

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

**Казанский государственный энергетический университет**

**Р.С. ДАВЛЕТБАЕВ**

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Казань 2019

УДК 543.5

ББК 24.46

Составители: Давлетбаев Р.С.

Физическая и коллоидная химия: лабораторный практикум / Сост.: Давлетбаев Р.С. Казань: Изд-во Казан. гос. энерг. ун-та, 2025. – 32 с.

Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии для студентов направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» включает экспериментальные работы по исследованию адсорбционных процессов на различных границах раздела фаз (жидкость–воздух, жидкость–твёрдое тело), определению структурно-энергетических характеристик адсорбентов (удельной поверхности, предельного объёма адсорбционного пространства и кинетических констант), калориметрическим измерениям для учёта тепловых эффектов, а также изучению поверхностных свойств конденсированных фаз, что позволяет студентам освоить методы контроля дисперсности, смачиваемости и поверхностной энергии материалов, необходимые для решения задач в области порошковой металлургии, создания композитов и обработки поверхностей.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b>	4
<b>Лабораторная работа 1.</b> Определение удельной поверхности, предельного объема адсорбционного пространства и константы скорости адсорбции	6
<b>Лабораторная работа 2.</b> Определение адсорбции вещества на границе жидкость - воздух, жидкость - твердое вещество.	10
<b>Лабораторная работа 3.</b> Определение постоянную калориметра	23
<b>Лабораторная работа 4.</b> Определение поверхностного натяжения твердых тел	28
<b>Литературы</b>	32

## Введение

Физическая и коллоидная химия занимает фундаментальное положение в системе современного материаловедения, поскольку именно она раскрывает механизмы и количественные закономерности процессов, определяющих фазовые равновесия, скорость химических превращений, энергетику взаимодействий и свойства межфазных границ. Для студентов, обучающихся по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», глубокое понимание физико-химических принципов является необходимым условием для грамотного выбора технологических режимов обработки материалов, прогнозирования их эксплуатационных характеристик и разработки новых материалов с заданными свойствами.

### **Общие теоретические основы лабораторного практикума**

Все представленные лабораторные работы базируются на нескольких ключевых концепциях физической и коллоидной химии.

**Поверхностные явления и адсорбция.** Твердые тела обладают свободной поверхностной энергией, поскольку атомы или молекулы на поверхности находятся в асимметричном силовом поле и испытывают ненасыщенное взаимодействие по сравнению с частицами в объеме. Стремление к снижению этой избыточной энергии реализуется через адсорбцию – самопроизвольное концентрирование веществ на поверхности раздела фаз. Различают физическую адсорбцию (обусловленную силами Ван-дер-Ваальса, обратимую, с небольшим тепловым эффектом) и хемосорбцию (связанную с образованием химических связей, практически необратимую). Для материаловедения адсорбция имеет ключевое значение при создании катализаторов, фильтров, осушителей, а также при оценке дисперсности порошков через величину удельной поверхности. Особый интерес представляют микропористые адсорбенты (активированные угли, цеолиты), у которых значительная доля поверхности приходится на внутренние поры, а адсорбционная емкость характеризуется предельным объемом адсорбционного пространства. Кинетика адсорбции описывается уравнениями, связывающими изменение массы адсорбента во времени с константой скорости процесса, что важно для проектирования аппаратов с фиксированным слоем сорбента.

**Термохимия и калориметрия.** Любой химический или физико-химический процесс сопровождается поглощением или выделением теплоты, что отражает изменение энтальпии системы. Согласно закону Гесса, тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от пути перехода, что позволяет рассчитывать теплоты одних процессов по известным теплотам других. Калориметрия – экспериментальный метод измерения тепловых эффектов, основанный на регистрации изменения температуры в системе с известной теплоемкостью. Важнейшей характеристикой калориметрической установки является её постоянная  $K$  – количество теплоты, необходимое для нагрева всех частей прибора и находящегося в нем раствора на  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Зная постоянную калориметра, по измеренному изменению температуры можно рассчитать теплоту растворения соли. Процесс растворения может быть эндотермическим (с поглощением тепла, понижением температуры, как для  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) или экзотермическим (с выделением тепла). Теплота гидратации (образования кристаллогидрата

из безводной соли и воды) находит непосредственное применение при оценке энергетических затрат на сушку материалов, при изучении механизмов твердения вяжущих веществ и в гидрометаллургических процессах.

