

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ И ВЫПОЛНЕНИЮ
ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО ФАКУЛЬТЕТА**

**Тема: Физико-химия поверхностных явлений. Основы адсорбционной
теории**

Запорожье 2015 г.

Рецензенты:

зав кафедрой органической химии д. фарм. н., *Коваленко С.И.*
проф. кафедры биологической химии д. фарм. н., *Романенко Н.И.*

Методическое пособие подготовили сотрудники кафедры физической и коллоидной химии Запорожского государственного медицинского университета:

- д. фарм. н., *Каплаушенко А.Г.*;
- доц. *Похмёлкина С.А.*;
- доц. *Чернега Г.В.*;
- доц. *Пряхин О.Р.*;
- ст. пр. *Авраменко А.И.*;
- асс. *Юрченко И.А.*;
- ст. лаб. *Щербак М.А.*

Методические указания к практическим занятиям и выполнению лабораторных работ по медицинской химии для студентов медицинского факультета. Тема: Учение о растворах. Физико-химия поверхностных явлений. Основы адсорбционной теории / А. Г. Каплаушенко [и др.]. – Запорожье : [ЗГМУ], 2015. – 44 с.

Рассмотрено и утверждено на заседании цикловой методической комиссии химических дисциплин Запорожского государственного медицинского университета (протокол №__ от _____ 2015года)

Предисловие

Физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений, называемая коллоидной химией – одна из важнейших самостоятельных дисциплин. Представление о коллоидах вошло в науку в середине XIX века. В начале XX века профессором Веймарном было установлено, что химические вещества могут находиться в коллоидном состоянии. Вещество в этом состоянии диспергировано до очень малых частиц или пронизано мельчайшими порами. И частицы и поры больше размеров обычных молекул и таким образом образуют дисперсную фазу. Дисперсная фаза распределена в дисперсной среде и все вместе представляет гетерогенную систему.

В свойства гетерогенных растворов (коллоидных, микродисперсных, грубодисперсных) отличаются от гомогенных молекулярных растворов и растворов электролитов. В них меняются молекулярно-кинетические, оптические, электрокинетические свойства. Эти растворы термодинамически неустойчивы, так как имеют большой избыток поверхностной энергии.

Отдельную группу коллоидных растворов представляют растворы ВМС (молекулярные коллоиды). Это липофильные системы, термодинамически устойчивые и обратимые. Гигантские размеры макромолекул вносят специфику свойства и поведения этих растворов: процессов растворения, вязкости, электропроводности, осмоса и др. Это объединяет их с коллоидными растворами низкомолекулярных соединений.

Значение коллоидной химии для биологии очень велико. Мышечные и нервные клетки, волокна, гены, вирусы, протоплазма – все это коллоидные образования. Все живые системы являются высокодисперсными и это делает изучение коллоидной химии необходимым и обязательным для биолога и медика.

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ. ОСНОВЫ АДСОРБЦИОННОЙ ТЕРАПИИ

Цель занятия (общая): Изучить основы физико-химических процессов, протекающих в поверхностном слое—понятия о поверхностном натяжении и поверхностной активности, сорбционные процессы, в т.ч. адсорбцию на поверхностях жидкость-газ, жидкость-жидкость, адсорбцию на твердых сорбентах. Освоить основы хроматографических методов анализа и адсорбционной терапии.

Целевые задачи:

- изучить основы физико-химических процессов, происходящих в поверхностном слое;
- научиться проводить расчеты поверхностного натяжения, поверхностной активности, величины адсорбции, строить графические закономерности вышеуказанных параметров от концентрации;
- научиться оперировать формулами и использовать их для решения ситуационных задач по теме занятия;
- получить практические навыки экспериментальной работы по определению величины адсорбции на границе жидкость-газ, а также с использованием твердых сорбентов.
- научиться давать оценку достоверности полученных результатов;
- усвоить тестовый материал по теме занятия.

Студент должен знать:

- основные теоретические вопросы, связанные с поверхностными явлениями и их значение в биологии и медицине: поверхностное натяжение жидкостей и растворов; изотерму поверхностного натяжения; поверхностную активность; поверхностно-активные и поверхностно-неактивные вещества; правило Дюкло-Траубе;

- сорбционные процессы: адсорбцию на границе раздела жидкость-газ и жидкость-жидкость; уравнение Гиббса; ориентацию молекул поверхностно-активных веществ в поверхностном слое;
- структуру биологических мембран; основы адсорбции на границе раздела твердое тело-газ; уравнение Ленгмюра; адсорбцию из раствора на поверхности твердого тела; закономерности адсорбции растворенных веществ, паров и газов; уравнение Фрейндлиха;
- физико-химические основы адсорбционной терапии (гемосорбция, плазмасорбция, лимфосорбция, энтеросорбция, аппликационная терапия); иммуносорбенты.

Студент должен уметь:

- правильно использовать весы и химическую посуду;
- пользоваться аспиратором и измерять давление с помощью манометра;
- определять концентрацию вещества титриметрическим методом;
- проводить расчеты поверхностного натяжения и поверхностной активности;
- строить графики зависимости величины поверхностного натяжения от концентрации;
- определять графически и вычислять величину адсорбции.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

В любом живом организме содержится огромное количество гетерогенных систем, на поверхности раздела которых и происходят важнейшие биохимические процессы. Все поверхностные явления характеризуются малой энергией активации. Именно поэтому биохимические реакции протекают на поверхности раздела с большой скоростью при температуре окружающей среды.

Адсорбционные процессы используют для удаления токсических веществ из организма. В настоящее время широко ведутся работы по улучшению свойств энтеросорбентов для извлечения из организма радионуклидов (в основном стронция и цезия), а также токсичных тяжелых металлов. На основе представлений о поверхностных явлениях возникла целая область химии по созданию поверхностно-активных веществ, необходимых компонентов косметико-гигиенических, моющих средств.

Особенности строения поверхности раздела фаз. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Все поверхности раздела в зависимости от агрегатного состояния граничащих фаз делят на два типа:

1) подвижные поверхности раздела: между жидкостью и газом (ж–г) и двумя несмешивающимися жидкостями (ж–ж);

2) неподвижные поверхности раздела: между твердым телом и газом (т–г), твердым телом и жидкостью (т–ж), твердым телом и твердым телом (т–т).

Поверхностными явлениями называют процессы, происходящие на границе раздела фаз.

Поверхностная энергия Гиббса системы пропорциональна площади межфазной поверхности:

$$G_s = \sigma \cdot S$$

где G_s – поверхностная энергия Гиббса системы, Дж; σ – коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением, Дж/м², S – площадь поверхности раздела фаз, м².

Рассмотрим механизм возникновения поверхностной энергии Гиббса на примере двухфазной системы вода – водяной пар (ж-г). Межмолекулярные силы, действующие на молекулу воды (А), располагающуюся в глубине

жидкости и окруженную со всех сторон подобными молекулами, проявляются равномерно со стороны соседних молекул. Равнодействующая этих сил равна нулю. На молекулу Б, находящуюся на поверхности раздела, со стороны граничащих фаз действуют силы разной величины, так как суммарные силы притяжения единицы объема жидкости много больше, чем единицы объема газа из-за его разреженности.

Поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности (удельная поверхностная энергия), называется *поверхностным натяжением* (σ).

$$\sigma = Gs / S.$$

Единицы измерения поверхностного натяжения в СИ: Дж/м² или Н/м, так как Дж = Н·м.

Понятие о поверхностном натяжении (удельной поверхностной энергии) справедливо для любых гетерогенных систем, в том числе и для системы жидкость – жидкость, а также для твердого тела, граничащего с газом или жидкостью.

Поверхностное натяжение у разных жидкостей различно и зависит от природы жидкости, природы граничащей фазы, температуры, давления (если граничащая фаза газ), а также от природы и концентрации растворенных веществ.

Поверхностное натяжение жидкостей уменьшается с ростом температуры. Это означает, что при критической температуре граница раздела между фазами исчезает и система газ-жидкость из гетерогенной превращается в гомогенную. Поэтому величина поверхностного натяжения является мерой гетерогенности системы, причем не только газ–жидкость, но и жидкость–жидкость.

При повышении давления увеличивается взаимодействие поверхностных молекул жидкости с молекулами газовой фазы и уменьшается избыток энергии молекул на поверхности. Поэтому с повышением давления в системе жидкость – газ поверхностное натяжение уменьшается.

