

Министерство образования Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет

**ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ**

Методические указания
к лабораторной работе по курсу физической химии
для студентов специальностей 200300, 550700, 013100

Одобрено
редакционно-издательским советом
Саратовского государственного
технического университета

Саратов – 2002

Цель работы: изучить адсорбцию карбоновых кислот из водных растворов на активированном угле титриметрическим методом.

Основные понятия о поверхностных явлениях

Процесс поглощения одного вещества поверхностью или объемом другого вещества (жидкого или твердого) называется *сорбцией*. Поглощение только поверхностью называется *адсорбцией*, только объемом – *абсорбцией*. Вещество (газ, жидкость или растворенный компонент), частицы которого поглощаются, называется *сорбатом*, поглотитель, чаще всего твердое тело – *сорбентом*. Как правило, процесс адсорбции предшествует процессу абсорбции.

Сорбционные процессы играют большую роль в природе и технике. Впервые поглощающая способность углей была подмечена во второй половине XVIII века. Однако лишь в 1915 г. Н.Д. Зеленский разработал способ получения активированных углей, предложив их в качестве универсальных поглотителей отравляющих веществ в противогазах. Активированный уголь и в настоящее время используется как сорбент в различных технологических процессах. Адсорбция используется для очистки газов и жидкостей, для удаления остаточных газов из вакуумных приборов, поглощения отравляющих веществ, извлечения ценных веществ, для разделения и анализа смесей (хроматография). Сорбционные процессы широко используются при обогащении руд (флотация), в энергетике при водоподготовке (ионный обмен) и во многих других отраслях промышленности. Большую роль сорбционные процессы играют в создании композиционных материалов, используемых в строительстве. С адсорбцией и десорбцией приходится сталкиваться в процессах химического и электрохимического травления, полирования полупроводников и металлов, при очистке поверхности твердых тел от загрязнений и т.д. Адсорбция изменяет не только поверхностные, но и объемные свойства полупроводниковых материалов, влияет на работу выхода электронов с поверхности твердых тел.

Адсорбция связана с особым энергетическим состоянием частиц на поверхности адсорбента в отличие от энергетического состояния частиц, находящихся в объеме (рис.1).

Частицы (молекулы, атомы, ионы) во внутренних слоях вещества испытывают в среднем одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны соседних частиц. Равнодействующая межмолекулярных сил взаимодействия внутренних слоев адсорбента равна нулю, так как эти силы действуют на соседние частицы симметрично во всех направлениях и компенсируют друг друга. Частицы поверхностного слоя подвергаются неодинаковому притяжению со стороны частиц внутренних слоев и со стороны частиц, граничащих с поверхностью посторонней фазы. В

поверхностном слое межмолекулярные силы не скомпенсированы, их равнодействующая отлична от нуля и направлена внутрь объема сорбента по нормали к его поверхности (рис.2).

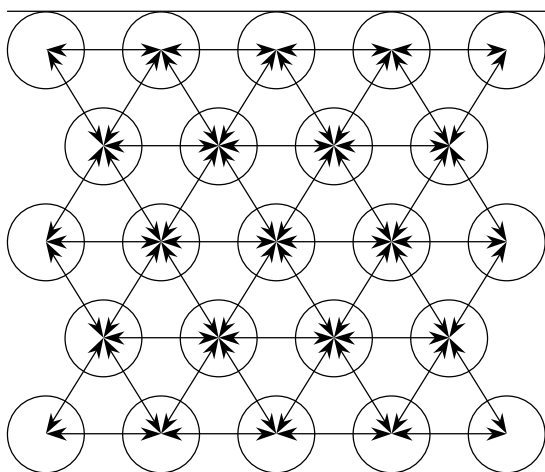


Рис.1. Поверхностный слой адсорбента

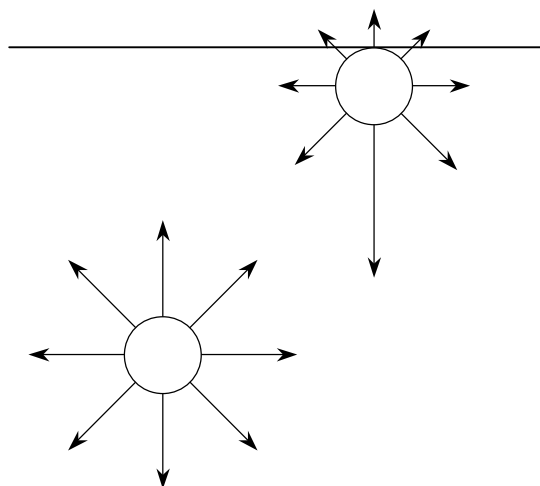


Рис.2. Поверхностный слой жидкости

Термодинамика поверхностных явлений

Согласно второму началу термодинамики, в системах, имеющих избыток свободной энергии G (энергии Гиббса), самопроизвольно протекают процессы, направленные на ее уменьшение. Поэтому частицы в приповерхностном слое стремятся быть втянутыми внутрь объема сорбента. Поверхностное натяжение σ выражает максимальную работу при образовании единицы поверхности (обычно 1 см^2) и равно изменению изобарно-изотермического потенциала ΔG в этом процессе. При образовании поверхности площадью ΔS :

$$\Delta G = \sigma \cdot \Delta S \quad (1)$$

При повышении температуры большинство веществ расширяются. При этом ослабевают силы взаимного притяжения между молекулами внутри вещества и в поверхностном слое. Следовательно, с повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается: $d\sigma/dT < 0$ и образование новой поверхности сопровождается увеличением энтропии.