**Поверхностное натяжение и смачивание.** На границе раздела фаз «твердое тело – жидкость – газ» действуют силы, обусловленные межмолекулярными взаимодействиями. Количественной мерой этих явлений служит краевой угол смачивания  $\theta$  – угол между касательной к поверхности жидкости и поверхностью твердого тела с вершиной на линии трехфазного контакта. Согласно уравнению Юнга,  $\cos \theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}$ , где  $\sigma$  – соответствующие поверхностные натяжения на границах твердое тело–газ, твердое тело–жидкость и жидкость–газ. Таким образом, измеряя краевой угол, можно судить о соотношении сил адгезии (притяжения между жидкостью и твердым телом) и когезии (притяжения внутри жидкости). При  $\theta < 90^\circ$  говорят о смачивании (гидрофильная поверхность), при  $\theta > 90^\circ$  – о несмачивании (гидрофобная поверхность). Для материаловедения смачивание имеет первостепенное значение при нанесении лакокрасочных покрытий, пропитке пористых материалов (например, при изготовлении композитов), пайке и лужении, а также при создании супергидрофобных (самоочищающихся) поверхностей. Метод растекающейся капли, используемый в работе, позволяет по геометрическим параметрам капли (высоте  $h$  и диаметру основания  $d$ ) рассчитать краевой угол и, при известном поверхностном натяжении жидкости, оценить поверхностное натяжение твердого тела.

**Единство подхода.** Все четыре работы объединены общим методологическим принципом: студенты изучают процессы, протекающие на границах раздела фаз или сопровождающиеся переносом энергии, и осваивают прямые экспериментальные методы количественных измерений. Адсорбция (работа 1) описывает концентрирование вещества на поверхности твердого тела; калориметрические работы (2 и 3) позволяют измерить тепловые эффекты, сопровождающие протекание химических процессов; определение краевых углов смачивания (работа 4) дает информацию о балансе сил на трехфазной границе. Все эти знания в комплексе формируют у будущего материалововеда целостное представление о связи структуры и свойств материалов, а также о том, как целенаправленно изменять поверхностные и энергетические характеристики для решения технологических задач.

Таким образом, выполнение данного лабораторного практикума обеспечивает экспериментальное закрепление теоретических разделов физической и коллоидной химии, знакомит студентов с современными экспериментальными методами и вырабатывает компетенции, необходимые для самостоятельной научно-исследовательской и производственной деятельности в области материаловедения и технологий материалов.

## Лабораторная работа 1

### **Определение удельной поверхности, предельного объема адсорбционного пространства и константы скорости адсорбции**

Определение удельной площади поверхности активированного угля методом адсорбции.

**Цель работы:** ознакомление с адсорбной поверхностью твердых тел.

**Приборы и материалы:** торсионные весы, стеклянный бюкс с адсорбентом – активированным углем марки БАУ (березовый активированный уголь), стаканчик с адсорбентом – ацетоном, секундомер, сушильный шкаф.

#### **Теоретические сведения**

Явление поглощения одного вещества поверхностью или объемом другого называется *сорбцией*. Вещество (газ, жидкость или растворенный компонент), частицы которого поглощаются называется – *сорбатом*, а вещество (чаще всего твердое тело), которое поглощает, – *сорбентом*.

Сорбция, происходящая только на поверхности твердого тела, называется *адсорбцией*. Если же поглощаемое вещество диффундирует внутрь твердого тела, как бы растворяется в нем, то такое явление называется *абсорбцией*. Как правило, адсорбция предшествует абсорбции.

Адсорбция связана с особым энергетическим состоянием частиц на поверхности адсорбента по сравнению с энергетическим состоянием частиц, находящихся в объеме. Частицы (молекулы, атомы, ионы) во внутренних слоях испытывают в среднем одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны окружающих частиц.