Растворенные вещества в зависимости от природы могут по-разному влиять на поверхностное натяжение жидкостей. Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется *поверхностной активностью*. Все вещества по способности изменять поверхностное натяжение растворителя делятся на три группы:

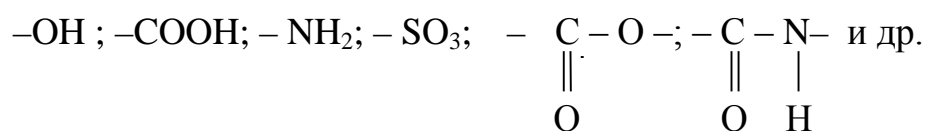
1. Поверхностно–активные вещества (ПАВ) – понижают поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПАВ – это многие органические соединения: спирты, кислоты алифатического ряда и их соли (мыла), сложные эфиры, амины, белки и др.

2. Поверхностно–инактивные вещества (ПИВ) – незначительно повышают поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПИВ – это неорганические кислоты, основания, соли, а также такие органические соединения, как глицин (аминоуксусная кислота).

3. Поверхностно-неактивные вещества (ПНВ) – практически не изменяют поверхностное натяжение растворителя. По отношению к воде ПНВ – это сахара и ряд других веществ.

Строение и классификация ПАВ.

Рассмотрим строение ПАВ ввиду их большой биологической важности. Способность вещества понижать поверхностное натяжение растворителя обуславливается наличием в его молекуле неполярной (гидрофобной) углеводородной части («хвост») и полярной гидрофильной группы («голова»). К полярным группам относятся:



Такие вещества называются дифильными. Дифильные молекулы ПАВ обозначаются общепринятым символом $\text{---}\circ$, где кружок – полярная группа, а черточка – неполярный радикал.

Длина углеводородного радикала молекулы ПАВ сильно сказывается на его поверхностной активности. Согласно правилу Дюкло-Траубе: *поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на группу $-\text{CH}_2-$* (для разбавленных водных растворов). При этом поверхностное натяжение их растворов уменьшается.

Значение поверхностных явлений в медицине.

Вода – наиболее часто применяющийся растворитель. Она обладает большим поверхностным натяжением ($72,75 \text{ мДж} / \text{м}^2$ при 20°C), поэтому по отношению к ней многие вещества являются поверхностно-активными. Поверхностное натяжение биологических жидкостей (например, сыворотки крови – см. табл.7.1) меньше воды вследствие наличия в них ПАВ различной природы (кислоты жирного ряда, стероиды и др.). В результате эти вещества самопроизвольно накапливаются (адсорбируются) у стенок сосудов, клеточных мембран, что облегчает их проникновение сквозь эти мембраны.

Изменение поверхностного натяжения биологических жидкостей используется в диагностических целях. К примеру, поверхностное натяжение плазмы крови значительно изменяется при различных заболеваниях (анафилактический шок, рак и др.). С возрастом человека поверхностное натяжение сыворотки крови уменьшается.

Из многочисленных методов измерения поверхностного натяжения при биохимических, физиологических и клинических исследованиях чаще всего используют сталагмометрический метод и метод продавливания пузырьков воздуха.

Адсорбция на подвижной границе раздела фаз(на поверхности жидкости)

Любая система в соответствии со вторым началом термодинамики стремится самопроизвольно перейти в такое состояние, при котором она обладает минимальным запасом энергии Гиббса. Следовательно, она стремится к минимуму поверхностной энергии Гиббса ($G_s = \sigma \cdot S$). Поэтому система, образованная одним компонентом, к примеру чистым растворителем ($\sigma = \text{const}$ при $T = \text{const}$), может понизить запас своей поверхностной энергии Гиббса в данных условиях только одним путем – принять форму, при которой поверхность раздела фаз минимальна.

Процесс самопроизвольного перераспределения растворенного вещества на границе раздела фаз относительно объема раствора называется *адсорбцией* (Γ), и количественно её измеряют в моль/м² или ммоль/см². Измерить избыточное количество адсорбированного вещества непосредственно на границах жидкость–газ и жидкость–жидкость нелегко из-за его небольшого количества на границе раздела фаз по сравнению с количеством в объеме. Поэтому величину адсорбции обычно вычисляют с помощью уравнения Гиббса, которое выведено на основании второго начала термодинамики:

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT},$$

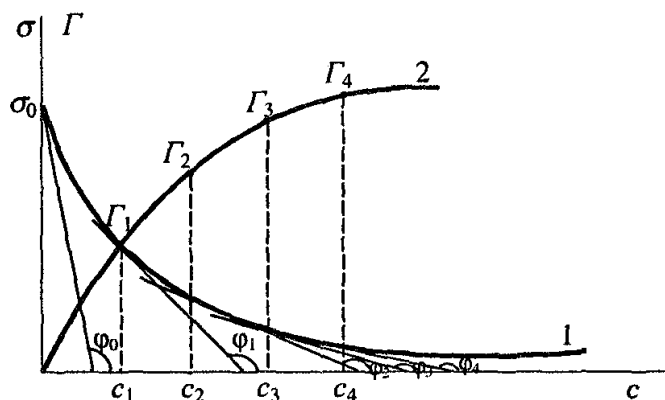
где Γ – количество вещества, адсорбированного единицей поверхности раздела фаз, моль/м²; C – равновесная молярная концентрация растворенного вещества, моль/л; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; $-\frac{d\sigma}{dC}$ –

первая производная поверхностного натяжения по концентрации, взятая со знаком минус.

При узких интервалах концентраций производную в уравнении Гиббса можно заменить отношением конечных изменений:

$$\Gamma = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT}, \quad (7.5)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ – это изменение поверхностного натяжения при увеличении концентрации раствора на $\Delta C = C_2 - C_1$.



Изотерма поверхностного натяжения водного раствора ПАВ, $\sigma = f(C)$; изотерма адсорбции Гиббса, $\Gamma = f(C)$

Уравнение Гиббса отражает следующую зависимость: чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с увеличением концентрации адсорбируемого вещества, тем больше его поверхностная активность. Это свидетельствует о том, что знак минус указывает на обратную зависимость между величиной адсорбции Γ и поверхностным натяжением σ .

Если $\Delta\sigma / \Delta C < 0$, то $\Gamma > 0$, т.е. адсорбция положительна (вещество накапливается на поверхности раздела фаз), и это характерно для поверхностно-активных веществ. Если же $\Delta\sigma / \Delta C > 0$, то $\Gamma < 0$, т.е. адсорбция отрицательна (вещество накапливается в объеме) и это характерно для поверхностно-инактивных веществ.

Для расчета величины адсорбции по уравнению Гиббса измеряют поверхностное натяжение для нескольких растворов поверхностно-активного вещества с разной концентрацией $C_1, C_2...$ при определенной температуре и по данным опыта строят кривую $\sigma = f(C)$ как показано на рис.5. В точках этой кривой, соответствующих концентрациям $C_1, C_2...$, проводят касательные и определяют тангенсы угла их наклона α к оси абсцисс:

$$\operatorname{tg}\alpha_1 = \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}\right)_1; \quad \operatorname{tg}\alpha_2 = \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}\right)_2.$$

Величины $\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}\right)_1$ и $\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}\right)_2$, соответствующие концентрациям $C_1, C_2...$, умножают на $-\frac{C_1}{RT}, -\frac{C_2}{RT}, \dots$, получают величины $\Gamma_1, \Gamma_2...$, наносят их на график

$\Gamma = f(C)$ и получают кривую изотермы адсорбции Гиббса (рис.5).

Результаты проверок уравнения Гиббса, проведенных различными методами, практически совпадали с величиной адсорбции, определенной экспериментально и вычисленной по уравнению Гиббса.

Адсорбция вещества – обратимый процесс, заканчивающийся установлением адсорбционного равновесия, при котором скорость адсорбции равна скорости обратного процесса – десорбции.

Зависимость адсорбции от равновесной концентрации растворенного вещества при постоянной температуре называют изотермой адсорбции.

Адсорбция поверхностно-активных веществ одного и того же гомологического ряда изменяется в соответствии с правилом Дюкло – Траубе: с ростом длины углеводородного радикала молекул ПАВ адсорбция вещества увеличивается.

Помимо природы и концентрации растворенного вещества, его адсорбция на поверхности жидкости также зависит от температуры: с ростом температуры адсорбция уменьшается.

Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое. Структура биологических мембран

Существование минимального значения поверхностного натяжения у растворов ПАВ и предельного значения адсорбции (Γ_{∞}) позволили И.Лэнгмюру (1881-1957) высказать предложение об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной). При адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством с полярной фазой (например, с водой) втягивается в нее. В то же время неполярная группа выталкивается в неполярную фазу (рис.8).

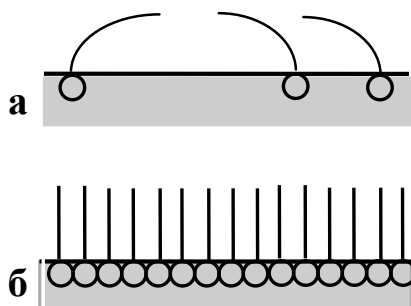


Рис.8. Структура мономолекулярного слоя по Лэнгмюру

При малых концентрациях ПАВ углеводородные радикалы «лежат» на поверхности полярной жидкости, а полярные группировки погружены в нее (рис.8 а).