Поверхностное натяжение тел находящихся в конденсированном состоянии зависит не только от их свойств, но и от свойств граничащей с ними посторонней фазы. Чем ближе граничащие фазы по своим физическим и химическим свойствам, тем больше их взаимодействие и тем меньше поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Например, на границе раздела вода/бензол, величина поверхностного натяжения при

20 °С составляет 0.033 Н/м, вода/анилин - 0.008 Н/м, а вода/метанол уже не образуют границы раздела, так как полностью смешиваются.

Граничный слой твердого тела может быть образован теми же структурными элементами, что и его объем, но часть валентностей этих элементов не скомпенсированы с внешней стороны поверхности. В этом случае ненасыщенные связи поверхностных атомов замыкаются химическими группами или ионами, структура которых отлична от структуры объема твердого тела. Очевидно, что электрические, химические, каталитические и адсорбционные свойства даже заведомо чистых поверхностей отличаются от объемных свойств материала, что было подтверждено экспериментально. К сожалению, в настоящее время отсутствуют методы прямого измерения поверхностного натяжения и общей поверхностной энергии твердых тел. О последней можно судить на основании адсорбционных измерений.

Адсорбция сорбата происходит вследствие его способности понижать поверхностную энергию на границе раздела фаз и тем самым уменьшать запас свободной энергии системы. В результате действия поверхностных сил при положительной адсорбции концентрация адсорбата в поверхностном слое повышается по сравнению с его концентрацией в объеме раствора или газа.

Адсорбция на границе раздела жидкость – газ. Уравнение Гиббса

Самопроизвольное изменение концентрации адсорбата в поверхностном слое вещества, отнесенное к единице поверхности адсорбента, называется коэффициентом адсорбции, обозначается Γ и выражается в моль/м², моль/см². Если $\Gamma > 0$, адсорбция называется положительной. В этом случае растворенное вещество снижает поверхностное натяжение, и его концентрация в поверхностном слое увеличивается. Если $\Gamma < 0$, то адсорбция называется отрицательной, а концентрация вещества в поверхностном слое уменьшается по сравнению с концентрацией в объеме. Если растворенное вещество не изменяет поверхностное натяжение растворителя, коэффициент адсорбции $\Gamma = 0$, и вещество равномерно распределяется между поверхностным слоем и объемом раствора.

Соотношение между коэффициентом адсорбции Γ и изменением поверхностного натяжения с концентрацией растворенного вещества $d\sigma/dC$ определяется уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (2)$$

где C - концентрация раствора;

R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура;

σ - поверхностное натяжение.

Из уравнения (2) следует, что только те вещества показывают положительную адсорбцию, повышение концентрации которых приводит к понижению поверхностного натяжения $d\sigma/dC < 0$. Величина $d\sigma/dC$ является мерой способности вещества понижать поверхностную энергию и называется поверхностной активностью, а вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными (ПАВ).

Поверхностную активность определяют, измеряя поверхностное натяжение для разных концентраций раствора ПАВ при постоянной температуре. По этим данным строят изотерму поверхностного натяжения в виде кривой $\sigma=f(C)$ (рис.3). Используя уравнение Гиббса, получают зависимость Γ от концентрации раствора при постоянной температуре, которая называется *изотермой адсорбции*.

К ПАВ относятся органические вещества, молекулы которых состоят из участков с резко различными свойствами. Одна часть молекул - полярная группа, другая - неполярная часть, состоящая из углеводородного радикала. К полярным группам относятся $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ и другие. Такие дефильные молекулы ПАВ на границе раздела фаз ориентируются полярной, гидрофильной частью молекулы к полярной фазе, а неполярная, гидрофобная часть молекулы имеет большее сродство к неполярной фазе. Кривая изотермы адсорбции на рис.3 показывает, что накопления избытка ПАВ на границе жидкость - газ стремится к некоторому пределу: адсорбционный слой достигает насыщения. При большой концентрации в результате уменьшения расстояния между молекулами и взаимного отталкивания при полном заполнении мономолекулярного слоя молекулы образуют более плотную упаковку ("частокол").

Если $d\sigma/dC < 0$, то концентрация адсорбата в поверхностном слое будет меньше, чем в объеме раствора, а $\Gamma < 0$. Вещества, повышающие

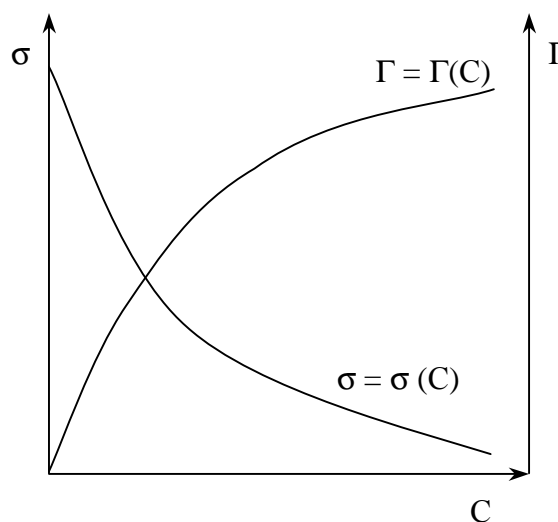


Рис.3. Изотерма поверхностного натяжения σ и изотерма адсорбции Γ в растворах ПАВ

поверхностное натяжение, называются отрицательно поверхностно-активными. К ним, как правило, относятся неорганические соли.

