	0,045	0,169	0,283	0,419	0,56
	15	0,06	0,16	0,26	0,36	0,044	0,122	0,200	0,277	0,40
	16	0,06	0,16	0,26	0,36	0,037	0,122	0,216	0,312	0,45
	17	0,03	0,18	0,32	0,50	0,016	0,141	0,274	0,449	0,66
	18	0,04	0,18	0,33	0,52	0,030	0,137	0,254	0,402	0,66
	19	0,19	0,38	0,57	0,70	0,145	0,294	0,444	0,548	0,06
	20	0,19	0,31	0,46	0,60	0,150	0,264	0,410	0,547	0,11
	21	0,04	0,20	0,36	0,62	0,026	0,159	0,312	0,567	0,70
	22	0,15	0,32	0,49	0,66	0,113	0,274	0,439	0,607	0,10
	23	0,04	0,21	0,38	0,55	0,030	0,161	0,294	0,429	0,70
	24	0,08	0,18	0,28	0,48	0,053	0,141	0,235	0,429	0,68
	25	0,08	0,18	0,28	0,48	0,056	0,137	0,215	0,373	0,62

Номер варианта	Номер задания	Исходная концентрация $C^0$ , моль/дм <sup>3</sup>				Концентрация после адсорб- ции $C_i$ , моль/дм <sup>3</sup>				$C^0_5$ моль/дм <sup>3</sup>
		$C^0_1$	$C^0_2$	$C^0_3$	$C^0_4$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ВАРИАНТ 4	1	0,10	0,20	0,30	0,40	0,070	0,152	0,238	0,326	0,05
	2	0,05	0,15	0,25	0,46	0,014	0,106	0,204	0,412	0,52
	3	0,16	0,26	0,36	0,46	0,119	0,204	0,289	0,379	0,60
	4	0,10	0,20	0,30	0,40	0,066	0,158	0,253	0,352	0,56
	5	0,15	0,26	0,38	0,51	0,106	0,214	0,333	0,462	0,60
	6	0,18	0,28	0,38	0,48	0,135	0,221	0,307	0,395	0,52
	7	0,09	0,24	0,46	0,56	0,060	0,186	0,379	0,466	0,66
	8	0,09	0,24	0,33	0,48	0,050	0,194	0,283	0,432	0,70
	9	0,12	0,31	0,43	0,541	0,077	0,263	0,382	0,492	0,64
	10	0,13	0,34	0,46	0,56	0,087	0,293	0,412	0,512	0,08
	11	0,21	0,31	0,41	0,51	0,161	0,247	0,334	0,421	0,08
	12	0,14	0,35	0,49	0,60	0,096	0,308	0,442	0,552	0,06
	13	0,17	0,27	0,37	0,57	0,125	0,223	0,325	0,522	0,10
	14	0,17	0,24	0,34	0,49	0,127	0,186	0,272	0,400	0,06
	15	0,18	0,23	0,37	0,62	0,094	0,218	0,298	0,524	0,04
	16	0,07	0,19	0,36	0,64	0,048	0,144	0,289	0,537	0,72
	17	0,18	0,28	0,39	0,62	0,135	0,233	0,343	0,572	0,12
	18	0,10	0,27	0,48	0,61	0,070	0,212	0,395	0,510	0,74
	19	0,08	0,13	0,23	0,37	0,010	0,087	0,184	0,325	0,55
	20	0,06	0,16	0,29	0,52	0,023	0,116	0,242	0,472	0,67
	21	0,06	0,16	0,29	0,43	0,039	0,119	0,230	0,351	0,55
	22	0,08	0,17	0,30	0,53	0,051	0,127	0,238	0,440	0,62
	23	0,07	0,21	0,33	0,48	0,032	0,167	0,283	0,432	0,53
	24	0,08	0,19	0,28	0,42	0,039	0,144	0,233	0,372	0,77
	25	0,11	0,24	0,42	0,64	0,075	0,194	0,372	0,593	0,08