С увеличением концентрации ПАВ в растворе число молекул, находящихся в поверхностном слое, возрастает. Это приводит в пределе к образованию на граничной поверхности насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя (рис.8 б), в котором молекулы ПАВ предельно ориентированы. Данный слой образно называется молекулярным частоколом Лэнгмюра. Существованием мономолекулярного насыщенного слоя объясняется постоянство предельной адсорбции Γ_{∞} у органических веществ одного и того же гомологического ряда.

Представления об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое сыграли большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран.

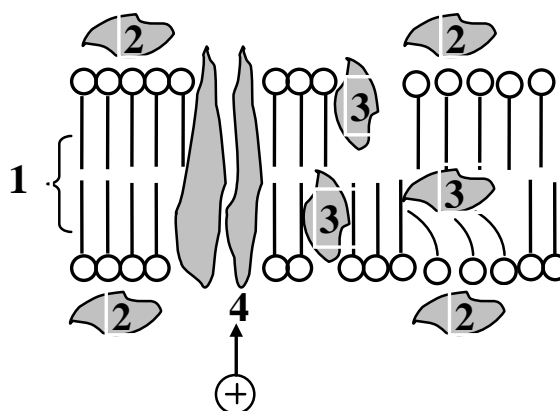


Рис.9. Мозаичная модель строения биологической мембраны:

- 1 – липидный бислой;*
- 2 – поверхностные белки;*
- 3 – интегральные белки;*
- 4 – ионный канал*

Клеточные мембраны образованы главным образом молекулами двух типов: липидами и белками.

Липиды нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях. Особенностью мембранных липидов является то, что на одном конце их молекулы есть полярные группы (например, $-\text{COOH}$), обладающие гидрофильными свойствами, тогда как другой ее конец представляет собой длинную углеводородную цепь с гидрофобными свойствами. Липиды образуют бимолекулярные пленки (толщиной около 70 \AA), в которых полярные группы располагаются на обеих поверхностях мембраны, а неполярные погружены внутрь ее.

Молекулы белка могут располагаться вблизи внешней и внутренней поверхностей мембраны, а также проникать, частично или полностью, через всю ее толщину.

Обычно клеточные мембраны весьма прочны и обладают свойствами электрического изолятора. Биологические мембраны не являются жесткими структурами. Например, во многих случаях белки и липиды внутри мембран находятся в постоянном движении.

Адсорбция на неподвижной границе раздела (на поверхности твердого вещества)

Под адсорбцией на неподвижной границе раздела фаз понимается накопление одного вещества на поверхности другого.

Твердое вещество, на поверхности которого накапливается другое вещество, называется *адсорбентом*, а поглощаемое вещество – *адсорбатом* или *адсорбтивом*.

В энергетическом отношении участки поверхности твердого тела неравноценны. Участки поверхности с наибольшим локальным запасом поверхностной энергии Гиббса называются активными центрами, на которых в первую очередь и происходит адсорбция.

Адсорбцию можно рассматривать как взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента. Это взаимодействие может быть различным, вследствие чего различают физическую и химическую адсорбцию.

При физической адсорбции адсорбент и адсорбат взаимодействуют за счет сил Ван-дер-Ваальса. Физическая адсорбция протекает самопроизвольно, обратима и мало специфична. С увеличением температуры физическая адсорбция уменьшается.

При химической адсорбции (хемосорбции) между адсорбентом и адсорбатом образуется химическая связь и каждый теряет свою индивидуальность. Хемосорбция подобна химической реакции и обычно сопровождается образованием на границе раздела фаз соединений.

Энергия взаимодействия при хемосорбции составляет 40–400 кДж/моль, т.е. на 1–2 порядка больше этой величины для физической адсорбции (10 – 40 кДж/моль). Хемосорбция, как правило, мономолекулярна. Если она происходит с малым тепловым эффектом, то это часто указывает на протекание параллельного процесса, требующего затрат энергии (например, диссоциации молекул адсорбата на поверхности).

Хемосорбция характеризуется специфичностью взаимодействия и часто необратима. При химической адсорбции вместо адсорбированного вещества может десорбироваться другое соединение.

Указанные виды взаимодействия в разной мере проявляются на различных этапах процесса адсорбции. Так, при адсорбции газов поверхностями твердых тел на начальном этапе процесса участвуют в основном химические силы взаимодействия. Например, поглощение CO_2 и O_2 активными углями при низком давлении сопровождается образованием химических связей между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента. При этом выделяется значительное количество энергии. На более поздних этапах процесса адсорбции (при высоких давлениях газов) в действие вступают физические силы.

Обычно процесс адсорбции обратим. Некоторые частицы могут отрываться от поверхности адсорбента и уходить в окружающее пространство. Этот процесс называется десорбцией. Со временем оба процесса приводят систему в состояние адсорбционного равновесия: адсорбция \rightleftharpoons десорбция .

Адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбата, от температуры, от удельной поверхности адсорбента, от давления адсорбата (для адсорбции газов), от природы растворителя и концентрации адсорбата в растворе (для адсорбции из растворов).

Неполярные адсорбенты, например, графитированная сажа или активированный уголь, лучше адсорбируют неполярные органические соединения. Полярные адсорбаты лучше адсорбируются на поверхности полярных адсорбентов, таких, к примеру, как силикагель, оксид алюминия, целлюлоза и др.

При одной и той же массе адсорбента адсорбция возрастает с увеличением удельной поверхности (т.е. измельчении) адсорбента.

Уравнение Гиббса универсально для расчета величины адсорбции, т.е. применимо как для подвижных границ раздела, так и для неподвижных. Но на практике невозможно измерить величину поверхностного натяжения на поверхности твердого вещества.

Для описания экспериментально полученных данных по адсорбции на поверхности как твердого вещества, так и жидкости, предложено большое число уравнений, но чаще используются уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Мономолекулярная теория адсорбции. Уравнение Лэнгмюра

Мономолекулярная теория адсорбции была предложена в 1915 году американским физико-химиком И.Лэнгмюром и включает следующие положения:

1. Частицы адсорбируемого вещества располагаются только на активных центрах, представляющих собой отдельные атомы или группы атомов, выступающие над поверхностью адсорбента, и характеризующиеся наибольшей ненасыщенностью химических связей.

2. Каждая частица адсорбируемого вещества (адсорбата) занимает один активный центр адсорбента.

3. Адсорбция заканчивается как только образуется мономолекулярный слой. В этот момент все активные центры заняты и поверхность адсорбента покрыта слоем адсорбата толщиной в одну молекулу.

4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного промежутка времени, после чего покидают поверхность (десорбируются) и их место занимают другие молекулы, т.е. адсорбция носит динамический характер. При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны.

5. Взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует. Это означает, что пребывание молекул на активных центрах не влияет на процесс адсорбции на соседних активных центрах, что, строго говоря, неверно.

Исходя из приведенных выше положений, Лэнгмюр смог дать общее уравнение изотермы адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C}, \quad (8.8)$$

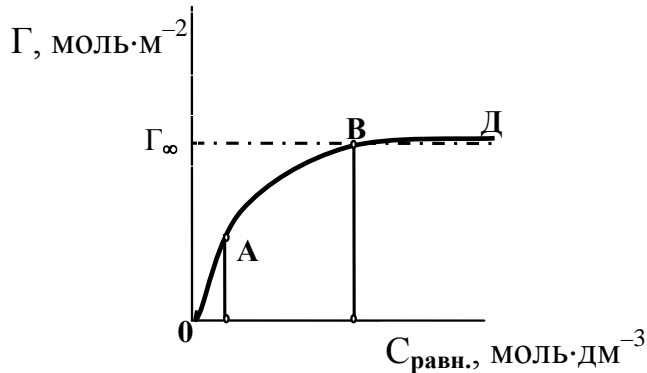
где Γ_{∞} – предельная адсорбция, наблюдаемая при степени заполнения поверхности адсорбтивом равном 1, моль/м²; K – константа, численно равная половине предельной адсорбции; C – равновесная концентрация раствора, моль/дм³.