Адсорбция на границе раздела твердое тело – газ (Т – Г), твердое тело – раствор (Т – Р)

На границе раздела твердое тело-газ или твердое тело-раствор нет надежного метода измерения поверхностного натяжения, однако многие положения, установленные для границ раздела жидкость-газ, жидкость-раствор остаются справедливыми. Адсорбция зависит от природы адсорбата и адсорбента, температуры, концентрации (давления) адсорбата. Адсорбционная способность любого адсорбента определяется в первую очередь его удельной площадью поверхности S_0 :

$$S_0 = S/m,$$

где S - площадь поверхности адсорбата;

m – масса адсорбента.

Удельная площадь поверхности адсорбента S_0 будет тем больше, чем больше степень его дисперсности δ :

$$\delta = S/V,$$

где V - объем адсорбента

Так как $m = \rho \cdot V$, то выражение для удельной площади поверхности можно переписать в виде:

$$S_0 = \delta/\rho,$$

где ρ - плотность адсорбента.

К высокодисперсным адсорбентам с удельной площадью поверхности до нескольких сотен и тысяч квадратных метров на 1 г. массы относятся активированный уголь, силикагель, пористые кристаллы цеолитов и другие.

Взаимодействия между частицами адсорбата и адсорбента могут иметь различный характер. В зависимости от природы взаимодействий различают физическую (физосорбцию) и химическую (хемосорбцию) адсорбцию.

При *физической адсорбции* частицы адсорбата сохраняют свою индивидуальность, так как связываются с поверхностью адсорбента относительно непрочными силами Ван-дер-Ваальса, а также водородной связью. Энергия межмолекулярного взаимодействия на один-два порядка меньше, чем энергия ковалентной связи. Силы Ван-дер-Ваальса имеют электрическую природу и обуславливаются тремя составляющими взаимодействий: ориентационным, индукционным и дисперсионным.

Ориентационное взаимодействие проявляется в том, что полярные молекулы адсорбата и адсорбента стремятся ориентироваться друг

относительно друга противоположными концами диполей. Это сопровождается понижением общего запаса энергии системы.

Индукционное взаимодействие осуществляется между полярными и неполярными молекулами. При индукционном взаимодействии в неполярной молекуле наводится (индуцируется) временный электрический дипольный момент. Энергия индукционного взаимодействия возрастает с увеличением поляризуемости молекул.

Дисперсионное взаимодействие обусловлено возникновением мгновенных диполей на концах соседних молекул. Дисперсионное взаимодействие универсально, оно наблюдается во всех веществах, находящихся в конденсированном состоянии.

В простейшем случае физсорбции неполярного адсорбата на неполярном адсорбенте действуют лишь дисперсионные силы взаимодействия. При адсорбции полярных молекул адсорбата на полярных адсорбентах проявляются все виды взаимодействий. Поэтому полярные адсорбенты (силикагель, глины, алюмосиликаты, цеолиты) лучше адсорбируют полярные вещества из неполярных сред. Неполярные адсорбенты, поверхность которых гидрофобна (уголь, сажа, тальк) хорошо адсорбируют вещества из неполярных сред.

В общем случае на поверхности жидких и твердых фаз преимущественно адсорбируются те вещества, которые по своей полярности занимают промежуточное положение между веществами граничащих фаз. Это положение носит название *правила уравнивания полярностей Ребиндера*.

В случае физической адсорбции с ростом температуры возрастает энергия теплового движения молекул, часть молекул адсорбата становится способной преодолеть притяжение к поверхности и вещество десорбируется, то есть физическая адсорбция обратима.

При *хемосорбции* частицы адсорбата и адсорбента связываются более прочными силами за счет возникающего химического взаимодействия, которое приводит к образованию нового химического соединения на поверхности адсорбента. Хемосорбция, как правило, сопровождается отрицательными тепловыми эффектами ($DN < 0$), близкими по значению тепловым эффектам экзотермических химических реакций. Примерами хемосорбции может служить адсорбция кислорода металлами.

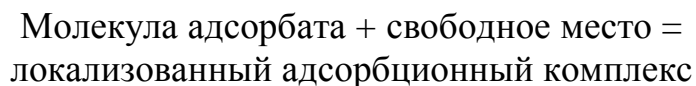
Процесс отрыва адсорбата от поверхности адсорбента, то есть явление, обратное сорбции, называется *десорбцией*. Если в системе адсорбат - адсорбент при заданных условиях скорость сорбции равна скорости десорбции, то такое состояние системы называется *адсорбционным равновесием*. Адсорбционное равновесие подвижно и может быть смещено в соответствии с принципом Ле-Шателье.

Поверхность адсорбата обычно неоднородна. Это связано с особенностями их строения и получения. Неоднородность поверхности адсорбента существенно усложняет математические зависимости, описывающие адсорбцию. Поэтому для получения простейших закономерностей рассматривают физическую адсорбцию идеального газа на однородной поверхности адсорбента.