Номер варианта	Номер задания	Исходная концентрация $C^0$ , моль/дм <sup>3</sup>				Концентрация после адсорбции $C_i$ , моль/дм <sup>3</sup>				$C^0_5$ моль/дм <sup>3</sup>
		$C^0_1$	$C^0_2$	$C^0_3$	$C^0_4$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ВАРИАНТ 5	1	0,17	0,27	0,37	0,50	0,130	0,202	0,274	0,365	0,55
	2	0,15	0,23	0,36	0,48	0,114	0,188	0,266	0,352	0,57
	3	0,17	0,27	0,37	0,50	0,140	0,230	0,322	0,444	0,55
	4	0,10	0,20	0,30	0,45	0,078	0,151	0,224	0,332	0,59
	5	0,15	0,25	0,32	0,48	0,123	0,222	0,312	0,425	0,57
	6	0,10	0,20	0,34	0,45	0,080	0,167	0,257	0,396	0,59
	7	0,12	0,22	0,32	0,46	0,092	0,166	0,238	0,339	0,61
	8	0,14	0,24	0,34	0,60	0,108	0,181	0,253	0,434	0,63
	9	0,12	0,22	0,33	0,46	0,097	0,185	0,276	0,406	0,61
	10	0,14	0,24	0,33	0,60	0,114	0,203	0,294	0,539	0,63
	11	0,13	0,23	0,31	0,44	0,106	0,193	0,285	0,387	0,65
	12	0,13	0,23	0,36	0,44	0,100	0,174	0,246	0,325	0,65
	13	0,11	0,21	0,31	0,41	0,085	0,159	0,230	0,303	0,50
	14	0,16	0,26	0,33	0,46	0,123	0,196	0,266	0,339	0,52
	15	0,11	0,21	0,36	0,41	0,089	0,176	0,266	0,359	0,50
	16	0,18	0,28	0,38	0,58	0,186	0,209	0,282	0,423	0,67
	17	0,16	0,26	0,39	0,46	0,132	0,221	0,312	0,406	0,52
	18	0,18	0,28	0,37	0,58	0,149	0,239	0,331	0,520	0,67
	19	0,19	0,29	0,39	0,59	0,144	0,217	0,289	0,427	0,69
	20	0,09	0,17	0,37	0,61	0,074	0,130	0,274	0,440	0,71
	21	0,19	0,29	0,39	0,59	0,158	0,248	0,340	0,529	0,69
	22	0,09	0,17	0,37	0,61	0,072	0,140	0,322	0,548	0,71
	23	0,08	0,21	0,34	0,57	0,064	0,176	0,294	0,510	0,73
	24	0,08	0,21	0,34	0,57	0,063	0,159	0,253	0,415	0,73
	25	0,13	0,26	0,39	0,52	0,106	0,221	0,340	0,463	0,09

Номер варианта	Номер задания	Исходная концентрация $C^0$ , моль/дм <sup>3</sup>				Концентрация после адсорбции $C_i$ , моль/дм <sup>3</sup>				$C^0_5$ моль/дм <sup>3</sup>
		$C^0_1$	$C^0_2$	$C^0_3$	$C^0_4$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ВАРИАНТ 6	1	0,13	0,23	0,43	0,53	0,096	0,186	0,393	0,467	0,55
	2	0,11	0,21	0,31	0,41	0,058	0,163	0,266	0,366	0,53
	3	0,15	0,25	0,45	0,55	0,113	0,204	0,342	0,486	0,60
	4	0,13	0,23	0,33	0,33	0,080	0,184	0,236	0,487	0,57
	5	0,09	0,29	0,39	0,49	0,060	0,241	0,335	0,429	0,51
	6	0,15	0,25	0,45	0,55	0,101	0,205	0,407	0,507	0,62
	7	0,09	0,19	0,49	0,59	0,032	0,136	0,447	0,547	0,64
	8	0,11	0,21	0,31	0,41	0,078	0,168	0,260	0,354	0,49
	9	0,17	0,37	0,47	0,57	0,122	0,326	0,427	0,527	0,66
	10	0,19	0,39	0,49	0,59	0,136	0,346	0,447	0,547	0,68
	11	0,12	0,22	0,42	0,52	0,069	0,174	0,376	0,477	0,55
	12	0,17	0,27	0,37	0,47	0,131	0,223	0,316	0,410	0,53
	13	0,19	0,29	0,39	0,49	0,149	0,241	0,335	0,429	0,58
	14	0,10	0,20	0,30	0,40	0,047	0,153	0,256	0,356	0,48
	15	0,12	0,22	0,32	0,52	0,086	0,177	0,269	0,457	0,08
	16	0,14	0,34	0,44	0,54	0,091	0,296	0,396	0,497	0,10
	17	0,10	0,30	0,40	0,50	0,069	0,251	0,344	0,438	0,60
	18	0,16	0,26	0,36	0,46	0,113	0,215	0,316	0,417	0,09
	19	0,18	0,28	0,48	0,58	0,133	0,285	0,437	0,537	0,11
	20	0,14	0,24	0,44	0,54	0,104	0,195	0,382	0,476	0,10
	21	0,16	0,26	0,46	0,56	0,122	0,214	0,401	0,496	0,09
	22	0,11	0,28	0,35	0,47	0,058	0,184	0,306	0,427	0,54
	23	0,13	0,26	0,39	0,52	0,080	0,215	0,346	0,477	0,56
	24	0,15	0,30	0,45	0,60	0,101	0,256	0,407	0,557	0,07
	25	0,18	0,28	0,48	0,58	0,140	0,232	0,420	0,515	0,05