В случае адсорбции газов и паров в уравнении (7.8) равновесную концентрацию раствора заменяют значением равновесного парциального давления газа или пара (p):

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{P}{K + P}. \quad (8.9)$$

Анализ уравнения Лэнгмюра показывает, что в зависимости от равновесной концентрации (давления) адсорбата оно может принимать

различные формы. При очень малых концентрациях ($C \ll K$) величиной C в знаменателе уравнения (7.8) можно пренебречь, и тогда это уравнение принимает линейную форму: $\Gamma = (\Gamma_{\infty} / K) \cdot C$,



*Рис. 10. Изотерма адсорбции Лэнгмюра.
Пояснения в тексте*

т.е. зависимость между концентрацией и адсорбцией изображается прямой, проходящей через начало осей координат (рис.10, участок ОА). Если концентрация велика ($C \gg K$), то величиной K в знаменателе можно пренебречь, и тогда $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, т.е. количество адсорбированного вещества достигает максимальной величины и от концентрации больше не зависит (участок ВД). При средних концентрациях уравнению Лэнгмюра можно придать вид, который отвечает параболическому участку изотермы адсорбции (участок АВ).

Когда $K = C$, то $\Gamma = 1/2 \Gamma_{\infty}$. Из этого следует, что константа K в уравнении Лэнгмюра численно равна такой равновесной концентрации, при которой одна половина активных центров на поверхности адсорбента занята молекулами адсорбтива, а другая остается свободной.

Уравнение Фрейндлиха

Представления, развитые И.Лэнгмюром, в значительной степени идеализируют и упрощают действительную картину адсорбции. На самом деле поверхность большинства адсорбентов неоднородна, между адсорбированными частицами может быть взаимодействие и адсорбция часто не ограничивается образованием мономолекулярного слоя. В этом случае уравнение изотермы адсорбции усложняется. Г.Фрейндлих предположил, что масса адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящаяся на единицу массы адсорбента, должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для твердого вещества, адсорбируемого из раствора), возведенной в какую-то дробную степень. Иными словами, чем выше давление газа или чем больше концентрация растворенного вещества, тем больше вещества будет адсорбироваться на поверхности адсорбента. Однако эта зависимость носит не прямопропорциональный, а параболический характер. Данное положение выражается эмпирическим (т.е. выведенном на основе экспериментальных данных) уравнением Г.Фрейндлиха:

$$\Gamma = K_{\phi} P^{1/n} \quad \text{или} \quad \Gamma = K_{\phi} C^{1/n}, \quad (8.13)$$

где P – равновесное давление газа в системе; C – равновесная концентрация;

K_{ϕ} и $1/n$ – константы.

Уравнение Фрейндлиха представляет собой уравнение параболы (рис.11) и не может объяснить почти прямолинейного нарастания адсорбции при низких концентрациях, а также предельного значения адсорбции, не зависящего от концентрации. Константа $1/n$ характеризует кривизну изотермы адсорбции, т.е. отклонение изотермы от прямой; K_{ϕ} представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной 1 моль / л (при $C = 1$ моль/л и $\Gamma = K_{\phi}$). Константа K_{ϕ} обычно колеблется в широких пределах. Показатель $1/n$ является правильной дробью.

С повышением температуры значение K_ϕ должно уменьшаться, а $1/n$ – увеличиваться. Очевидно, почти прямолинейный участок изотермы для малых давлений или концентраций можно получить с помощью уравнения Г. Фрейндлиха только в том случае, если $1/n = 1$. Точно также горизонтальный прямолинейный участок изотермы, соответствующий высоким давлениям или концентрациям, можно получить только при $1/n = 0$.

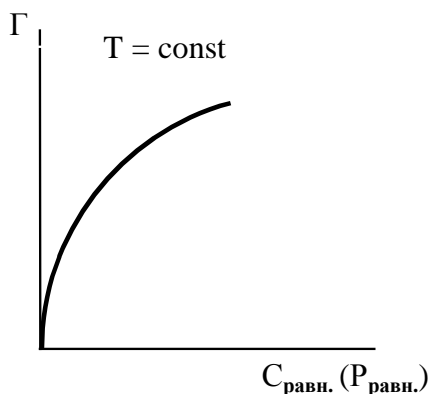


Рис.11. Изотерма адсорбции Фрейндлиха

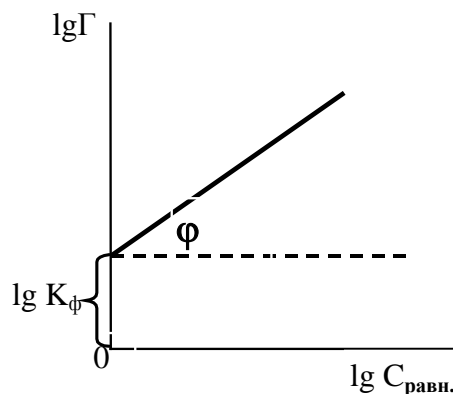


Рис.12. Графическое нахождение констант в уравнении Фрейндлиха

Таким образом, показатель $1/n$ по существу сам является функцией C или P . Поскольку $1/n$ принимается за постоянное число, лежащее в пределах 0,2-1 (для адсорбции из газовой среды) или 0,1-0,5 (для адсорбции из растворов), то уравнение Фрейндлиха пригодно лишь для интервала средних давлений или концентраций. Аналитически адсорбционные изотермы в целом гораздо лучше описываются уравнением Лэнгмюра.

Константы уравнения Фрейндлиха легко найти графически по изотерме, построенной в логарифмических координатах (рис.12). Так, для адсорбции из раствора имеем:

$$\lg \Gamma = \lg K_\phi + 1/n \lg C. \quad (8.14)$$

Зависимость $\lg \Gamma$ от $\lg C$ выражается прямой линией. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\lg K_\phi$, а тангенс угла (ϕ)

наклона прямой к оси абсцисс равен $1/n$. Следует заметить, что при логарифмировании уравнения (13) Γ принято выражать в моль / г, а $C_{\text{равн.}}$ – в моль / л.

Адсорбция на границе раздела твердое тело – газ

Явление концентрирования газов на границе твердое тело – газ (адсорбция газов твердыми телами) открыли в конце XVIII в. независимо друг от друга шведский химик и фармацевт К. Шееле (1742-1786) и итальянский профессор Ф.Фонтана (1730-1805).

Ф. Фонтана обнаружил, что свежепрокаленный древесный уголь способен поглощать различные газы в объемах, значительно превосходящих его собственный объем.

К. Шееле установил, что в ряде случаев указанный выше процесс обратим: при изменении условий поглощенный газ может выделяться.

Адсорбция газа на твердом теле является простейшим случаем адсорбции, так как система состоит всего из двух компонентов.

Адсорбция газа, как уже отмечалось, будет зависеть от температуры, давления, природы адсорбата, от природы и удельной поверхности адсорбента.

С повышением давления газа или пара адсорбция их твердым телом увеличивается. На поверхности твердого тела при прочих равных условиях лучше адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость. Например, активированный уголь хорошо адсорбирует хлор ($T_{\text{кип}} = 239,7 \text{ К}$), аммиак ($T_{\text{кип.}} = 240,0 \text{ К}$), но не адсорбирует CO_2 ($T_{\text{кип.}} = 83,0 \text{ К}$), азот ($T_{\text{кип}} = 77,0 \text{ К}$), водород ($T_{\text{кип}} = 20,0 \text{ К}$). Вследствие плохой адсорбции в зоне пожара, где много оксида углерода (II), нельзя пользоваться обычным противогазом.

Адсорбция на границе раздела твердое тело–раствор

Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами – более сложный процесс, чем адсорбция газов твердыми телами, поскольку она осложняется рядом факторов:

1) присутствием третьего компонента – растворителя, молекулы которого могут конкурировать с молекулами адсорбата за места на поверхности адсорбента;

2) взаимодействием между молекулами адсорбата и растворителя;

3) электростатическим взаимодействием между поверхностью адсорбента и ионами адсорбата, если он является электролитом.

Адсорбция неэлектролитов и слабых электролитов. Явление адсорбции из растворов твердыми телами было открыто и изучено в 1785 г. русским химиком и фармацевтом Т.Е.Ловицем (1757-1804).

Неэлектролиты и слабые электролиты на поверхности адсорбента адсорбируются из растворов в виде молекул. Такой процесс называется *молекулярной адсорбцией*. В результате адсорбции концентрация растворенного вещества в растворе уменьшается. Величину адсорбции из раствора можно определить по разности исходной и равновесной концентраций адсорбата в растворе:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (8.15)$$

где C_0 – исходная концентрация адсорбата, моль·л⁻¹; C – равновесная концентрация адсорбата, моль·л⁻¹; V – объем раствора адсорбата, из которого происходила адсорбция, л; m – масса адсорбента, кг; Γ – адсорбция, моль·кг⁻¹.

В данном случае адсорбция зависит от природы адсорбента и растворителя, от природы и концентрации адсорбата, от температуры, а также от удельной поверхности адсорбента.

