

Министерство образования и науки РФ
ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ ПАВ НА ГРАНИЦЕ «ЖИДКОСТЬ–ГАЗ»

Методические указания к лабораторной работе №8 по курсу «Коллоидная химия»
для студентов по направлениям подготовки «Химическая технология»,
«Биотехнология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Пожарная безопасность»,
«Техносферная безопасность»

Екатеринбург 2016

УДК 541.16

Составители: Л.А. Брусницына, Т.А. Алексеева, В.Ф. Марков

Исследование адсорбционного равновесия ПАВ на границе «жидкость–газ»: методические указания к лабораторной работе 8 по курсу «Коллоидная химия» / Л.А. Брусницына, Т.А. Алексеева, В.Ф. Марков. Екатеринбург: УрФУ, 2016.

В методических указаниях рассмотрены способы расчета адсорбции на границе «жидкость – газ», построения изотерм поверхностного натяжения и адсорбции и определение размеров молекул поверхностно-активных веществ по экспериментальным данным, изложены рекомендации по обработке полученных результатов, оформлению отчета. Приведены контрольные вопросы и задача для самостоятельного решения.

Библиогр.: 3 назв., Рис. 9. Табл. 4.

ОГЛАВЛЕНИЕ

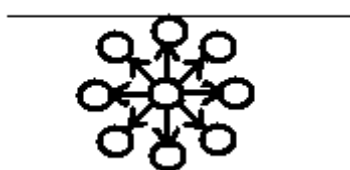
1. Поверхностное натяжение.....	4
1.1. Определение поверхностного натяжения методом максимального давления в пузырьке.....	4
2. Расчет гиббсовской адсорбции с использованием изотермы поверхностного натяжения. Определение размеров молекулы ПАВ	7
3. Лабораторная работа. Исследование адсорбционного равновесия ПАВ на границе «жидкость–газ»	10
3.1. Цель работы.....	10
3.2. Приборы и реактивы.....	10
3.3. Порядок проведения эксперимента	10
3.4. Требования к оформлению отчета	12
4. Задачи для самостоятельной подготовки.....	12
5. Контрольные вопросы	14
Библиографический список.....	14
Приложение	15

1. Поверхностное натяжение

Рассмотрим самый простой случай – поверхностное натяжение на границе жидкость – газ (рис. 1). На молекулу жидкости действуют силы притяжения со стороны окружающих молекул. Если молекула находится внутри жидкости и удалена от ее поверхности на расстояние, превышающее радиус сферы молекулярного действия, то эти силы уравниваются (молекула А). Если же молекула находится в поверхностном слое (молекула В), толщина которого равна радиусу сферы молекулярного действия, то возникает результирующая сила, направленная внутрь жидкости. Следовательно, для извлечения молекулы из объема на поверхность требуется затратить работу.

А.(внутри)

Б.(на поверхности)



$$F_{\text{рез}}=0$$

$$F_{\text{рез}} \neq 0 \text{ и направлена внутрь тела}$$

Рис. 1. Схема возникновения поверхностного натяжения (поверхностной энергии) на межфазной границе жидкость–газ

Наиболее важной характеристикой поверхности является поверхностное натяжение.

Избыточная поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности, получила название поверхностного натяжения (σ):

$$\sigma = G / S = G_s \quad (1)$$

$$\text{Единицы измерения } \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$

Физическая природа поверхностного натяжения в некомпенсированности поля межмолекулярных сил на межфазных поверхностях.

Чем сильнее межмолекулярное взаимодействие в жидкости, тем выше значение поверхностного натяжения.

1.1. Определение поверхностного натяжения методом максимального давления в пузырьке

Метод максимального давления в пузырьке основан на измерении давления, при котором происходит продавливание пузырька газа (воздуха), выдуваемого из капилляра через поверхность раздела «жидкость – газ».

При медленном продавливании пузырька из капилляра в жидкость в нем возникает избыточное внутреннее давление Δp , которое согласно закону Лапласа определяется поверхностным натяжением $\sigma_{\text{ж-г}}$ и кривизной поверхности пузырька r_m

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{\text{ж-г}}}{r_{\text{м}}} \quad (2)$$

Радиус кривизны $r_{\text{м}}$ изменяется по мере продавливания пузырька в жидкость. Из рис. 2 видно, что в начальный момент пузырек имеет большой радиус кривизны и поверхность его почти плоская ($r_{\text{м}} \gg r$).