Номер варианта	Номер задания	Исходная концентрация $C^0$ , моль/дм <sup>3</sup>				Концентрация после адсорбции $C_i$ , моль/дм <sup>3</sup>				$C^0_5$ моль/дм <sup>3</sup>
		$C^0_1$	$C^0_2$	$C^0_3$	$C^0_4$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ВАРИАНТ 7	1	0,18	0,28	0,48	0,58	0,153	0,241	0,424	0,516	0,05
	2	0,15	0,30	0,45	0,60	0,118	0,254	0,394	0,534	0,07
	3	0,16	0,26	0,46	0,56	0,135	0,224	0,405	0,498	0,60
	4	0,13	0,26	0,39	0,52	0,100	0,218	0,338	0,460	0,56
	5	0,14	0,24	0,44	0,54	0,118	0,206	0,387	0,479	0,58
	6	0,11	0,23	0,35	0,47	0,082	0,190	0,301	0,413	0,57
	7	0,18	0,28	0,48	0,58	0,144	0,236	0,422	0,515	0,68
	8	0,10	0,30	0,40	0,50	0,084	0,259	0,350	0,442	0,65
	9	0,16	0,26	0,36	0,46	0,127	0,218	0,310	0,404	0,55
	10	0,14	0,34	0,44	0,54	0,109	0,291	0,385	0,478	0,58
	11	0,10	0,20	0,30	0,40	0,074	0,163	0,254	0,347	0,50
	12	0,12	0,22	0,32	0,52	0,101	0,188	0,277	0,461	0,08
	13	0,19	0,29	0,39	0,49	0,162	0,250	0,341	0,433	0,10
	14	0,12	0,22	0,42	0,52	0,091	0,181	0,366	0,460	0,06
	15	0,17	0,27	0,37	0,47	0,144	0,233	0,323	0,414	0,12
	16	0,19	0,39	0,49	0,59	0,154	0,338	0,432	0,525	0,14
	17	0,12	0,21	0,31	0,41	0,092	0,179	0,268	0,359	0,67
	18	0,17	0,37	0,47	0,57	0,136	0,319	0,412	0,506	0,13
	19	0,09	0,19	0,49	0,59	0,065	0,154	0,432	0,525	0,70
	20	0,09	0,29	0,39	0,49	0,075	0,250	0,341	0,433	0,53
	21	0,15	0,25	0,45	0,55	0,127	0,215	0,396	0,489	0,71
	22	0,15	0,25	0,45	0,55	0,118	0,208	0,394	0,487	0,69
	23	0,13	0,23	0,33	0,53	0,100	0,190	0,282	0,469	0,57
	24	0,11	0,21	0,31	0,41	0,082	0,172	0,264	0,357	0,47
	25	0,13	0,23	0,43	0,53	0,109	0,197	0,376	0,470	0,63

## 4.2. Пример выполнения задания

Рассмотрим пример решения задания 26 первого варианта.

Переписав формулировку задания, указываем вместо многоточий исходные данные задания 26 первого варианта, взятые из табл. 1-2.

При адсорбции уксусной кислоты из 200 мл водного раствора на 4 г активированного угля при 20 °С получены следующие данные (табл. 7). Установить, каким из адсорбционных уравнений Фрейндлиха или Лэнгмюра описывается адсорбция в рассматриваемом случае. Найти постоянные в соответствующем уравнении, а также равновесную концентрацию раствора  $C_5$ , если исходная концентрация была равна  $C_5^0 = 0,25$  моль/дм<sup>3</sup> (температура раствора 20°С, масса адсорбента 4 г).