Физико-химик П.А.Ребиндер (1898-1972) сформулировал правило выравнивания полярностей: ***на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей; на неполярных адсорбентах – неполярные адсорбаты из полярных растворителей.***

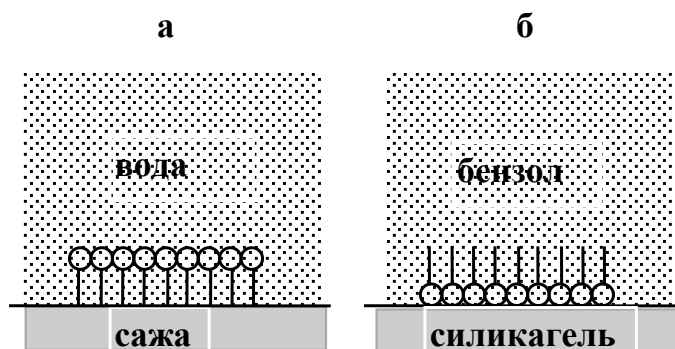
Для системы адсорбат–адсорбент влияние природы растворителя на адсорбцию можно также сформулировать в виде правила: ***чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбат, тем он хуже адсорбируется; чем хуже растворяется – тем лучше из него адсорбируется.***

Эти правила можно объяснить тем, что процесс адсорбции из растворов обуславливается энергией взаимодействия не только между молекулами адсорбата и активными адсорбционными центрами адсорбента, но и между молекулами растворителя и активными адсорбционными центрами.

С ростом концентрации раствора адсорбция на границе раздела твердое тело–раствор возрастает до некоторого предельного значения.

При адсорбции ПАВ на границе раздела твердое тело – раствор так же, как и на границе раствор–газ, молекулы адсорбата ориентированы по–разному в зависимости от природы адсорбента и растворителя.

В системе неполярный адсорбент – полярный растворитель неполярная часть молекулы адсорбата («хвост») обращена к поверхности адсорбента, а полярная часть («голова») погружена в растворитель (рис.13 а). В этом случае адсорбция ПАВ подчиняется правилу Дюкло-Траубе: с ростом длины углеводородного радикала адсорбция увеличивается.



*Рис.13. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела твердое тело–раствор.
Пояснения в тексте*

В системе полярный адсорбент – неполярный растворитель молекулы адсорбата, наоборот, обращены полярной частью к поверхности адсорбента, а неполярная их часть погружена в растворитель (рис.13б), и при адсорбции ПАВ выполняется обратное правило Дюкло – Траубе: с ростом длины углеводородного радикала адсорбция уменьшается. Обращение правила объясняется тем, что с ростом длины углеводородной цепочки растет растворимость ПАВ в неполярных растворителях.

Адсорбция сильных электролитов. В растворах сильных электролитов растворенное вещество находится в полностью ионизированном состоянии. Поэтому для их адсорбции характерен ряд особенностей, например, ионы адсорбируются в основном на полярных адсорбентах и плохо адсорбируются на неполярных.

Основными факторами, обуславливающими специфичность адсорбции сильных электролитов, являются знак заряда поверхности адсорбента, величина и знак заряда иона электролита, а также его радиус и степень сольватации (гидратации). На положительно заряженных участках поверхности адсорбента из раствора адсорбируются анионы, на отрицательно заряженных – катионы.

$Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$
 ↑
 увеличение радиуса гидратированного катиона;
 уменьшение адсорбции.

$NO_3^- > I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
 ↑
 увеличение радиуса гидратированного аниона;
 уменьшение адсорбции

Рис.14. Лиотропные ряды адсорбции катионов и анионов из водных растворов

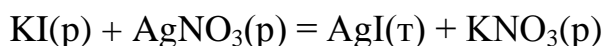
Установлено, что адсорбционная способность ионов (особенно катионов) на поверхности адсорбента возрастает с увеличением их заряда.

Экспериментально также установлено следующее правило: при одинаковых зарядах адсорбционная способность больше у тех ионов, радиус которых в сольватированном (гидратированном) состоянии меньше. Согласно этому правилу, ионы по адсорбционной способности располагаются в определенной последовательности, получившей название лиотропных рядов (рис.14).

Различают следующие виды адсорбции сильных электролитов: избирательную и обменную.

Избирательная адсорбция подчиняется правилу, установленному американским физико-химиком К.Фаянсом (1887-1975): на поверхности данного адсорбента адсорбируются преимущественно ионы, родственные природе адсорбента и способные достраивать его кристаллическую решетку.

Иллюстрацией правила Фаянса может служить зарядка поверхности кристаллического осадка серебра иодида, полученного в результате следующей реакции:



Поверхность осадка при эквивалентных количествах KI и AgNO₃ не заряжена (рис.15а); при избытке AgNO₃ заряжается положительно в следствии адсорбции ионов Ag⁺ (рис.15б), а при избытке KI– отрицательно из-за адсорбции I⁻ ионов (рис.15в).

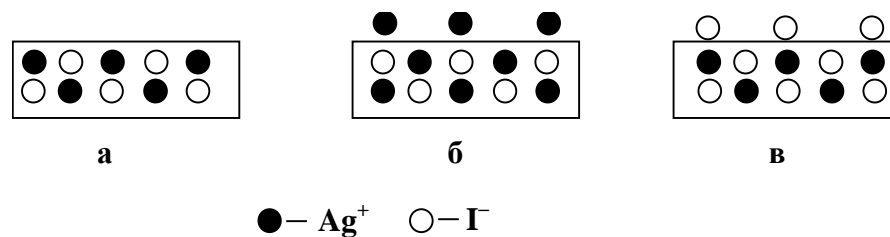


Рис. 15. Возникновение заряда на поверхности адсорбента (кристаллов AgI) вследствие избирательной адсорбции ионов из раствора:
 а) $C(\text{AgNO}_3) = C(\text{KI})$; б) $C(\text{AgNO}_3) > C(\text{KI})$; в) $C(\text{AgNO}_3) < C(\text{KI})$

Ионообменная адсорбция представляет собой процесс, при котором адсорбент и раствор обмениваются между собой одноименно заряженными ионами в эквивалентных количествах. Адсорбенты, способные к обмену ионами, называются ионитами.

Иониты в медицине и биологии. Иониты – новое эффективное терапевтическое средство для регулирования водно-солевого баланса. Например, рН желудочного сока в норме 1,7–3,5, а при повышенной кислотности $\text{pH} < 1,7$. Для снижения кислотности желудочного сока при различных заболеваниях применяют иониты в OH^- -форме (аниониты). Действие анионитов объясняется протеканием реакции обмена анионов: $\text{R}-\text{Kt}^+\text{OH}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{R}-\text{Kt}^+\text{Cl}^- + \text{OH}^-$. Образующиеся в этой реакции OH^- -ионы нейтрализуют H^+ -ионы ($\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$), в результате чего концентрация свободной кислоты в желудочном соке понижается.

Вторая важная задача, решаемая в принципе с использованием катионитов, – это выведение из организма избыточных ионов натрия, а в некоторых случаях – избыточных ионов калия. В организме ионы натрия находятся в основном в межклеточной жидкости и по содержанию в ней среди других электролитных составляющих занимают первое место (136-145

ммоль/л). Ионы натрия – один из регуляторов осмотического давления межклеточной жидкости. Задержка их в организме при сердечно-сосудистых заболеваниях, почечной недостаточности приводит к задержке воды, и тем самым вызывает отеки и водянку. Ионы натрия поступают в желудочно-кишечный тракт непосредственно с пищей, а также проникают из крови в кишечник и обратно через кишечную стенку. Выведение ионов натрия и предотвращение их поступления с пищей (бессолевая диета) при лечении, например, гипертонии очень тяжело переносится больным из-за однообразия питания. Если вместе с обычной пищей принимать ионит в H^+ -форме, то содержащиеся в пище ионы натрия сорбируются этим катионитом ($R-An^-H^+ + Na^+ \rightleftharpoons R-An^-Na^+ + H^+$) и с ним выводятся из организма. Но применение катионитов может вызвать нежелательный ацидоз. Кроме ионов натрия, катиониты могут сорбировать ионы калия, кальция, магния, и тем самым вызывать изменение их уровня в организме. Поэтому применяют смеси катионитов в H^+ - и K^+ -формах, H^+ - и NH_4^+ -формах.

