### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6**

#### Адсорбция на поверхности твердого адсорбента

Целью работы является изучение адсорбции различных растворов на поверхности активированного угля и построение изотермы адсорбции.

Некоторые теоретические положения

Адсорбция относится к очень распространенным поверхностным явлениям, которые имеет огромное значение для коллоидных систем. Коагуляция, пептизация коллоидных осадков, изменение знака заряда частиц и т.д. самым тесным образом связаны с адсорбцией. Адсорбцией называется концентрирование (сгущение) вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, которое адсорбирует другое вещество, является адсорбентом.

Название адсорбируемого вещества зависит от его положения по отношению к адсорбенту. Если такое вещество находится в объеме и может адсорбироваться, то его называют адсорбтивом. Это же самое вещество в адсорбированном состоянии, т.е. вместе с адсорбентом, называется адсорбатом. Иными словами, для обозначения положения адсорбируемого вещества используют термины адсорбтив (до адсорбции) и адсорбат (после адсорбции).

Молекулы, атомы, ионы, радикалы адсорбтива соприкасаются с поверхностью адсорбента и вследствие нескомпенсированности молекулярного взаимодействия на границе раздела фаз молекулами адсорбента удерживаются на его поверхности. Молекулы на границах раздела фаз не полностью окружены другими молекулами того же вида по сравнению с соответствующими молекулами в объеме фазы, поэтому поверхность раздела фаз в межфазном поверхностном слое всегда является источником силового поля. Результат этого явления и состоит в нескомпенсированности межмолекулярных сил, что приводит к увеличению концентрации молекул на поверхности, по сравнению с концентрацией этих же молекул в объеме соприкасающейся с ней жидкости или газа. Адсорбцию выражают в моль/см2 или моль/м2. В зависимости от агрегатного состояния адсорбента и адсорбтива различают три вида адсорбции: адсорбция на границе твердого тела и газа (Т-Г), жидкости и газа (Ж-Г) и твердого тела и жидкости (Т-Ж). По природе адсорбционных (сил взаимодействия между адсорбантом и адсорбтивом) адсорбция делится на физическую и химическую. При физической адсорбции взаимодействие между адсорбатом и адсорбтивом осуществляется за счет межмолекулярных, т.е. Ван-дер-Ваальсовых сил. При физической адсорбции взаимодействие между адсорбтивом и адсорбентом осуществляется за счет межмолекулярных, то есть Ван-дер-Ваальсовых сил. При физической адсорбции имеет место и десорбция (процесс обратный адсорбции), т.е. физическая адсорбция обратима. При химической адсорбции адсорбционные силы имеют химическую природу, возникают химические связи и молекулы адсорбтива с адсорбентом образуют поверхностные химические соединения.

Химическая адсорбция необратима, определяется свойствами взаимодействующих молекул и является специфичной и локализованной. Молекулы адсорбтива, связанные с адсорбентом прочными химическими силами, не могут перемещаться на его поверхности. Физическая адсорбция может быть локализованной и нелокализованной. Локализованная физическая адсорбция связана с непреодолением молекулами адсорбтива определенного потенциального барьера. При нелокализованной физической адсорбции молекулы адсорбтива могут перемещаться на поверхности адсорбента. Физическая адсорбция протекает самопроизвольно, при этом адсорбтив стремится занять всю поверхность адсорбента чему мешают процессы десорбции и диффузии. В результате физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свои индивидуальные особенности.

Количественно любая адсорбция может быть выражена при помощи нескольких величин:

1. Величиной α, представляющей собой количество адсорбтива, находящегося на единице поверхности адсорбента (поверхностная концентрация адсорбтива), моль/м2 или моль/см2.

2. Величиной *а*, показывающей количество адсорбтива, находящегося в объеме адсорбционного слоя, отвечающего единице массы адсорбента, моль/г.