Таблица 4.2

Исходные  $C_i^0$  и равновесные  $C_i$  концентрации раствора уксусной кислоты при адсорбции на угле ( $t = 20^0\text{C}$ , масса угля  $m = 4\text{г}$ )

Исходная концентрация раствора $C_i^0$ , моль / дм <sup>3</sup>					Равновесная концентрация раствора $C_i$ , моль / дм <sup>3</sup>				
$C_1^0$	$C_2^0$	$C_3^0$	$C_4^0$	$C_5^0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
0,160	0,360	0,510	0,660	0,250	0,123	0,295	0,438	0,580	?

Уравнение Фрейндлиха для адсорбции из раствора на твердом адсорбенте имеет вид

$$\Gamma_i = \beta C_i^n, \quad (4.1)$$

где  $\Gamma_i$  – адсорбция – масса адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента, моль/г;

$C_i$  – равновесная концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>;

$\beta$  и  $n$  - постоянные при данной температуре.

Прологарифмируем уравнение (4.1)

$$\lg \Gamma_i = n \lg C_i + \lg \beta \quad (4.2)$$

Если в рассматриваемом случае адсорбция записывается уравнением Фрейндлиха, то в координатах  $\lg \Gamma_i - \lg C_i$  график функции должен представлять прямую.

Зависимость между концентрацией раствора и величиной адсорбции при постоянной температуре описывается уравнением Лэнгмюра (4.3).

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (4.3)$$

где  $\Gamma$  – гиббсовская адсорбция, кмоль/м<sup>2</sup>;

$c$  – концентрация вещества в растворе, кмоль/м<sup>3</sup>;

$K$  – константа равновесия адсорбционного процесса;

$\Gamma_\infty$  – предельная адсорбция, соответствующая полному заполнению поверхности адсорбента молекулами адсорбата при данной температуре, кмоль/м<sup>2</sup>

$K$  – постоянная, зависящая для данной системы от температуры.

После несложных преобразований уравнение (4.3) можно представить в линейной, удобной для графического представления форме

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot c + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} . \quad (4.4)$$

Если рассматриваемый случай описывается изотермой Лэнгмюра, то в координатах  $\frac{C_i}{\Gamma_i} = f(C_i)$  график должен соответствовать прямой линии.

Для установления, каким из адсорбционных уравнений Фрейндлиха или Лэнгмюра описывается адсорбция в рассматриваемом случае рассчитаем величину адсорбции при различных концентрациях раствора

$$\Gamma_i = \frac{(C_i^0 - C_i) \cdot V}{m} \quad (4.5)$$

где  $\Gamma_i$  – число молекул вещества, адсорбированного из  $V$  литров раствора на  $m$  граммах адсорбента при исходной и равновесной концентрациях  $C_i^0$  и  $C_i$  соответственно.

После подстановки данных задачи ( $m = 4\text{г}$ ,  $V = 0,2 \text{дм}^3$ ) выражение имеет вид

$$\Gamma_i = \frac{C_i^0 - C_i}{20} . \quad (4.6)$$

Найденные по уравнению (4.6) значения  $A_i$  вместе с величинами  $\lg C_i$ ,  $\lg \Gamma_i$ ; и  $\frac{C_i}{\Gamma_i}$  сведем в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Данные для построения изотерм адсорбции

Исходная концентрация раствора $C_i^0$ , моль / $\text{дм}^3$	Равновесная концентрация раствора $C_i$ , моль / $\text{дм}^3$	Величина адсорбции $\Gamma_i \cdot 10^{-3}$ , моль/г	$-\lg C_i$	$-\lg \Gamma_i$	$\frac{C_i}{\Gamma_i}$ , г/ $\text{дм}^3$
0,160	0,123	1,85	0,91	2,73	66,19
0,360	0,295	3,25	0,53	2,49	91,77
0,510	0,438	3,60	0,36	2,44	121,67
0,660	0,580	4,00	0,24	2,40	145,00

График в координатах  $\lg \Gamma_i - \lg C_i$ , представленный на рис.4.1. сильно отличается от прямой, т.е. рассматриваемый случай не описывается изотермой адсорбции Фрейндлиха, поэтому аппроксимирует эти же данные используя изотерму Лэнгмюра.