Поверхность адсорбента, на которой могут размещаться частицы адсорбата, ограничена. При условии мономолекулярности адсорбционного слоя ограничена и его толщина l . Поэтому адсорбция не может превышать предельного значения на однородной поверхности $\Gamma = \Gamma_{\max}$

Изотерма адсорбции на однородной поверхности адсорбента была выведена американским ученым Дж. Ленгмюром. Он предполагал, что адсорбция локализована и идеально обратима. Согласно этому предположению частицы газа адсорбируются только на свободных от адсорбата местах поверхности адсорбента, а десорбция частиц осуществляется только с занятых мест. Адсорбционный комплекс не перемещается вдоль поверхности адсорбента (адсорбция локализована).

Для вывода изотермы монослойной локализованной адсорбции рассмотрим обратимый процесс:



Введем величину $\theta = \Gamma/\Gamma_{\max}$ - степень заполнения поверхности адсорбента частицами адсорбата. Соответственно $(1-\theta)$ - доля свободной от адсорбата площади поверхности адсорбента.

Чтобы произошла адсорбция частицы адсорбата на поверхности адсорбента, частица должна удариться о поверхность и при этом попасть на свободное место. Число ударов частиц из газовой фазы о поверхность пропорционально концентрации адсорбата C в объемной фазе, а вероятность попасть на свободное место - доле свободных мест $(1-\theta)$. Поэтому скорость процесса адсорбции равна:

$$v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}}C(1-\theta),$$

где $k_{\text{адс}}$ - константа скорости адсорбции.

Скорость десорбции пропорциональна степени заполнения поверхности адсорбента частицами адсорбата, так как десорбция идет только с занятых адсорбционным комплексом мест поверхности:

$$v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}}\theta,$$

где $k_{\text{дес}}$ - константа скорости десорбции.

Адсорбционное равновесие характеризуется равенством $v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}$

$$k_{\text{адс}}C(1-\theta) = k_{\text{дес}}\theta$$

или

$$k_c C(1 - \theta) = \theta,$$

где $k_c = k_{адс}/k_{дес}$ - константа адсорбционного равновесия при данной температуре T .

Уравнение изотермы Ленгмюра:

$$\theta = \frac{k_c C}{1 + k_c C} \quad \text{или} \quad \Gamma = \Gamma_{\max} \frac{k_c C}{1 + k_c C}; \quad \Gamma = \Gamma_{\max} \frac{k_p P}{1 + k_p P} \quad (3)$$

где P - парциальное давление адсорбата.

Графически изотерма адсорбции Ленгмюра представляет собой гиперболу (рис.4).

В области малых равновесных концентраций $k_c C \ll 1$ (давления $k_p P \ll 1$) уравнение изотермы Ленгмюра принимает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot k_c C \quad \text{или} \quad \Gamma = \Gamma_{\max} \cdot k_p P \quad (4)$$

В области высоких концентраций $k_c C \gg 1$ (давления $k_p P \gg 1$) газа уравнение Ленгмюра имеет вид $\Gamma = \Gamma_{\max}$, что соответствует полному насыщению поверхности мономолекулярным слоем адсорбата. На графике это отвечает относительно прямолинейному участку изотермы, параллельному оси концентраций (давлений).

Зная емкость монослоя, можно определить удельную поверхность адсорбента, если известна площадь ω_{\max} , занимаемая частицей в плотном адсорбционном слое (используя справочные данные)

$$S = \Gamma_{\max} \cdot \omega_{\max} \cdot N_A, \quad (5)$$

где N_A - число Авогадро.

Известны случаи, когда зависимость количества адсорбируемого вещества от концентрации раствора или давления газа существенно отличаются от уравнения (3) изотермы адсорбции Ленгмюра. Изотерма адсорбции может быть вогнутой или S-образной. Это может быть вызвано образованием на поверхности адсорбента не моно-, а полимолекулярного слоя, неоднородностью реальных поверхностей твердых тел и другими причинами. Адсорбция на пористых адсорбентах из разбавленных растворов часто хорошо описывается эмпирическим уравнением, предложенным Бедкером и Фрейндлихом (рис.4):

$$\Gamma = k \cdot C^n \quad (6)$$

где k - константа, соответствующая массе адсорбированного вещества при $C = 1$;

n - константа ($n = 0 \div 1$)

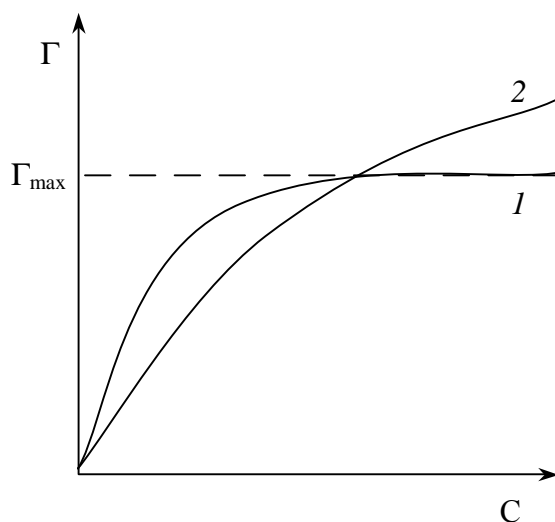


Рис.4. Изотермы адсорбции:
1 - Ленгмюра, 2 - Фрейндлиха

Если на поверхности адсорбента образуется адсорбционный слой в две и более частицы, то такая адсорбция называется полимолекулярной, для которой установлена более сложная зависимость Γ от C .