3. Величиной *Г* (введенной Гиббсом), представляющей собой избыток числа молей адсорбтива в объеме поверхностного слоя площадью 1 см2 по сравнению с числом его молей в том же объеме, если бы у межфазной границы не происходило изменения концентрации адсорбтива. При малых концентрациях адсорбтива величина *Г* близка к α, при больших – величина *Г* отличается от α. Если концентрация адсорбтива в поверхностном слое меньше концентрации в объеме, величина *Г* отрицательна, а само явление называется отрицательной адсорбцией.

Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбтива, температуры и концентрации (или давления) адсорбтива.

Зависимость количества адсорбированного вещества *а* от равновесного давления или концентрации при постоянной температуре называется изотермой адсорбции:

*Г*=*f*(p), *Г*=*f*(c) при *Т*=const

При изучении адсорбции изотермы имеют особенно большое значение. Изотермы адсорбции могут иметь различный вид. На рис. 3 (кривая 1) приведена изотерма адсорбции, которая соответствует молекулярной адсорбции, кривая 2 – полимолекулярной адсорбции. Основоположником мономолекулярной адсорбции является американский ученый Ленгмюр, по теории которого каждый активный центр поверхности адсорбента обладает только молекулярной сферой действия, так как адсорбция определяется остаточными валентностями на поверхности и насыщенный адсорбционный слой имеет мономолекулярный характер. Изотерма (кривая 1), приведенная на рис. 3, имеет три участка. Начальный, круто поднимающийся вверх, почти прямолинейный участок кривой показывает, что при малых давлениях или концентрациях, адсорбция пропорциональна этим величинам. Это связано с наличием еще свободной поверхности адсорбента.

2

1

•

•

Рравн. (Сравн.)

Рис. 3

Почти горизонтальный участок, соответствующий большим давлениям или концентрациям, отвечает поверхности адсорбента, полностью насыщенной адсорбтивом. Последующая адсорбция практически перестает зависеть от давления или концентрации. Средний участок кривой соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности адсорбента.

Полимолекулярную адсорбцию характеризует *S*-образная форма кривой 2. Этот вид кривой связан с образованием на поверхности адсорбента нескольких, более одного, слоев молекул адсорбата.

В общем виде зависимость адсорбции от концентрации адсорбтива можно определить при помощи уравнения Фрейндлиха:

*С*2=*кС*,

где *С*2 – количество адсорбционного вещества, отнесенное к единице массы адсорбента (величина адсорбции), *С*1 – концентрация этого вещества при равновесии; *к* и *n* – константы (коэффициенты). Коэффициент *к* численно равен величине адсорбции при концентрации вещества равной единице. Коэффициент *n* характеризует отличие второго участка кривой 1 при мономолекулярной адсорбции от прямой. Коэффициенты уравнения Фрейндлиха можно определить графически. Для этого необходимо построить прямую, выраженную уравнением:

ln*С*2=ln*к*+(1/*n*)ln*C*1

которое получается логарифмированием уравнения Фрейндлиха. Тангенс угла наклона прямой с осью абсцисс равен отношению 1/*n*, а отрезок отсекаемый прямой на оси ординат равен ln*к* (рис. 4).

ln*C*2

ϕ tgϕ=1/*n*

ln*к*

ln*C*1

Рис. 4

Уравнение Фрейндлиха одинаково хорошо выражает как адсорбцию электролитов (например, органических кислот), так и неэлектролитов. Недостатком уравнения является то, что оно выражает изменение функции *С*2=*f*(*С*1), только для средних концентраций: в области очень малых или очень больших концентраций оно не соответствует данным опыта.

Адсорбция относится к одному из важнейших и широко распространенных поверхностных явлений.

На основе адсорбции осуществляются многочисленные способы очистки газов и жидкостей от вредных примесей, удаление влаги, разделение смеси веществ и выделение из сложных смесей определенных компонентов. Твердые адсорбенты в зависимости от пористости делятся на две группы: непористые и пористые. Пористые адсорбенты в зависимости от размера пор делятся на микропористые, мезопористые и макропористые. Диаметр микропор соизмерим с размерами молекул. Из твердых пористых веществ (адсорбентов) чаще всего применяют активированный уголь, силикагель, глинистые адсорбенты-бентониты с разбухающими кристаллическими решетками (каолин, монтмориллолонит, гидрослюда и т.д.). К минеральным микропористым порошкообразным адсорбентам относятся цеолиты, которые представляют собой щелочные (Na, K) и щелочноземельные (Ca, Mg) алюмосиликаты общей формулы Me*n*Al*x*Si*y*(H2O)*z*, где Me – ион металла.