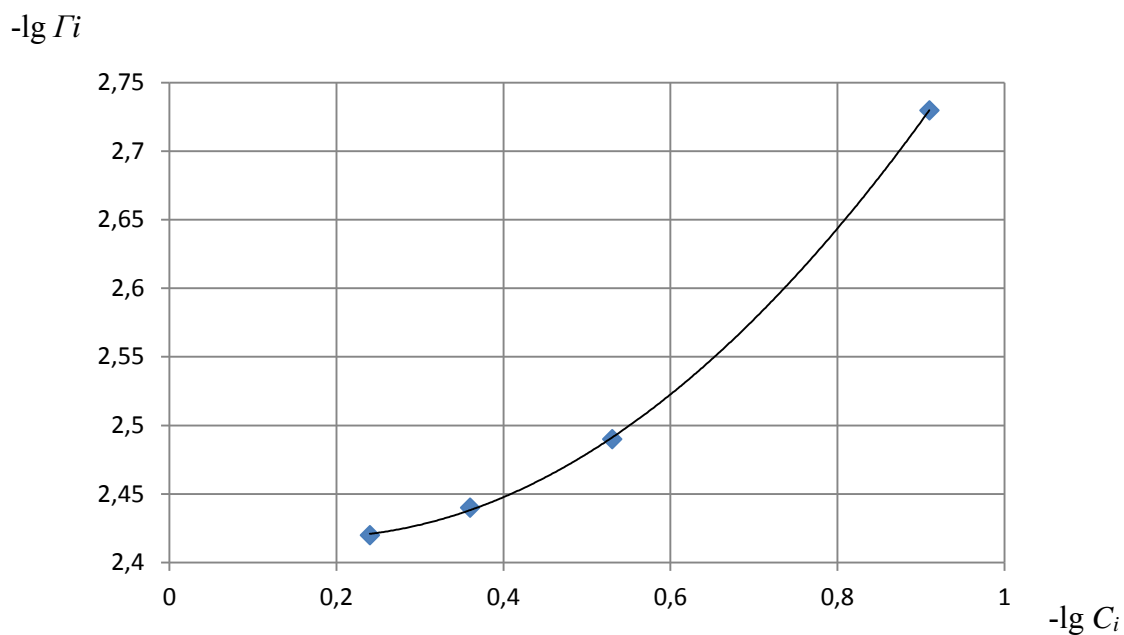


Рис. 4.1. Зависимость  $\lg \Gamma_i$  от  $\lg C_i$

#### 4.2.1. Исследование процесса адсорбции, описываемого уравнением Лэнгмюра

Если рассматриваемый случай описывается изотермой Лэнгмюра, то в координатах  $\frac{C_i}{\Gamma_i} = f(C_i)$  график должен представлять прямую. По данным табл. 4.3. построена зависимость в указанных координатах, представлена на рис.4.2.