Адсорбцию из растворов можно изучать статическим и динамическим методом. Статическая адсорбция - это адсорбция, проводимая при относительном покое фаз, динамическая адсорбция проводится в условиях направленного перемещения фаз. На явлении динамической адсорбции основан метод разделения сложных смесей веществ, открытый в 1903 г. русским ученым С.М. Цветковым и названный им хроматографическим. При хроматографическом разделении компоненты смеси распределяются между неподвижным слоем поглотителя и потоком газа или раствора.

При адсорбции двух или более веществ уравнение адсорбции для i -го компонента принимает вид:

$$\Gamma_i = \Gamma_{\max} \frac{k_{c,i} C_i}{1 + \sum_{i=1}^N k_{c,i} C_i},$$

где Γ_i , $k_{c,i}$ - коэффициент адсорбции и константа адсорбционного равновесия i -го компонента, соответственно.

Таким образом, количество адсорбируемого вещества будет определяться не только его концентрацией, но сродством к адсорбенту. При адсорбции нескольких веществ проявление сродства особенно заметно, так как возможно вытеснение одних адсорбированных веществ другими, обладающими большим сродством к адсорбенту, хотя имеющих может быть, и меньшую концентрацию.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА

Перед началом выполнения лабораторной работы необходимо детально изучить методику эксперимента. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Все пролитые химические реактивы необходимо тотчас же убрать. При использовании химической посудой запрещается ее разбивать. Необходимо избегать попадания осколков на руки и тем более в глаза.

При выполнении данной работы студент должен соблюдать особую осторожность при заполнении пипетки исследуемым раствором. В случае попадания раствора в полость рта, следует тщательно прополоскать рот водой.

По окончании работы вымыть посуду и убрать свое рабочее место. Показать преподавателю экспериментальные результаты и расчетные данные, и только после этого покинуть лабораторию.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Приборы и реактивы: штативы, бюретки, пипетки, стакан, капельницы для индикаторов, колбы, 0.1 н раствор NaOH, индикатор фенолфталеин, раствор карбоновой кислоты, адсорбент, технические весы.

I) Приготовить из имеющегося раствора кислоты путем последовательного разбавления 6 растворов различных концентраций.

Для этого наливают в первую колбу 40 мл исходного раствора кислоты, во все последующие пронумерованные колбы наливают по 20 мл дистиллированной воды. Переносят из первой колбы во вторую 20 мл исходного раствора кислоты. Содержимое второй колбы перемешивают. Затем 20 мл полученного раствора из второй колбы переносят в третью, перемешивают и т.д. Из последней колбы 20 мл раствора отбирают пипеткой и выливают в раковину. Таким образом, последовательно разбавляя вдвое каждый из приготовленных растворов, получают шесть растворов, включая исходный раствор.

II) Определить концентрацию кислоты N_0 в первой колбе методом титриметрического анализа.

Для титрования отбирают 5 мл исследуемого раствора кислоты из первой колбы, 2-3 капли фенолфталеина и титруют 0.1 н раствором NaOH. Титрование выполняется в следующей последовательности:

1) Наполнение бюретки рабочим раствором.

Рабочий раствор 0.1 н NaOH наливают в бюретку с помощью воронки выше нулевого деления. Пузырек воздуха из носика бюретки выгоняют, отогнув слегка носик вверх и нажимая при этом на шарик или зажим бюретки. Устанавливают уровень раствора на нулевом делении после того, как носик заполнен раствором и снята воронка, через которую наливают раствор. Нажимая на шарик или зажим, по каплям сливают из бюретки раствор (в чашку для слива) до тех пор, пока нижняя часть мениска раствора окажется на уровне нулевого деления. Отсчет производят так чтобы глаза находились на одном уровне с мениском.

2) Отмеривание раствора пипетками.

Конец пипетки опускают в исследуемый раствор почти до дна и набирают исследуемый раствор немного выше метки 5 мл. Верхний конец пипетки быстро зажимают указательным пальцем. Ослабляя нажим пальца, дают избытку исследуемого раствора стечь, чтобы мениск установился точно против метки. Затем подносят стакан, в который необходимо перенести отмериваемый раствор, открывают верхний конец пипетки и дают раствору стечь, касаясь при этом носиком пипетки внутренней стенки стакана.

3) Проведение титрования.

Стакан с раствором для титрования помещают на лист белой бумаги под носиком бюретки. Нажимая большим и указательным пальцами левой руки на шарик или зажим бюретки, выливают раствор в стакан небольшими порциями. Правой рукой стакан с раствором осторожно перемешивают. Вблизи точки эквивалентности раствор в стакане в месте падения капли рабочего раствора из бюретки приобретает бледно-розовую окраску, характерную для точки эквивалентности. Это служит признаком приближающегося окончания титрования. Раствор начинают прибавлять по одной капле, каждый раз наблюдая окраску. После изменения окраски титрование прекращают и записывают показания бюретки (цена деления у бюретки 0.1 мл). Первое титрование служит для ориентировочного установления объема рабочего раствора, необходимого для достижения точки эквивалентности и при расчетах обычно не используется. Повторяют титрование еще не менее двух раз. При повторных титрованиях раствор из бюретки сливают до объема, немного меньшего результата первого титрования. После этого точно доводят титрование до конца по каплям. Для вычисления берут среднее значение объема рабочего раствора из близких по значению результатов.