Задание для домашней подготовки

Каждый студент обязан:

− изучить описание лабораторной работы;

− ознакомиться с рекомендуемой литературой;

− провести работу в соответствии с ее описанием и соблюдением техники безопасности.

Опыт 1. Адсорбция уксусной кислоты поверхностью

активированного угля

Приборы и реактивы

В опыте 1 используются: эрленмейеровские колбы, пипетки, воронки для фильтрования, складчатые фильтры; 0,4 н раствор уксусной кислоты, 0,1 н раствор NaOH, активированный уголь, индикатор (метиловый оранжевый), бюретки.

Методика проведения работы

Готовят 0,4 н раствор уксусной кислоты, затем из которого разбавлением получают пять растворов меньших концентраций, указанных в табл. 6.1.

Таблица 6.1

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Объем раствора, мл | 150 | 150 | 150 | 125 | 110 | 105 |
| Нормальность кислоты, н | 0,012 | 0,025 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,4 |

В шесть эрленмейеровских колб наливают растворы уксусной кислоты, приготовленные разбавлением 0,4 н раствора кислоты. Для расчета объема 0,4 н CH3COOH, необходимого для приготовления всех остальных растворов используют соотношение *N*1*V*1=*N*2*V*2, где *N*1 и *V*1 – нормальность и объем кислоты, которую нужно приготовить. *N*2 и *V*2 – нормальность и объем исходного 0,4 н раствора CH3COOH. Для определения точной концентрации кислоты в каждой колбе отбирают пипеткой из колб № 1, 2, 3 по 50 мл раствора, из колбы № 4 – 25 мл, из колбы № 5 – 10 мл, из колбы № 6 – 5 мл раствора кислоты и титруют указанные количества 0,1 н раствором NaOH с индикатором (фенолфталеином).

Затем в каждую колбу вносят по 3 г угля и, закрыв ее чистой пробкой, энергично взбалтывают. Через 30 минут растворы фильтруются. Первые порции фильтрата отбрасывают. Из каждой колбы отбирают пипеткой такие количества фильтрата как и в предыдущем титровании (50, 50, 50, 25, 10, 5), и определяют в них содержание уксусной кислоты после адсорбции (*С*1) титрованием раствора 0,1н и NaOH. Результаты записывают в табл. 6.2.

Таблица 6.2

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № колбы | *С*0 | *С*1 | х=*С*0–*С*1 | *x*/*m*=*С*2 | ln*С*1 | ln*С*2 |
| 1 |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |  |

*С*0 – начальная концентрация уксусной кислоты;

*С*1 – равновесная концентрация уксусной кислоты после адсорбции;

*x*/*m* – количество адсорбированной кислоты навеской угля *m* гр.

Строят график зависимости, откладывая по оси абсцисс ln*С*1, а по оси ординат ln*С*2. Должна получиться прямая линия. Определяют значение постоянных *к* и *n*, входящих в уравнение Фрейндлиха. По данным таблицы № 6.2 строят график изотермы адсорбции.

Контрольные вопросы

1. Дать определения адсорбции, десорбции, адсорбенту, адсорбату, адсорбтиву.

2. Укажите причину адсорбционных процессов.

3. Какова природа сил, вызывающих физическую и химическую адсорбцию?

4. Каким образом адсорбция выражается количественно?

5. Что такое отрицательная адсорбция?

6. От каких величин зависит адсорбция?

7. Что такое изотерма адсорбции?

8. Чем отличается моно- и полимолекулярная адсорбция?

9. Какую зависимость выражает уравнение Фрейндлиха и как определить коэффициенты этого уравнения?

10. Где на практике применяется адсорбция и какие адсорбенты используются?