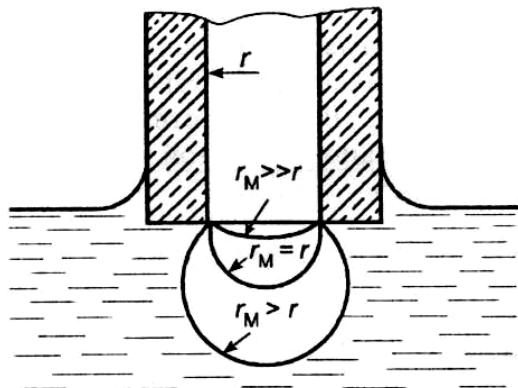


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая формирование пузырька воздуха на выходе из капилляра

Со временем радиус кривизны уменьшается, пузырек становится все более выпуклым и при $r_{\text{м}} = r$ избыточное давление внутри пузырька достигает максимума Δp_{max} . В результате воздух, находящийся в трубке, устремляется к сформировавшемуся пузырьку и приводит к его отрыву от капилляра. Таким образом, определение поверхностного натяжения сводится к измерению избыточного давления Δp_{max} .

При определении поверхностного натяжения методом максимального давления в пузырьке следует учитывать также гидростатическое давление слоя жидкости, находящейся над ним. Поправкой на это давление можно пренебречь, если глубина погружения капилляра в жидкость незначительна и радиус r мал.

Максимальное давление в пузырьке можно измерить с помощью прибора Ребиндера (рис. 3). Прибор состоит из измерительной ячейки (1) с капилляром (2), аспиратора (3), с помощью которого создают внешнее давление, и манометра (4).

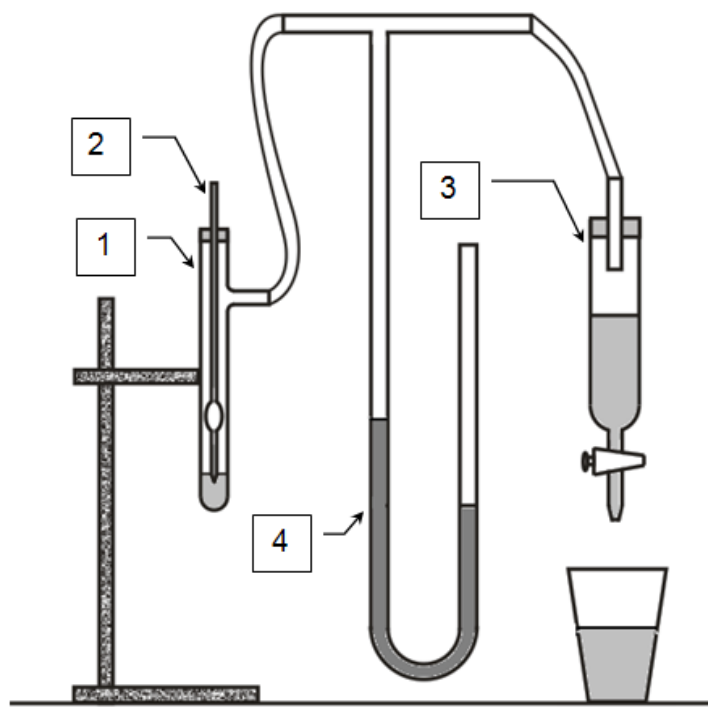


Рис. 3. Прибор Ребиндера: измерительная ячейка (1), капилляр (2), аспиратор (3), манометр (4)

Измерение Δp_{\max} проводят следующим образом. Исследуемую жидкость наливают в ячейку (1) до уровня, при котором кончик капилляра (2) погружается в нее не более чем на 1 мм. Ячейка соединена с аспиратором (3) и манометром. Уровень жидкости в манометре должен быть на нулевой отметке. Открывают кран аспиратора. В установке создается разрежение. Сформировавшийся на конце капилляра (2) пузырек воздуха при достижении Δp_{\max} , пробивая поверхностный слой жидкости, лопається. Таким образом, уровень жидкости в манометре постоянно колеблется. В момент отрыва пузырька жидкость в манометре поднимается в одном колене на максимальную высоту, а в другом опускается. Эту разницу высот необходимо замерить. Чтобы уменьшить частоту пульсаций жидкости в манометре, добиваются равномерного проскока пузырьков с интервалом 20–30 с. Время образования и отрыва пузырьков воздуха регулируют изменением скорости вытекания воды из аспиратора. Если показания манометра Δp_{\max} в течение 2–3 мин не изменяются, перепад давлений считают установившимся и записывают в таблицу.