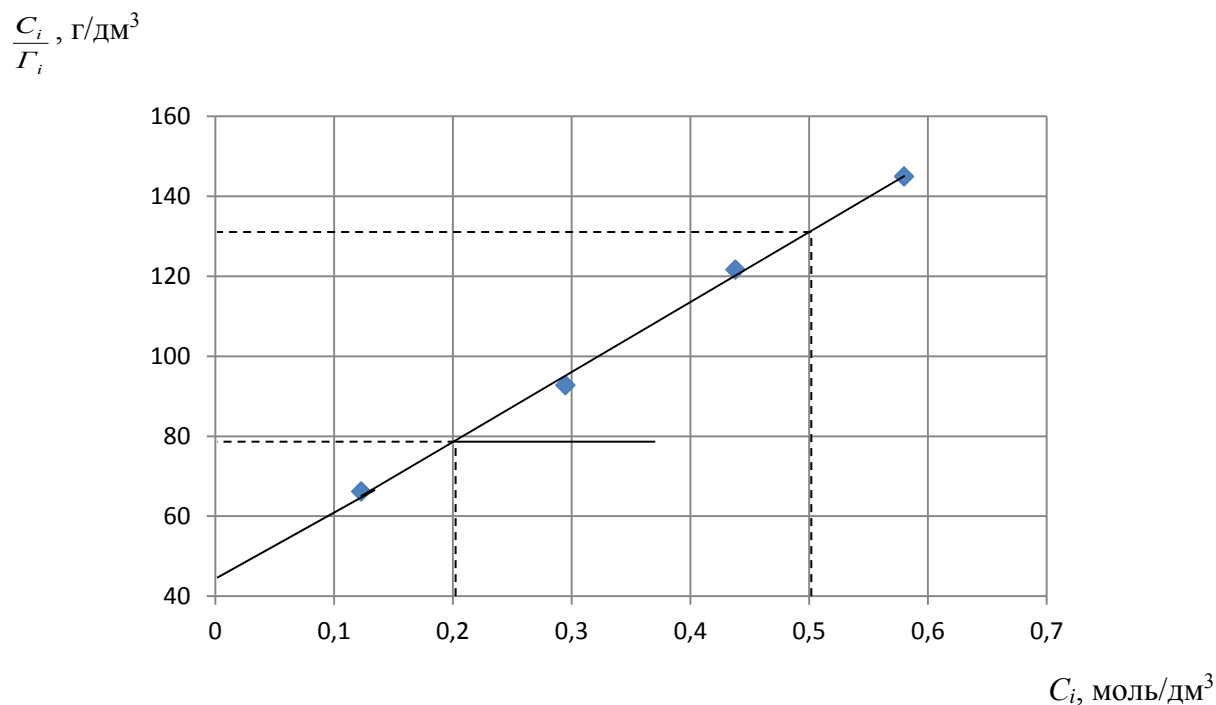


Рис. 4.2. Линеаризованная изотерма адсорбции Лэнгмюра

Вид графика подтверждает предположение, что адсорбция описывается уравнением Лэнгмюра. Из графика определим постоянные  $A_0$  и  $K$ :

$$G_{\infty} = \operatorname{ctg} \alpha = \frac{0,50 - 0,20}{131 - 78} = 5,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$$

$$\frac{1}{G_{\infty} \cdot K} = 45 ; \quad K = \frac{1}{45 \cdot 5,66 \cdot 10^{-3}} = 3,93$$

Таким образом, изотерма адсорбции Лэнгмюра для рассматриваемого случая имеет вид ( $t = 20^{\circ}\text{C}$ )

$$G_5 = 5,66 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{3,93 \cdot C_5}{1 + 3,93 \cdot C_5} \quad (4.7)$$

Перейдем к определению равновесной концентрации  $C_5$  при исходной концентрации раствора  $C_5^0 = 0,25$  моль/дм<sup>3</sup>.

В соответствии с (4.6) можно записать

$$G_5 = \frac{C_5^0 - C_5}{20} = \frac{0,25 - C_5}{20} \quad (4.8)$$

Приравняв правые части уравнений (18) и (19) решим полученное уравнение относительно  $C_5$

$$\frac{0,25 - C_5}{20} = 5,66 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{3,93 \cdot C_5}{1 + 3,93 \cdot C_5}$$

После преобразований получим квадратное уравнение. Решая полученное уравнение, получим два корня. Второй отрицательный корень, как не имеющий физического смысла, отбрасываем. Итак, в нашем случае равновесная концентрация  $C_5 = 0,20$  (моль/дм<sup>3</sup>).

#### 4.2.2. Исследование процесса адсорбции, описываемого уравнением Фрейндлиха

Если на графике в координатах  $\lg G_i - \lg C_i$  (рис.4.3.) прямая, то это свидетельствует о том, что процесс адсорбции описывается уравнением Фрейндлиха. Примерно половина заданий в данном пособии отвечает уравнению изотермы адсорбции Фрейндлиха.

Рассмотрим пример, если адсорбция описывается уравнением Фрейндлиха.