4) Расчет концентрации исследуемого раствора.

По полученным результатам титрования (объему 0.1 н раствора NaOH, пошедшего на титрования исследуемого раствора кислоты) рассчитывают концентрацию кислоты $C^0_{\text{кисл}}$ в растворе по формуле:

$$C^0_{\text{кисл}} = N_{\text{NaOH}} \cdot V^0_{\text{NaOH}} / V^0_{\text{кисл}}, \quad (7)$$

где N_{NaOH} - нормальность рабочего раствора NaOH (0.1 н);

V^0_{NaOH} - объем рабочего раствора (мл), пошедший на титрование кислоты;

$V^0_{\text{кисл}}$ - объем кислоты, взятый для титрования ($V^0_{\text{кисл}} = 5$ мл).

Занести результаты расчета концентрации кислоты в таблицу (столбец 2, 3).

Таблица

№ колбы	V^0_{NaOH} , мл	$C^0_{\text{кисл}}$, моль/л	V_{NaOH} , мл	$C_{\text{кисл}}$, моль/л	Γ , моль/кг
1	2	3	4	5	6
1					
2					
3					
4					
5					
6					

III) На технических весах взвесить шесть навесок активированного угля по 1 г (с точностью 0.01 г).

Перенести навески угля в пронумерованные колбочки и оставить стоять колбочки с активированным углем и растворами в течение 30 минут, периодически перемешивая растворы.

IV) Приготовить шесть сухих колб с воронками и фильтрами. По истечению указанного выше времени растворы отфильтровать. Затем из каждого фильтрата отбирают по 2 мл раствора и титруют 0.1 н раствором NaOH.

V) По полученным результатам титрования рассчитывают концентрации кислоты $C_{\text{кисл}}$ в каждом растворе по формуле:

$$C_{\text{кисл}} = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / V_{\text{кисл}}, \quad (8)$$

где V_{NaOH} - объем рабочего раствора (мл), пошедший на титрование кислоты;

$V_{\text{кисл}}$ - объем кислоты, взятый для титрования ($V_{\text{кисл}} = 2$ мл).

Найденные значения концентраций кислот в каждой колбе заносят в таблицу (столбцы 4, 5). Рассчитывают коэффициент адсорбции по формуле:

$$\Gamma = (C_{\text{кисл}}^0 - C_{\text{кисл}})V/m, \quad (9)$$

где m - масса адсорбента ($m = 1$ г).

Полученные результаты заносятся в таблицу (столбец 5).

VI) Анализ изотермы адсорбции.

Полученные значения Γ и C используются для построения графика изотермы адсорбции $\Gamma = f(C)$ (рис.5) и далее проводят ее анализ.

1) Анализ изотермы адсорбции с помощью уравнения Фрейндлиха.

Анализ изотермы адсорбции проводят с помощью метода наименьших квадратов МНК (см. Приложение). Для этого уравнение Фрейндлиха (6) логарифмируют:

$$\lg \Gamma = \lg k + n \cdot \lg C.$$

Для нахождения констант k и n наносят значения $\lg \Gamma$ по оси ординат, а $\lg C$ - по оси абсцисс ($y \equiv \lg \Gamma$, $x \equiv \lg C$). Если опытные точки с учетом погрешностей эксперимента удовлетворительно

укладываются на прямую линию, то экспериментальная изотерма адсорбции может быть описана уравнением Фрейндлиха. Тогда отрезок

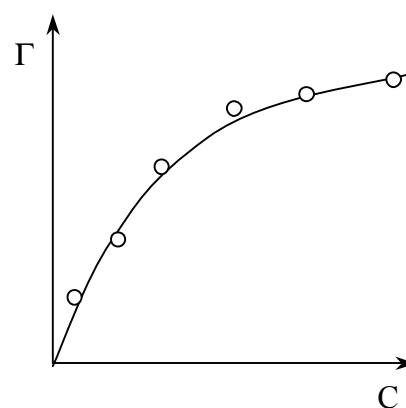


Рис. 5

ОА, отсекаемый прямой на ординате, дает значение $\lg k$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс - n (рис.6).

Найденные значения констант k и n подставить в уравнение (6) и для опытных значений концентраций рассчитать Γ . Обратить внимание, совпадают ли значения $\Gamma_{\text{опыт}}$ и $\Gamma_{\text{расчет}}$ для всего интервала концентраций кислоты.

2) Анализ изотермы адсорбции с помощью уравнения Ленгмюра.

Константы уравнения Ленгмюра (3) Γ_{max} и k_c также определяются МНК. Для этого уравнение Ленгмюра приводят к линейному виду:

$$1/\Gamma = 1/\Gamma_{\text{max}} + 1/(\Gamma_{\text{max}} \cdot k_c C).$$

График зависимости $1/\Gamma = 1/f(1/C)$ выражается прямой ($y \equiv 1/\Gamma$, $x \equiv 1/C$), отсекающей на оси ординат отрезок АВ, равный $1/\Gamma_{\text{max}}$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс будет равен величине $1/(\Gamma_{\text{max}} \cdot k_c)$ (рис.7). Определив Γ_{max} , можно найти значение k_c . В случае применимости уравнения Ленгмюра к изучаемой системе все экспериментальные точки должны хорошо укладываться на прямую линию.