Определяют максимальное давление пузырька газа в воде Δp_0 , затем в исследуемой жидкости Δp_x , и поверхностное натяжение исследуемой жидкости вычисляют по формуле

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{\Delta p_x}{\Delta p_0}. \quad (3)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды, значение которого при данной температуре можно найти в справочнике физико-химических величин.

2. Расчет гиббсовской адсорбции с использованием изотермы поверхностного натяжения. Определение размеров молекулы ПАВ

Адсорбция – самопроизвольный процесс, который сопровождается уменьшением поверхностной энергии, поверхностного натяжения, в результате которого идет перераспределение компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой.

Связь между гиббсовской (Γ) адсорбцией растворенного вещества, то есть избытка растворенного вещества в поверхностном слое, и изменением поверхностного натяжения раствора устанавливает **фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса**:

$$\Gamma_i = - \frac{C_i}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC_i} \right) \quad (4)$$

Из адсорбционного уравнения Гиббса следует, что концентрирование вещества в поверхностном слое или переход его в объемную фазу определяется

знаком производной $\left(\frac{d\sigma}{dC_i} \right)$.

Предельное значение этой производной при $C \rightarrow 0$, взятой со знаком «минус», называется **поверхностной активностью g** :

$$g = \left(- \frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}$$

В зависимости от поверхностной активности все вещества подразделяют (рис. 4):

1) на поверхностно-активные вещества (ПАВ). Для них характерно уменьшение поверхностного натяжения, $\left(\frac{d\sigma}{dc} \right) < 0$, $\Gamma > 0$ (мыла, спирты, амины, органические кислоты)

2) поверхностно-инактивные вещества. Для них характерно увеличение поверхностного натяжения, $\left(\frac{d\sigma}{dc} \right) > 0$, $\Gamma < 0$ (неорганические соединения в водных растворителях)

3) поверхностно-индифферентные. Они не влияют на поверхностное натяжение, $\Gamma = 0$ (неорганические кислоты, щелочи, соли)

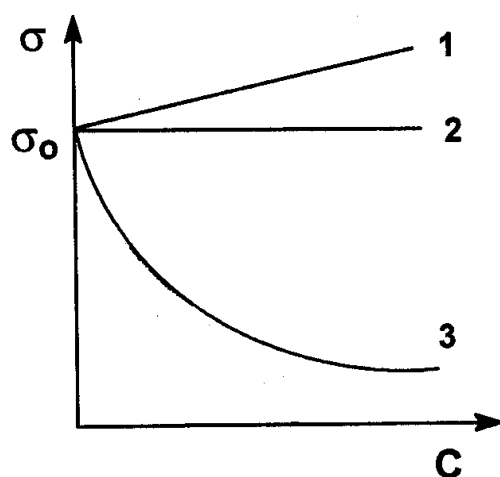


Рис. 4. Изменение поверхностного натяжения от концентрации вещества: 1 – поверхностно-инактивные вещества; 2 – поверхностно-индифферентные вещества; 3 – поверхностно-активные вещества.

Большинство органических веществ являются ПАВ.

Они представляют собой дифильные молекулы, содержащие гидрофильную полярную группу и олиофильную углеводородную цепь.



Рис. 5. Строение молекулы ПАВ

Если поместить «дифильную» молекулу в полярную среду (например, воду), то неполярные части молекул будут выталкиваться полярными молекулами на поверхность (рис. 6).

По мере увеличения концентрации ПАВ поверхность полярной жидкости все в большей степени заменяется углеводородной поверхностью (Рис. 6 а и б).

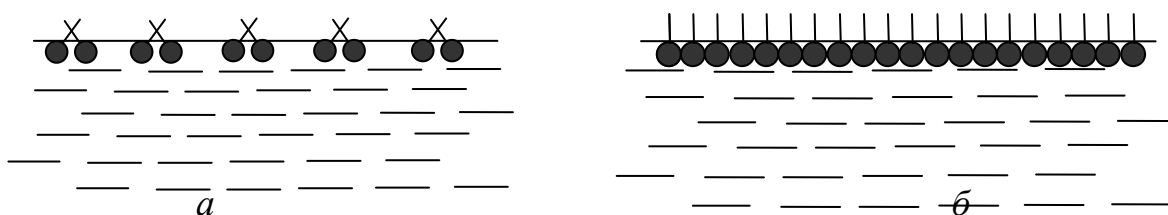


Рис. 6. Ориентация молекул ПАВ от их концентрации на поверхности жидкости

Зная зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества, можно рассчитать изотерму адсорбции ПАВ методом графического дифференцирования экспериментальной кривой $\sigma = f(C)$.