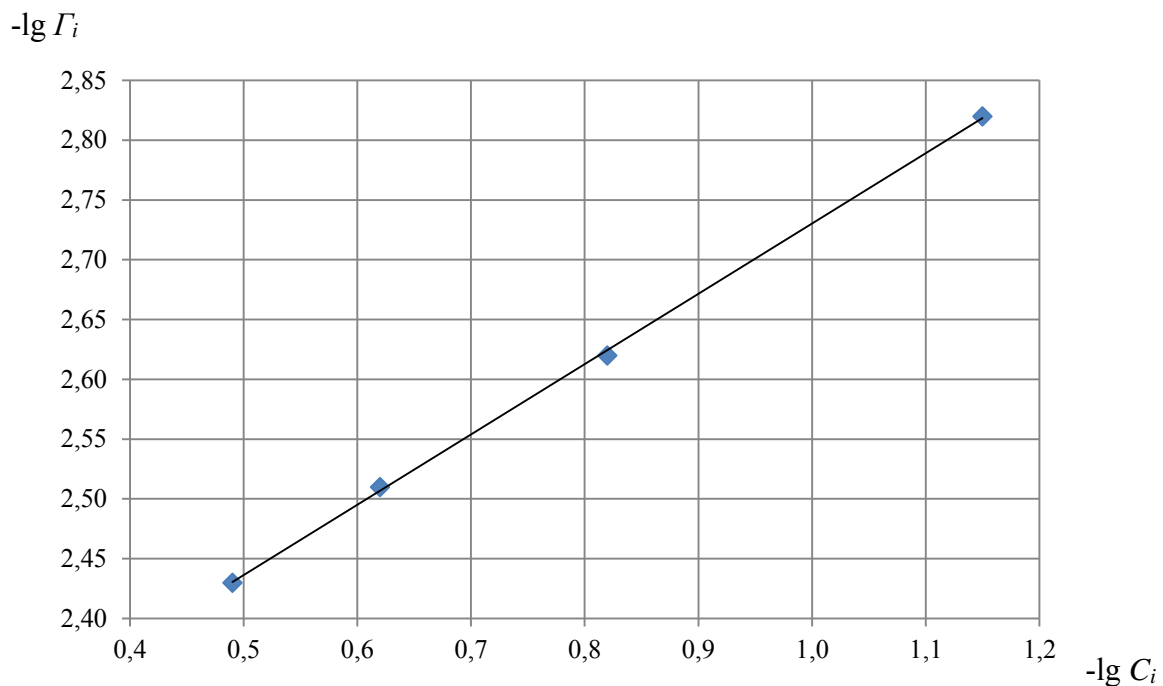


Рис. 4.3. Зависимость  $\lg \Gamma_i$  от  $\lg C_i$

В этом случае постоянные  $n$  и  $\beta$  в уравнении Фрейндлиха  $\lg \Gamma_i = n \lg C_i + \lg \beta$   $n$  - можно вычислить из графика (см. рис. 4.3.) как тангенс угла наклона прямой

$$n = \operatorname{tg} \alpha = \frac{-2,49 - (-2,78)}{-0,6 - (-1,1)} = 0,58 \quad (4.9)$$

и затем определить значение  $\lg \beta$  из уравнения (5.2), взяв из графика (см. рис.4.3) любое значение  $\lg \Gamma$  и соответствующее ему значение  $\lg C$ .

$$\lg \beta = \lg \Gamma - n \lg C = -2,49 - 0,58 \cdot (-0,6) = -2,14 \quad (4.10)$$

И затем определить значение  $\beta$  из выражения

$$\beta = 10^{-2,14} = 0,0072 \quad (5.11)$$

Приравняв правые части уравнений (4.1) и (4.6) с численными значениями констант  $n$  и  $\beta$ , решая его относительно  $C_i$ , получается степенное уравнение вида

$$20 \cdot \beta \cdot (C_i)^n + C_i - C_i^0 = 0, \quad (4.12)$$

где  $n$  - дробное число,  $C_i^0 = C_5^0$  - исходная концентрация пятого раствора, для которого нужно определить равновесную концентрацию.

$$20 \cdot 0,0072 \cdot (C_i)^{0,58} + C_i - C_i^0 = 0, \quad (4.13)$$

Уравнение (4.13) при дробном значении  $n$  можно решить методом подбора, подставляя в него значения  $C_5$  из интервала от 0 до  $C_5^0$  исходя из очевидного, что равновесная концентрация не может быть нулевой и не может превышать исходную -  $C_5^0$ .