В разработанные системы оказания неотложной помощи и лечения лучевых поражений включены меры по предупреждению всасывания радиоактивных веществ и ускорению их выведения из организма. Среди этих мер немаловажное место занимает применение ионообменных материалов (органические иониты, двуокись титана, карбоксиметилцеллюлоза, глины). Они входят в состав композиций, применяемых для дезактивации неповрежденных кожных покровов. В этих композициях ионообменный материал играет роль твердых добавок, улучшающих механическую очистку кожи. Кроме того, он облегчает ионообменную сорбцию радионуклида. При загрязнении кожных покровов ран и ссадин радиоактивным стронцием их рекомендуется обрабатывать не только физиологическим раствором, но и вокацитом (препарат высокоокисленной целлюлозы) – он способен поглощать стронций. Для выведения из организма радионуклидов K, Ca, Li, Na, Ag рекомендуется использовать органический катионит КУ-2 (как правило, в H^+ -форме). Для выведения стронция при отравлении ^{90}Sr ,

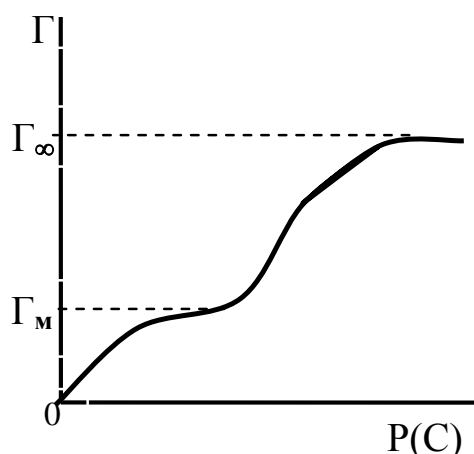
продуктами деления урана или плутония, в результате которого образуются ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{140}Ba целесообразно применять кремнесурьмяный катионит – полисурьмин – он признан наиболее эффективным в таких случаях.

Наряду с применением молекулярных сорбентов в гемосорбции (способ очистки крови от токсических веществ различного происхождения) используются также иониты для сорбции ионизированных веществ, в основном электролитных составляющих – K^+ , Na^+ , Ca^{2+} . Сорбционный метод с использованием ионитов можно применять также для очистки других биологических жидкостей: лимфы, плазмы после отделения ее от форменных элементов.

Иониты выполняют важные функции в биологических исследованиях: они применяются для изоляции, выделения и частичной очистки вирусов при изготовлении вирусных вакцин. Для консервирования и стабилизации донорской крови используют фосфат и другие производные целлюлозы. Преждевременное свертывание крови предупреждается удалением из плазмы солей кальция и заменой их с помощью ионного обмена солями калия. Продукт окисления целлюлозы монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ) – используется в хирургии в качестве гемостатического, бактерицидного и рассасывающегося средства, а также носителя лекарственных соединений.

Полимолекулярная адсорбция. Теория Поляни и БЭТ

Часто процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности адсорбента не одного слоя молекул адсорбтива, а полимолекулярного адсорбционного слоя. В этом случае изотерма адсорбции отличается от Лэнгмюровской и имеет более сложный вид (рис.16).



*Рис.16. Вид изотермы, характерной для полимолекулярной адсорбции (изотерма адсорбции БЭТ).
 Γ_m – насыщение монослоя;
 Γ_∞ – предельное насыщение*

Возможность образования полимолекулярных слоев рассматривается в теории М.Поляни (1915). Основное положение которой заключается в том, что адсорбция допускает существование на поверхности твердых адсорбентов адсорбционных сил, действующих на расстоянии, значительно превышающем диаметр молекул адсорбтива. По природе адсорбционные силы являются силами Ван-дер-Ваальса. Молекулы газа, попадая в адсорбционное поле, притягиваются поверхностью адсорбента, в результате чего образуется полимолекулярный слой, плотность которого убывает по мере удаления от поверхности адсорбента.

Теория Поляни не дает математическое выражение изотермы адсорбции, но ее представления легли в основу современной теории объемного заполнения пор адсорбента молекулами адсорбтива.

С.Брунаэр, П.Эммет и Е.Теллер (1935-1940 г) создали наиболее общую теорию полимолекулярной адсорбции, так называемую – теорию БЭТ.

Основными положениями ее являются:

1. На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров.

2. Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой возможный активный центр для адсорбции следующего адсорбционного слоя.

3. Взаимодействия соседних адсорбированных молекул в первом и последнем слоях отсутствуют.

4. Предполагается, что все молекулы во втором и более далеких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.

Таким образом, адсорбированную фазу можно представить как совокупность адсорбционных комплексов – цепей молекул, первая из которых связана с поверхностью адсорбента. Все эти цепи энергетически не взаимодействуют друг с другом. Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ представлена на рис.17.

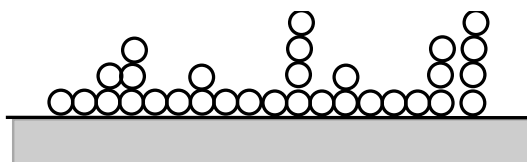


Рис.17. Схема строения адсорбционного слоя по теории БЭТ

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Особенности энергетического состояния поверхностей раздела фаз. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.

2. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Изотермы поверхностного натяжения. Правило Дюкло-Траубе. Сталагмометрический метод измерения поверхностного натяжения жидкостей.

3. Адсорбция на поверхности раздела жидкость–газ и жидкость–жидкость. Уравнение Гиббса, его анализ. Ориентация молекул в поверхностном слое; структура липидного бислоя биологических мембран.

4. Адсорбция на поверхности раздела твердое тело–газ и твердое тело–жидкость. Изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха. Уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха, их анализ.

5. Адсорбция на поверхности твердого адсорбента из раствора. Иониты в биологии и медицине. Ионный обмен в биологических жидкостях.

6. Значение поверхностных явлений в биологии и медицине. Использование адсорбции в медицине и медико-биологических исследованиях.

7. Полимолекулярная адсорбция. Изотерма БЭТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение зависимости поверхностного натяжения растворов от длины углеводородной цепи и концентрации поверхностно-активных веществ.

Цель работы: изучить влияние длины углеводородной цепи и концентрации ПАВ на величину поверхностного натяжения растворов.

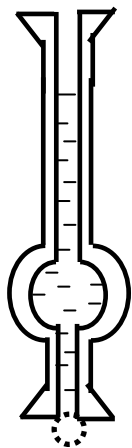


Рис.18.Схема сталагмометра

Сущность работы сводится к подсчету числа капель исследуемых растворов ПАВ и воды, вытекающих из одного и того же объема. Для определения поверхностного натяжения пользуются сталагмометром Траубе (рис.18), поэтому сам метод определения поверхностного натяжения называется сталагмометрическим. Он

сводится к следующему. Жидкость засасывают выше верхней метки, и когда ее уровень опустится до верхней метки, начинают считать число капель, вытекающих из трубки, до тех пор, пока уровень не достигнет нижней метки.

Капля вытекает из капилляра и отрывается под действием собственной массы. Но поверхностное натяжение стремится противодействовать

вытеканию капли, поскольку ее образование связано с увеличением поверхности жидкости.

Чем больше поверхностное натяжение, тем больше должна быть масса капли, чтобы она могла преодолеть поверхностное натяжение и оторваться. Таким образом, поверхностное натяжение σ пропорционально плотности ρ и обратно пропорционально числу капель, вытекающих из одного и того же объема.

Поверхностное натяжение определяется по формуле:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n}; \quad \sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\rho \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n}, \quad (8.16)$$

где σ и $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ – поверхностное натяжение исследуемой жидкости и воды соответственно, ρ и $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотности исследуемой жидкости и воды; n и $n_{\text{H}_2\text{O}}$ – число капель исследуемой жидкости и воды.

Для разбавленных водных растворов, плотность которых мало отличается от единицы, формулу можно упростить:

$$\sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n}, \quad (8.17)$$

где $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,8 \text{ мДж/м}^2$ при 20°C .

Из формулы (8.17) видно, что для определения поверхностного натяжения достаточно подсчитать число капель исследуемой жидкости и воды.

1. Определите зависимость поверхностного натяжения растворов от длины углеводородной цепи ПАВ.

Вначале определите число капель воды, затем подсчитайте число капель 0,1М водных растворов следующих спиртов в указанном порядке: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Рассчитайте поверхностное натяжение этих спиртов по формуле (8.17). Постройте кривую зависимости σ от числа углеродных атомов в молекулах спиртов (n атомов С). Сделайте вывод о зависимости поверхностного натяжения водных растворов спиртов от длины углеводородной цепи молекул спирта.

2. Определите зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ.

Как и в задании 1, вначале подсчитайте число капель воды, затем число капель водных растворов амилового спирта следующих концентраций: 0,01М, 0,025М, 0,05М, 0,1М, 0,2 М. Подсчет капель следует начинать с растворов низшей концентрации.

Рассчитайте поверхностное натяжение водных растворов амилового спирта по формуле (8.17). Графически представьте зависимость поверхностного натяжения водных растворов спирта от его концентрации. Сделайте вывод о зависимости поверхностного натяжения растворов амилового спирта от его концентрации.

Работа 2. Изучение адсорбции вещества из раствора на твердом адсорбенте.