Для построения изотермы адсорбции ПАВ для шести выбранных значений концентраций ПАВ находят Гиббсовскую адсорбцию. Для этого в точках на кривой $\sigma = f(c)$, соответствующих выбранным концентрациям, проводят

касательные и определяют угловые коэффициенты, которые соответствуют значениям производных $\partial\sigma/\partial c$ в этих точках (рис. 7).

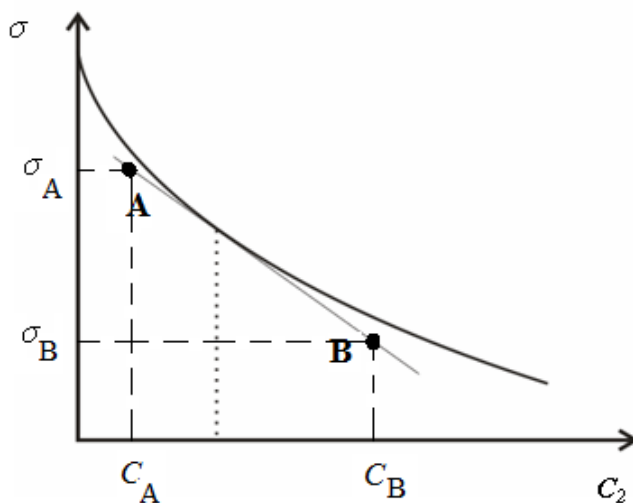


Рис. 7. Графическое определение Гиббсовской адсорбции ПАВ из изотермы поверхностного натяжения

Расчет углового коэффициента проводят по формуле:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{C_A - C_B} = \left(\frac{d\sigma}{dC_i} \right) \quad (5)$$

где $(C_A; \sigma_A)$ и $(C_B; \sigma_B)$ – координаты двух произвольных точек A и B на касательной (рис 7).

Зная значения этих производных, рассчитывают величины Γ по уравнению Гиббса (2), строят изотерму адсорбции $\Gamma=f(C)$ (рис. 8).

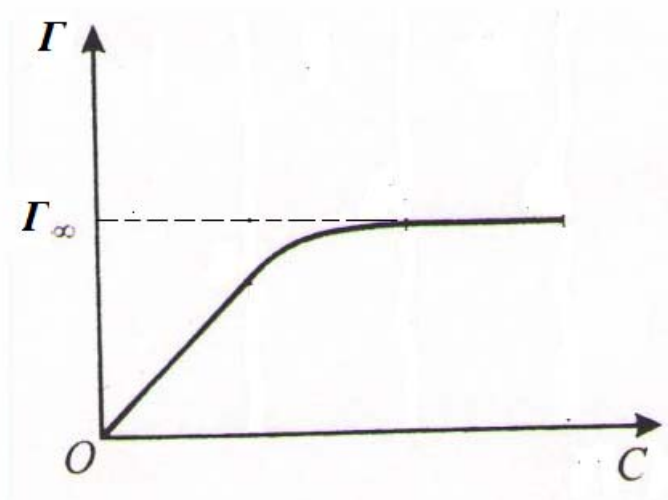


Рис. 8. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Уравнение Ленгмюра позволяет определить размеры ПАВ в поверхностном слое. Для этого необходимо найти предельное значение адсорбции Γ_{∞} . Это можно найти по графику изотермы адсорбции или провести касательную к зависимости поверхностного натяжения при высоких концентрациях, определить тангенс угла наклона и рассчитать предельную адсорбцию по уравнению(2).

Зная значение Γ_{∞} , определяют:

- площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз (S_0) (рис. 9):

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} \quad (6)$$

- длину молекулы (δ) ПАВ или толщину адсорбционного слоя (рис. 9):

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho} \quad (7)$$

где N_A – число Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; M – молярная масса вещества ПАВ; ρ – плотность вещества ПАВ.

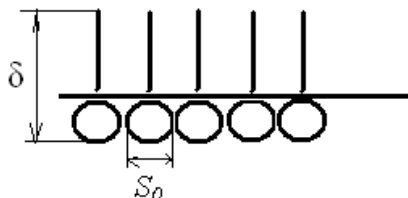


Рис. 9. Размеры поверхностного слоя

3. Лабораторная работа. Исследование адсорбционного равновесия ПАВ на границе «жидкость–газ»

3.1. Цель работы

1. Построение изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$.
2. Построение изотермы адсорбции ПАВ $\Gamma = f(c)$ и определение предельного значения Гиббсовской адсорбции.
3. Определение размеров молекулы ПАВ.