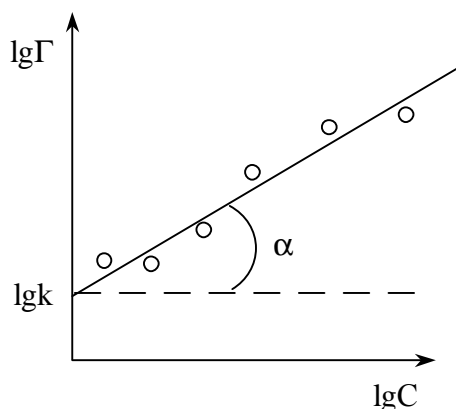


Рис. 6

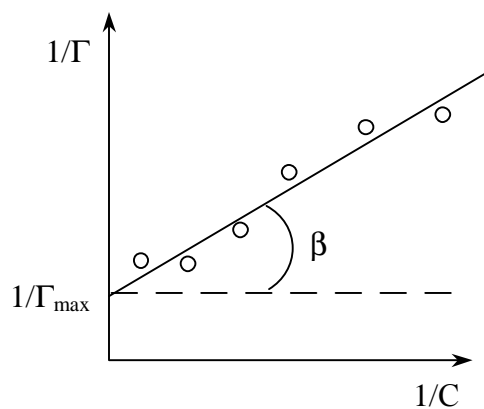


Рис. 7

При графическом способе представления результатов эксперимента получается наглядная функциональная зависимость величин коэффициента адсорбции Γ от концентраций C . Если величина адсорбции монотонно зависит от равновесных концентраций кислот, то по экспериментальным точкам строят плавную кривую - изотерму адсорбции. Если функциональная зависимость $\Gamma = f(C)$ не имеет монотонный характер, то измерения следует повторить.

ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА ПО РАБОТЕ

Для оформления отчета по данной работе необходимо составить конспект с изложением основных теоретических положений изучаемого вопроса, в котором следует указать название лабораторной работы,

сформулировать цель работы, дать основные понятия и формулы. Результаты эксперимента представить в виде таблицы, построить на миллиметровой бумаге графики изотерм адсорбции в линейных координатах $\Gamma = f(C)$, в логарифмической форме $\lg\Gamma = f_{\Phi}(\lg C)$ по уравнению Фрейндлиха (6) и в обратных координатах $1/\Gamma = f_{\text{Л}}(1/C)$ по уравнению Ленгмюра (3).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

- 1) Что такое поверхностная энергия? Как ее можно измерить для жидкостей? В каких единицах она измеряется?
- 2) Запишите уравнение Гиббса. Что называется поверхностной активностью?
- 3) Какими свойствами обладают поверхностно-активные вещества (ПАВ)? Какое строение имеют их молекулы? Приведите примеры ПАВ.
- 4) Каковы особенности адсорбции твердыми адсорбентами? В чем сущность правила уравнения полярностей?
- 5) Выведите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Как определить константы Γ_{max} и k_c графическим способом?
- 6) Как по величине Γ_{max} можно рассчитать удельную поверхность адсорбата?
- 7) Напишите эмпирическое уравнение адсорбции Фрейндлиха. Как графическим способом можно определить его константы?
- 8) В чем сущность физической адсорбции и хемосорбции? Какова природа адсорбционных сил при различных формах адсорбции?

ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев В.А. Курс физической химии. –М.: Химия, 1975.
2. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. –М.: Высшая школа, 1973.
3. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. –М.: Высшая школа, 1978.
4. Сборник практических работ по физической и коллоидной химии / Под ред. П.П. Токарева, –Новосибирск. 1982.
5. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. –М.: Химия, 1975.
6. Саутин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. –Л.: Химия, 1975.

1. Воспроизводимость опытов

Для определения воспроизводимости экспериментальных данных рассматривают серии параллельных опытов. Для каждой серии из k опытов вычисляют среднее арифметическое значение:

$$\langle y \rangle_i = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k y_{i,j}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N, \quad (1)$$

где k - число параллельных опытов, проведенных при одинаковых условиях ($k = 3$);

$y_{i,j}$ - результат j -го опыта в i -й серии;

N - число усредняемых экспериментальных точек ($N = 6$).

Затем вычисляют оценку дисперсии для каждой серии параллельных опытов:

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{j=1}^k (y_{i,j} - \langle y \rangle_i)^2. \quad (2)$$

Оценку однородных дисперсий нескольких серий параллельных опытов можно усреднить и найти величину, называемую оценкой дисперсии воспроизводимости:

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i^2. \quad (3)$$

С ней связано число степеней свободы $f_G = N \cdot (k - 1)$.

Для оценки воспроизводимости опытов находят отношение наибольшей из оценок дисперсий к сумме всех оценок дисперсий:

$$G_p = \frac{\max \sigma_i^2}{\sum_{i=1}^N \sigma_i^2}. \quad (4)$$

Эта величина называется расчетным значение критерия Кохрена.

Значение критерия Кохрена G приведены в таблице 1. Они соответствуют доверительной вероятности $P = 0.95$, с которой принимается гипотеза о воспроизводимости опытов.