## Контрольные вопросы

1. Что такое поверхностное натяжение, в каких единицах оно измеряется? Факторы, влияющие на поверхностное натяжение.
2. Что такое адсорбция? Виды адсорбции.
3. Анализ уравнений адсорбции Гиббса, Лэнгмюра, Фрейндлиха.
4. Каковы условия применимости уравнения Лэнгмюра? Как определить константы в уравнении?
5. Смысл входящих в уравнения адсорбции величин. Как, используя графики, можно определить их значения.
6. Уравнение Фрейндлиха. В каких случаях оно используется? Определение констант в уравнении Фрейндлиха.
7. Приведите примеры практического применения адсорбции.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Молярная масса и плотность веществ

Название вещества	Химическая формула	Молярная масса, кг/кмоль	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>
Н-амиловый спирт	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88,15	0,8144
Изо-амиловый спирт	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88,15	0,8120
Н-бутиловый спирт	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74,12	0,8098
Изо-бутиловый спирт	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74,12	0,8030
Вода	H <sub>2</sub> O	18	1,0000

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зимон, А.Д. Коллоидная химия [Текст]: Учебник для вузов. А.Д.Зимон. – 5-е изд., доп. и исправл. – М.: Агар. 2007. -344с. ISBN: 5-89218-164-2.
2. Гельфман, М.И. Коллоидная химия [Текст]: Учебник для вузов. М.И. Гельфман, О.В.Ковалевич, В.П.Юстратов. - 4-е изд., стер. - СПб.: Издательство «Лань», 2008. -336с. ISBN: 978-5-8114-0478-0.
3. Барон, Н.М. Краткий справочник физико-химических величин / [Сост.: Н.М. Барон, А.М. Пономарева, А.А. Равдель и др.]; Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – 10 изд. Испр. И доп. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 238 с.
4. Жуховицкий, А.А. Физическая химия: Учебник / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – 5-е изд., стер. – М.: Металлургия, 2001. – 687 с.
5. Ипполитов, Е.Г. Физическая химия [Текст]: Учебник для студ. Высш. учеб. заведений / Е.Г. Ипполитов, А.В. Артемов, В.В. Батраков; Под ред. Е.Г. Ипполитова. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 448 с. ISBN 5-7695-1456-6.
6. Кругляков, П.М. Физическая химия [Текст]: Учебное пособие. / П.М. Кругляков. – М.: Высшая школа, 2007. – 320 с. ISBN: 978-5-06-004404-1.
7. Стромберг, А.Г. Физическая химия [Текст]: учебник для вузов по химич. спец. / А.Г. Стромберг. - М.: Высшая школа, 2006. - 527 с. ISBN 5-06-003627-8.
8. Физическая химия: термодинамика и кинетика [Электронный ресурс]: Учебник/ Б.С. Бокштейн, М.И. Менделеев, Ю.И. Похвиснев. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2012. – 258 с. - Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=47443](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=47443) – Заглавие с экрана. ISBN 978-5-87623-619-7.
9. Эткинс, П. Физическая химия [Текст]: пер. с англ.: в 3 ч. [Ч].1: Равновесная термодинамика / П. Эткинс, Д. пе Паула; под ред. В.В. Лунина, О.М. Полторака. – М.: Мир, 2007. – 494 с.
10. Горшков, В.И. Основы физической химии [Текст]: Горшков В.И., Кузнецов И.А. 3-е изд.,- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.- 407с.
11. Основы физической химии [Электронный ресурс]: учебное пособие: в 2 ч. Ч.1:Теория/ В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская. – 3-е изд (эл.). – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 320 с.: ил. – (Учебник высшей школы) (Ч.1) – Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=8695](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=8695). – Заглавие с экрана. - ISBN 978-5-9963-2106-3.
12. Физическая химия [Текст]: учебное пособие / [Э. В. Дюльдина, С. П. Клочковский, Н. Ю. Свечникова и др.] ; МГТУ. - Магнитогорск, 2012. - 128 с.: ил., диагр., граф., табл. - 32 издание МГТУ
13. Практические и контрольные работы по физической химии [Электронный ресурс]: учебное пособие / [Э. В. Дюльдина, С. П. Клочковский, Н. Ю. Свечникова и др.]; МГТУ. - Магнитогорск: МГТУ, 2013. – Режим доступа: <http://newlms.magtu.ru/mod/resource/view.php?id=1189> – Заглавие с экрана.

Учебное текстовое электронное издание

**Смирнов Андрей Николаевич  
Свечникова Наталья Юрьевна  
Юдина Светлана Владимировна  
Дюльдина Эльвира Владимировна**

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ**

Учебное пособие

1,54 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2017 год  
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»  
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,  
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова»  
Кафедра физической химии и химической технологии  
Центр электронных образовательных ресурсов и  
дистанционных образовательных технологий  
e-mail: ceor\_dot@mail.ru