3.2. Приборы и реактивы

1. Установка для определения поверхностного натяжения методом максимального давления в пузырьке;
2. Водные растворы поверхностно-активных веществ (бутиловый или изоамиловый спирты);
3. Дистиллированная вода.

3.3. Порядок проведения эксперимента

Измерения проводят с помощью установки, представленной на рис. 3. Проверяют герметичность установки, убеждаясь в том, что в манометре сохраняется постоянный уровень воды.

Выполнение работы начинают с измерения поверхностного натяжения дистиллированной воды на границе с воздухом, а затем заданных преподавателем 6-ти растворов ПАВ разных концентраций. Для этого измерительную ячейку (1) последовательно заполняют водой, затем растворами ПАВ, начиная с наиболее разбавленного и заканчивая самым концентрированным. Необходимо следить за тем, чтобы кончик капилляра был погружен в жидкость не более чем на 1–2 мм. Далее плавно открывают кран аспиратора и, регулируя скорость вытекания жидкости, добиваются равномерного проскакивания пузырьков из капилляра с частотой 3–4 пузырька в минуту. Нельзя допускать образования устойчивых гроздьев мелких пузырьков или слишком медленного их образования. Это влияет на точность измерения. При образовании пузырька давление постоянно нарастает, достигает максимума и при отрыве пузырька резко падает. Наблюдая за показаниями манометра, замечают максимальный уровень жидкости в одном колене (h_2) и минимальный в другом (h_1), а затем находят $\Delta h = h_2 - h_1$. Для каждого раствора отсчеты необходимо сделать 5–6 раз, а затем берут среднее значение из трех последних замеров. Из опыта для чистой воды устанавливают Δh_{H_2O} . Расчет поверхностного натяжения проводят по формуле

$$\sigma = \sigma_{H_2O} \frac{\Delta h_{ПАВ}}{\Delta h_{H_2O}}, \quad (8)$$

где σ_{H_2O} – поверхностное натяжение воды, значение которого при данной температуре можно найти в справочниках физико-химических величин или в Приложении 1. Все данные и результаты расчетов заносят в табл. 1.

Таблица 1

Определение поверхностного натяжения σ на границе водного раствора изобутилового (изоамилового) спирта с воздухом при различной концентрации ПАВ (температура К)

С, моль/м ³								
Уровни жидкости в манометре, см	h_1							
	h_2							
Δh , см								
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²								

По данным табл. 1 строят изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$, т.е. зависимость поверхностного натяжения на границе водного раствора с воздухом от концентрации ПАВ.

Для построения изотермы адсорбции ПАВ для шести выбранных значений концентраций ПАВ находят Гиббсовскую адсорбцию. Для этого в точках на кривой $\sigma = f(c)$, соответствующих выбранным концентрациям, проводят касательные и определяют угловые коэффициенты по уравнению (5).

Значения Гиббсовской адсорбции рассчитывают по уравнению Гиббса (2). Полученные результаты вносят в табл. 2.

Таблица 2

Значение поверхностной активности и гиббсовской адсорбции изобутилового (изоамилового) спирта при различной концентрации ПАВ

C , моль/м ³							
Γ , моль/м ²							

По данным табл. 2 строят изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$ и по ней находят предельную адсорбцию Γ_{∞} (рис. 8).

Значение предельной адсорбции используют для расчета площади поперечного сечения молекулы ПАВ и толщины мономолекулярного слоя, используя формулы (6) и (7).

3.4. Требования к оформлению отчета

Отчет должен содержать описание цели работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, эскиз установки по определению поверхностного натяжения, таблицу экспериментальных данных, примеры расчета поверхностного натяжения и Гиббсовской адсорбции, изотерму поверхностного натяжения и изотерму адсорбции, результаты определения предельной адсорбции, площади поперечного сечения, занимаемого молекулой ПАВ, и толщины мономолекулярного слоя.

4. Задачи для самостоятельной подготовки

1. Для серии растворов н-капроновой кислоты в воде при температуре 293 К производилось измерение перепада давления, необходимого для продавливания пузырьков воздуха через капилляр в эти растворы. Результаты приведены в таблице.