Цель работы: экспериментально определить величину адсорбции уксусной кислоты из раствора на угле.

Сущность работы сводится к приведению растворов известной концентрации в контакт с адсорбентом. После установления между ними адсорбционного равновесия определяют концентрацию равновесного раствора. Количество адсорбированного вещества из раствора определяют по разности между концентрацией раствора до и после адсорбции. Определяя эту разность для растворов различной концентрации и зная массу адсорбента, получают данные об удельной адсорбции вещества при разных значениях равновесных концентраций. По этим данным строят изотерму адсорбции. В настоящей работе изотерма адсорбции удовлетворительно описывается с помощью уравнения Лэнгмюра.

Порядок выполнения работы следующий. Начертите таблицу по образцу, указанному ниже.

№ колбы	Концентрация		Объем раствора NaOH, мл	Равновесная концентрация CH ₃ COOH в фильтрате, моль/л	Адсорбция CH ₃ COOH, ммоль/г
	CH ₃ COOH в исходном растворе, моль/л	NaOH в растворе для титрования, моль/л			
1	0,1	0,2			
2	0,2	0,2			
3	0,3	0,2			
4	0,4	0,2			

С помощью мерного цилиндра в четыре сухих пронумерованных колбы налейте по 25 мл раствора уксусной кислоты указанной в таблице концентрации. В каждую колбу внесите одновременно по 0,5 г предварительно измельченного активированного угля. Содержимое колб перемешивайте круговыми движениями их в течение 10 минут. Затем растворы отфильтруйте через сухие складчатые фильтры в отдельные колбочки. Из каждого фильтрата с помощью пипетки отберите по 10 мл и перенесите в колбочки для титрования, добавьте по 2 капли индикатора фенолфталеина и оттитруйте каждую пробу раствором гидроксида натрия (до устойчивой слабо розовой окраски). Результаты титрований запишите в таблицу. Рассчитайте равновесную концентрацию уксусной кислоты по формуле:

$$C_{\text{равн.}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (8.18)$$

где $V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – объем, взятый для титрования.

Адсорбцию уксусной кислоты рассчитайте по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V_{\text{исх}} \cdot 1000}{m} \quad (\text{ммоль/г}), \quad (8.19)$$

где $C_{исх.}$ – концентрация раствора уксусной кислоты до адсорбции, моль/л, $C_{равн.}$ – концентрация раствора уксусной кислоты после адсорбции или равновесная концентрация, моль/л, $V_{исх.}$ – объем раствора кислоты, взятый для адсорбции (в нашем случае 0,025 л), m – масса адсорбента (в нашем случае 0,5 г).

Чтобы получить изотерму адсорбции, по оси абсцисс отложите равновесные концентрации $C_{равн.}$, а по оси ординат – соответствующие им значения адсорбции (Γ).

Сделайте вывод, как зависит величина адсорбции уксусной кислоты из раствора на угле от её равновесной концентрации.

ТЕСТОВЫЙ САМОКОНТРОЛЬ

1. Укажите единицы измерения поверхностного натяжения в СИ:

- а) $\frac{Н \cdot м^2}{моль}$; б) $\frac{Дж \cdot м}{моль}$; в) Дж/ м²; г) Н/м.

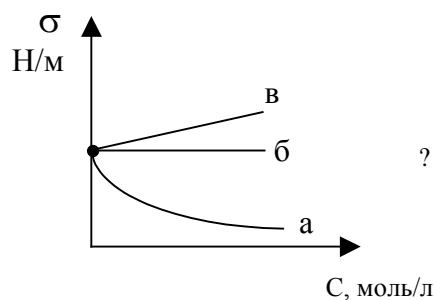
2. Какие факторы влияют на поверхностное натяжение жидкости:

- а) природа жидкости; б) природа граничащей фазы;
в) объем жидкости ($p, T - const$); г) температура ?

3. Укажите формулы поверхностно-активных веществ:

- а) C_3H_7COONa ; б) $NaHCO_3$; в) C_2H_5OH ;
г) $C_2H_5NH_2$; д) $NH_2 - CH_2 - COOH$.

4. Какая кривая отражает зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации уксусной кислоты:



5. В каком ряду веществ, формулы которых приведены ниже, поверхностное натяжение раствора сначала растет, а затем уменьшается:

- а) CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; б) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, CH_3OH ; г) CH_3OH , $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

6. Какой раствор имеет наибольшее (наименьшее) поверхностное натяжение:

- а) 0,5M $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$; б) 1M $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$;
 в) 0,1M $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COONa}$; г) 2M $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COONa}$?

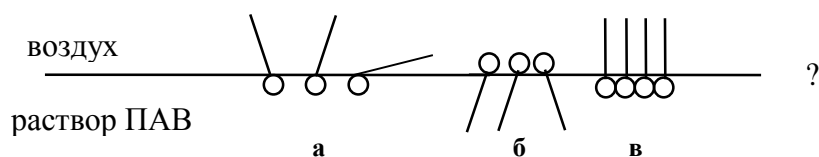
7. Если число капель водного раствора, вытекающего из сталагмометра, больше числа капель воды, то растворенное вещество:

- а) ПАВ; б) ПИВ; в) ПНВ.

8. Укажите, какие утверждения верны:

- а) состояние молекул в поверхностном слое жидкости не отличается от состояния молекул в объеме жидкости;
 б) поверхностное натяжение – это поверхностная энергия единицы площади поверхности;
 в) адсорбция – это способ изменения свободной поверхностной энергии.

9. Как могут ориентироваться молекулы ПАВ в поверхностном слое раствора:



10. Какие вещества, формулы которых указаны ниже, обладают отрицательной адсорбцией на поверхности водного раствора:

- а) NH_4NO_3 ; б) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$; в) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na}$; г) Na_2SO_3 ?

11. Укажите уравнение Гиббса:

- а) $\Gamma = \frac{n}{m}$; б) $\Gamma = K_\phi \cdot C^{1/n}$; в) $\Gamma = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT}$.

12. Адсорбция нелетучего растворенного вещества на поверхности его раствора

зависит:

- а) от природы растворенного вещества и растворителя;
 б) температуры;
 в) давления;
 г) от концентрации растворенного вещества.

13. В каких единицах измеряется адсорбция вещества на твердом адсорбенте:

- а) моль/г; б) моль/м²; в) моль/л; г) Дж/м² ?

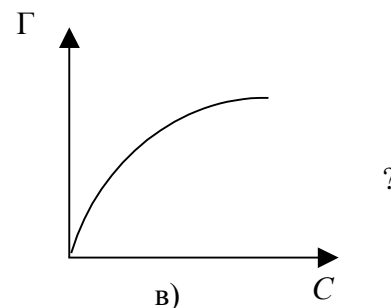
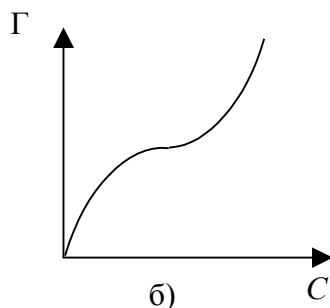
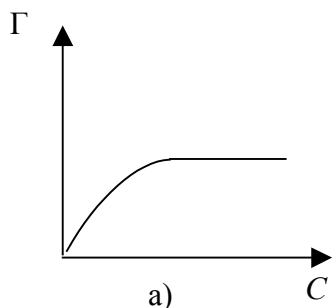
14. Укажите, какие утверждения верны:

- а) физическая адсорбция происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса;
 б) химическая адсорбция может быть необратимой;
 в) адсорбция не зависит от температуры.

15. Какой вид принимает уравнение Лэнгмюра при описании адсорбции из растворов малых концентраций:

а) $\Gamma = \Gamma_{\infty}$; б) $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K}$; в) $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{C}{K + C}$?

16.Какая кривая является изотермой адсорбции Лэнгмюра:



17.Уравнение адсорбции Фрейндлиха:

- а) справедливо для средних концентраций адсорбтива;
- б) справедливо для больших концентраций адсорбтива;
- в) является эмпирическим.

18.Адсорбция газов на твердом адсорбенте зависит:

- а) от давления;
- б) температуры;
- в) природы адсорбента и адсорбата;
- г) от удельной поверхности адсорбента.

19.В каком ряду возрастает адсорбция веществ из водных растворов на активированном угле:

- а) CH_3COOH ; CH_3COONa ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$;
- б) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; CH_3COOH ; CH_3COONa ;
- в) CH_3COONa ; CH_3COOH ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$;
- г) CH_3COONa ; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; CH_3COOH ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?

20.Адсорбция растворенного вещества из раствора на поверхности твердого адсорбента зависит:

- а) от природы адсорбента и растворенного вещества;
- б) температуры;
- в) природы растворителя;
- г) от концентрации растворенного вещества.