Таблица 1

N	f_G							
	1	2	3	4	5	6	7	8
5	0.841	0.684	0.598	0.544	0.507	0.478	0.456	0.439
6	0.781	0.616	0.532	0.480	0.445	0.418	0.398	0.382
7	0.727	0.561	0.480	0.431	0.397	0.373	0.354	0.338

Для нахождения G необходимо знать общее количество оценок дисперсии N и число степеней свободы f , связанных с каждой из них, причем $f_G = k - 1$. Если выполнено условие $G_p < G$, то опыты считаются воспроизводимыми, а оценки дисперсий - однородными.

Результаты расчетов сводятся в таблицу 2, и делается вывод о воспроизводимости экспериментальных данных.

Таблица 2

Номер серии опытов	Фактор x_i	Результаты опытов $Y_{i,j}$			$\langle y_i \rangle$	σ_i^2	σ_y^2	$\max \sigma_i^2$	$\sum_{i=1}^N \sigma_i^2$	G_p
		$Y_{i,1}$	$Y_{i,2}$	$Y_{i,3}$						
1										
2										
3										
4										
5										
6										

2. Метод наименьших квадратов

При статистической оценке степени адекватности модели экспериментальным результатам наиболее часто используют критерий значения квадрата отклонения этих результатов от расчетных значений, полученных на основании данной модели. Процедура оценки значений коэффициентов регрессии и адекватности, при которой квадрат отклонения является минимальным, носит название *метода наименьших квадратов* (МНК). Простейшее уравнение линейной зависимости величины Y от фактора x :

$$Y = b_1 \cdot x + b_0.$$

Коэффициенты регрессии b_0 и b_1 вычисляются по формулам:

$$b_1 = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} \quad (5)$$

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^N y_i - b_1 \sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (6)$$

3. Оценка значимости коэффициентов регрессии

Некоторые из коэффициентов регрессии могут оказаться пренебрежимо малыми – незначимыми. Чтобы установить, значим коэффициент или нет, необходимо, прежде всего, вычислить оценку дисперсии, с которой он определяется:

$$\sigma_b^2 = \frac{\sigma_y^2}{N}. \quad (7)$$

Принято считать, что коэффициент регрессии значим, если выполнено условие:

$$|b_j| > \sigma_b \cdot t, \quad j = 0, 1,$$

где t - значение критерия Стьюдента (таблица 3), с $f_t = (N - B)$ степенями свободы;

B - число коэффициентов регрессии искомого уравнения ($B = 2$).

Таблица 3

f_t	t	f_t	t	f_t	t	f_t	t
1	12.71	6	2.45	11	2.20	16	2.12
2	4.30	7	2.36	12	2.18	17	2.11
3	3.18	8	2.31	13	2.16	18	2.10
4	2.78	9	2.26	14	2.14	19	2.09
5	2.57	10	2.23	15	2.13	20	2.09

В противном случае коэффициент регрессии незначим, и соответствующий член можно исключить из уравнения регрессии.

Результаты расчетов сводятся в таблицу 4, и делается вывод о значимости коэффициентов регрессии.

Таблица 4

σ_b^2	$\sigma_b \cdot t$	b_0	b_1

4. Проверка адекватности уравнения регрессии

Получив уравнение регрессии, следует проверить его адекватность. Эту проверку осуществляют с помощью критерия Фишера, который представляет собой следующее отношение:

$$F_p = \frac{\max(\sigma_{ад}^2, \sigma_y^2)}{\min(\sigma_{ад}^2, \sigma_y^2)}, \quad (8)$$

где $\sigma_{ад}^2$ - оценка дисперсии адекватности.

Оценку дисперсии адекватности вычисляют по формуле:

$$\sigma_{ад}^2 = \frac{1}{N - B} \sum_{i=1}^N (y_i - Y_i)^2, \quad (9)$$

где y_i , Y_i - экспериментальное и расчетное значения функции отклика в i -м опыте

С оценкой дисперсии адекватности связано число степеней свободы: $f_{ад} = N - B$. Уравнение регрессии считается адекватным, если выполняется условие $F_p < F$, где F - значение критерия Фишера таблица 5.

Таблица 5.

Число степеней свободы f_{σ} (для знаменателя)	Число степеней свободы f_t (для числителя)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1								
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15
7	5.59	4.74	4.36	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.24
10	4.97	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.10	3.01	2.95
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59
17	4.45	3.59	3.20	2.97	2.81	2.70	2.71	2.55
18	4.41	3.56	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45

Результаты расчетов сводят в таблицу, и делается вывод об адекватности полученного уравнения регрессии.

Таблица 6.

$\sigma_{ад}^2$	$\max(\sigma_{ад}^2, \sigma_y^2)$	$\min(\sigma_{ад}^2, \sigma_y^2)$	F_p

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ

Методические указания
к лабораторной работе по физической химии

Составили: ТРЕТЬЯЧЕНКО Елена Васильевна
СИМАКОВ Вячеслав Владимирович
КОСОБУДСКИЙ Игорь Донатович

Рецензент В.В. Ефанова

Редактор О.А. Панина
Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать

Бум. тип.

Тираж 100 экз.

Усл.-печ. л.

Заказ

Формат 60x84

Уч.-изд.л.

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Копипринтер СГТУ, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77