C , моль/м ³		0.0	3.3	5.0	10.0	20.0	25.0	35.0
Уровни жидкости в манометре, см	h_1	21.9	22.2	22.2	22.4	22.7	22.8	23.0
	h_2	28.2	27.9	27.7	27.6	27.3	27.2	27.0

По приведенным данным рассчитать значения поверхностного натяжения на границе исследуемых растворов и построить график зависимости поверхностного натяжения от концентрации н-капроновой кислоты. Используя полученную зависимость, найти адсорбцию н-капроновой кислоты при следующих значениях $C_{\text{кисл.}}$ (моль/м³): 4.0; 7.0; 10.0; 12.0; 15.0 и 20.0. Построить изотерму адсорбции и определить размеры молекул ПАВ.

2. Для раствора пентанола при температуре 293 К производилось измерение перепада давления, необходимого для продавливания пузырьков воздуха через капилляр в эти растворы. Результаты приведены в таблице.

C , моль/л	0.0	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0	16.0
σ , мДж/м ²	72,75	70,20	69,0	68,4	67,2	64,0	62,0

По приведенным данным построить график зависимости поверхностного натяжения от концентрации пентанола. Используя полученную зависимость, найти адсорбцию пентанола при указанных значениях концентрации пентанола в таблице. Построить изотерму адсорбции и определить размеры молекул ПАВ.

3. Для раствора нонановой кислоты при температуре 293 К производилось измерение перепада давления, необходимого для продавливания пузырьков воздуха через капилляр в эти растворы. Результаты приведены в таблице.

C , моль/л	0.0	0.4	0.8	1.26	2.51	4.0	6.31
σ , мДж/м ²	72,75	72,0	69,0	63,0	55,9	50,2	44,6

По приведенным данным построить график зависимости поверхностного натяжения от концентрации нонановой кислоты. Используя полученную зависимость, найти адсорбцию нонановой кислоты при указанных значениях концентрации кислоты в таблице. Построить изотерму адсорбции и определить размеры молекул ПАВ.

4. Для раствора гептановой кислоты при температуре 293 К производилось измерение перепада давления, необходимого для продавливания пузырьков воздуха через капилляр в эти растворы. Результаты приведены в таблице.

C , моль/л	0.0	0.16	0.25	0.32	0.51	0.80	1.00
σ , мДж/м ²	72,75	69,7	67,0	65,3	61,8	58,4	56,7

По приведенным данным построить график зависимости поверхностного натяжения от концентрации гептановой кислоты. Используя полученную зависимость, найти адсорбцию гептановой кислоты при указанных значениях концентрации кислоты в таблице. Построить изотерму адсорбции и определить размеры молекул ПАВ.

5. Контрольные вопросы

1. Приведите определение поверхностного натяжения, укажите единицы его измерения.
2. На какие группы можно разделить все вещества по своему влиянию на поверхностное натяжение?
3. Дать определение адсорбции.
4. На чем основано измерение поверхностного натяжения жидкостей методом максимального давления пузырька воздуха?
5. Дайте определение поверхностной активности.
6. Какова природа поверхностной активности ПАВ.
7. Что понимают под Гиббсовской адсорбцией? По какому уравнению она рассчитывается?
8. Как можно определить предельную Гиббсовскую адсорбцию?
9. Укажите цель выполняемой работы.

Библиографический список

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М. : Химия, 1982. 463 с.
2. Назаров В. В., Гродский А. С., Моргунов А. Ф., Шабанова Н. А., Кривощепов А. Ф., Колосов А. Ю. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Москва: Академкнига, 2007. 372 с.
3. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Алексеева Т. А., Виноградова Т. В., Брусницына Л. А. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебн. пособие. Екатеринбург: УрФУ, 2010. 110 с.

Приложение

Таблица 1

Поверхностное натяжение на границе «вода – воздух» при различных температурах

$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	73,2	73,1	72,9	72,8	72,6	72,4	72,3	72,1	72,0
$T, \text{ К}$	290	291	292	293	294	295	296	297	298

Таблица 2

Молярная масса M некоторых жидкостей и их плотности ρ при различных температурах

Жидкость	$M \cdot 10^3, \text{ кг/моль}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$ при температуре T в К			
		288	293	298	303
Изоамиловый спирт	88,10	813	809	805	802
Бутиловый спирт	74,04	814	810	806	802
Изобутиловый спирт	74,04	809	805	801	797
Пропиловый спирт	60,09	808	804	800	796
Масляная кислота	88,06	964	969	959	954