21.1,5 г активированного угля залили 20 мл 0,2н раствора CH_3COOH . Определите, чему равна концентрация кислоты после установления адсорбционного равновесия, если на титрование 10 мл фильтрата пошло 18 мл 0,2н раствора NaOH :

- а) 0,36 моль/г; б) 0,36 моль/л; в) 0,18 моль/г; г) 0,18 моль/л ?

22.К 100 мл раствора CH_3COOH с концентрацией 400 ммоль/л добавили 3 г активированного угля и взболтали. После достижения равновесия концентрация раствора CH_3COOH понизилась до 160 ммоль/л. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты на угле (в ммоль/г):

- а) 8000 ммоль/г; б) 8 ммоль/г; в) 16 ммоль/г; г) 80 ммоль/г.

23.Укажите, какой катион лучше всего адсорбируется на отрицательнозаряженных участках поверхности адсорбента:

- а) K^+ ; б) Na^+ ; в) Li^+ ; г) Cs^+ .

24.Укажите, какие ионы преимущественно могут адсорбироваться на поверхности кристаллического иодида серебра:

- а) K^+ ; б) Ag^+ ; в) I^- ; г) NO_3^- .

25.Укажите, какие ионы адсорбируются на ионите в H^+ -форме:

- а) K^+ ; б) Na^+ ; в) NO_3^- ; г) Cl^- .

26.Согласно теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) адсорбция завершается образованием:

а) мономолекулярного слоя;

б) цепей молекул, первая из которых связана с поверхностью адсорбента.

ЗАДАЧИ

1. Чему равно поверхностное натяжение водного раствора амилового спирта, если число капель этого раствора, вытекающего из сталагмометра, равно 72, а число капель воды – 60 ? Поверхностное натяжение воды при температуре опыта 293К равно $72,8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (плотность раствора принять равной 1 г/см³). Для решения задачи смотрите экспериментальную работу 1.

Ответ: $60,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/ м²

2. При 20⁰С поверхностное натяжение 0,2М водного раствора ПАВ равно $55 \cdot 10^{-3}$ Дж/ м². Вычислите величину адсорбции ПАВ (поверхностное натяжение воды при 20⁰С равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/ м²).

Ответ: $7,3 \cdot 10^{-6}$ моль/ м²

3. Экспериментально установлено, что величина максимальной адсорбции пропионовой кислоты на угле $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г; коэффициент К равен

$6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какая масса пропионовой кислоты адсорбировалась из раствора, если равновесная концентрация кислоты равна 0,1 моль/л ? Масса адсорбента равна 1 г.

Ответ: 0,139 г

4. Даны три раствора уксусной кислоты с разной концентрацией. К 100 мл каждого раствора добавили по 3 г активированного угля. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием 50 мл каждого из растворов кислоты раствором КОН с концентрацией 0,1 моль/л.

а) Определите величину адсорбции для каждого раствора, используя следующие данные:

Объем титранта (КОН) до адсорбции, мл	5,50	10,60	23,00
Объем титранта (КОН) после установления равновесия, мл	1,22	3,65	10,20

б) Проанализируйте полученные результаты.

Ответ: а) $\Gamma_1 = 0,28$ ммоль/г; $\Gamma_2 = 0,46$ ммоль/г; $\Gamma_3 = 0,85$ ммоль/г

б) с увеличением концентрации уксусной кислоты в растворе возрастает величина ее адсорбции на угле.

ЭТАЛОНЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Определить величину адсорбции кислоты $C_8H_{17}COOH$ на поверхности водного раствора при 10^0 С, если массовая доля кислоты в растворе 0,005%. Поверхностное натяжение чистой воды и раствора при этой температуре равны соответственно $74,22 \cdot 10^{-3}$ и $57,0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Дано

Решение

$$\omega_{C_8H_{17}COOH} = 0,005\%$$

$$\sigma_{H_2O} = 74,22 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

$$\sigma_{C_8H_{17}COOH} = 57,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

$$T = 283\text{К}$$

$$\Gamma - ?$$

1. Для расчета адсорбции Γ на поверхности раствора используем уравнение Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT} = - \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1} \cdot \frac{C}{RT}$$

В уравнении Гиббса величина C_2 означает молярную концентрацию кислоты, $C_1 = 0$ (чистая вода).

2. Считая, что плотность разбавленного раствора кислоты ≈ 1 г/мл (т.е. такая же, как и воды), используя $\omega\%$ кислоты, находим, что в 100 мл

раствора содержится 0,005 г кислоты. Следовательно, в 1000 мл раствора содержится 0,05 г кислоты. Молярная масса кислоты равна 158 г/моль, поэтому молярная концентрация раствора будет:

$$C_M = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{p-pa}} = \frac{0,05}{158 \cdot 1} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ (моль / л)}.$$

3. В уравнение Гиббса подставляем необходимые данные:

$$\Gamma = - \frac{57,0 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{3,16 \cdot 10^{-4} - 0} \cdot \frac{3,16 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 283} = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/м}^2\text{)}.$$

Ответ: $7,3 \cdot 10^{-6}$ моль / м²

Задача 2. Экспериментально установлено, что максимальная величина адсорбции ПАВ ($M=60$ г/моль) некоторым адсорбентом составляет $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Величина K равна 0,06 моль/л. Сколько граммов вещества адсорбировалось двумя граммами данного адсорбента из раствора, если равновесная концентрация ПАВ стала равна 0,1 моль/л ?

<i>Дано</i>	<i>Решение</i>
$\Gamma_{\infty} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/г	1. Рассчитаем величину адсорбции ПАВ по уравнению Лэнгмюра: $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C}$; $\Gamma = 5,0 \cdot 10^{-3} \frac{0,1}{0,06 + 0,1} = 3,125 \cdot 10^{-3}$ (моль/г).
$M_{ПАВ} = 60$ г/моль	
$K = 0,06$ моль/л	
$C_{равн.} = 0,1$ моль/л	
$m(\text{адсорбента}) = 2$ г	
$m_{ПАВ} - ?$	2. Количество адсорбированного вещества на адсорбенте массой 2 г будет в два раза больше: $n_{ПАВ} = 3,125 \cdot 10^{-3}$ моль/г $\cdot 2$ г = $6,25 \cdot 10^{-3}$ моль.

3. Масса адсорбированного вещества будет равна:

$$m_{\text{ПАВ}} = n \cdot M = 6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 60 = 0,375 \text{ (г)}.$$

Ответ: m адсорбированного ПАВ равна 0,375 г.

Задача 3. К 60 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л добавили 2 г адсорбента и взболтали. После достижения равновесия пробу раствора объемом 10 мл оттитровали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,05 моль/л. На титрование затрачено 15 мл титранта. Вычислите величину адсорбции уксусной кислоты.

Дано

Решение

$$V_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ мл} = 0,06 \text{ л}$$

$$C_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$M_{\text{ПАВ}} = 60 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{адсорбента}) = 2 \text{ г}$$

$$V(\text{CH}_3\text{COOH на титрование}) = 10 \text{ мл}$$

$$V(\text{NaOH}) = 15 \text{ мл}$$

$$C(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$\Gamma(\text{CH}_3\text{COOH}) - ?$$

1. Найдем равновесную концентрацию раствора уксусной кислоты по результатам титрования:

$$C_{\text{равн.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})};$$

$$C_{\text{равн.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,05 \cdot 15}{10} = 0,075 \text{ (моль/л)}$$

2. Рассчитаем величину адсорбции уксусной кислоты по формуле:

$$\Gamma(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{m \text{ адсорбента}} = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_{\text{равн.}}) \cdot V_{\text{исх}}}{m} = \frac{(0,1 - 0,075) \cdot 0,06}{2} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/г)} = 0,75 \text{ (ммоль/г)}$$

Ответ: $\Gamma(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,75 \text{ ммоль/г}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990.
2. Калібабчук В.О., Грищенко Л.І., Галинська В.І. Медична хімія. – К.: Інтермед, 2006.
3. Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглий В.Д. Физическая и коллоидная химия. – К.: Вища школа, 1983.
4. Ленский А.С. Введение в бионеорганическую и биофизическую химию. – М.: Высшая школа, 1989.
5. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія. – Вінниця: Світ, 2006.
6. Мороз А.С., Ковальова А.Г., Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994.
7. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія. – К.: Каравела, 2007.
8. Физическая и коллоидная химия. Под ред. проф. Кабачного В.И. – Харьков: Изд-во НФАУ, 2001.
9. Физическая химия. Под ред. Краснова К.С. – М.: Высшая школа, 1982.
10. Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия. – М.: Моск. уи-т, 1980.
11. Садовнича Л.П., Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я. Биофизическая химия. – К.: Вища школа, 1986.