Частицы же поверхностного слоя обладают свободной поверхностной энергией, которая может быть снижена за счет возникновения адсорбционных взаимодействий с молекулами или ионами адсорбата.

Взаимодействие между частицами адсорбента и адсорбата зависит от их природы. Различают физическую адсорбцию и химическую (хемосорбцию).

При физической адсорбции частицы адсорбента и адсорбата связываются относительно непрочными межмолекулярными силами (силами Ван-дер-Ваальса). В связи с этим физическая адсорбция сопровождается небольшим отрицательным тепловым эффектом и протекает обратимо.

При хемосорбции частицы адсорбента и адсорбата связываются более прочными силами взаимодействия, которое приводит к образованию нового химического соединения на поверхности адсорбента. Хемосорбция сопровождается отрицательным тепловым эффектом, величина которого соответствует тепловому эффекту экзотермической химической реакции. Хемосорбция может распространяться с поверхности адсорбента на его объем, переходя в обычную гетерогенную реакцию.

#### **Удельная поверхность, пористая структура адсорбента**

Адсорбционная способность любого адсорбента определяется в первую очередь его удельной поверхностью  $S_o$ :

$$S_o = S/m,$$

где  $S$  – площадь поверхности адсорбента,  $m$  – масса адсорбента.

Адсорбция газов и паров происходит на поверхности любого твердого тела. Однако, удельная поверхность твердых тел обычно невелика и количество поглощенного вещества трудно зафиксировать. Для промышленных целей специально приготавливаются твердые вещества с большими значениями поверхности. Важнейшие промышленные адсорбенты – это активированные угли, цеолиты (молекулярные сита). Значения их удельной поверхности достигают 1000 и даже 15000 м<sup>2</sup>/г.

Такая развитая удельная поверхность может быть создана за счет системы тончайших пор (микропор), которые заполняются частицами адсорбата за счет чистого адсорбционного процесса. Кроме того, существуют более крупные поры (переходные, мезопоры), в которых при больших концентрациях адсорбата происходит процесс капиллярной конденсации. Микро- и мезопоры составляют предельный объем адсорбционного пространства  $W_s$ :

$$W_s = V_{mi} + V_{me}.$$

Существуют так называемые макропоры, их объем  $V_{ma}$ . Суммарный объем пор состоит из объемов всех видов пор:  $W_{\Sigma} = V_{mi} + V_{me} + V_{ma} = W_s + V_{ma}$

Макропоры не вносят большого вклада в величину адсорбционной активности, т.к. их поверхность относительно невелика. Однако, они являются транспортными артериями для доставки молекул или ионов адсорбата в микро- и переходные поры.

Реальные адсорбенты имеют поры самого разного радиуса (5 - 300000) · 10<sup>-10</sup> м.

Адсорбцию газа на поверхности можно зафиксировать по увеличению массы твердого тела. Адсорбцию измеряют в миллиграммах поглощенного вещества в расчете на грамм адсорбента (мг/г). В адсорбированном состоянии плотность газа резко растет, молекулы на поверхности могут соприкасаться друг с другом, и плотность вещества становится равной плотности жидкости. Вследствие этого адсорбцию можно измерять в единицах объема поглощенного вещества (см<sup>3</sup>/г). Соотношение между различными способами выражения величины адсорбции можно выразить следующим образом:

$$a \text{ (моль/г)} = 1/M \cdot a \text{ (мг/г)}, \quad a \text{ (см}^3\text{/г)} = 1/\rho \cdot a \text{ (мг/г)} = V a \text{ (моль/г)},$$

где  $M$  – молярная масса газа (пара),

$\rho$  – плотность сжимаемого пара, г/см<sup>3</sup>,

$V$  – молярный объем жидкости.

### **Порядок выполнения работы**

Измерение изменения массы адсорбента, находящегося в контакте с адсорбатом, во времени. Образец адсорбента БАУ массой около 0,5 г поместить в стеклянный бюкс. Поставить бюкс в сушильный шкаф при температуре 150°-200°С на 30 минут. При нагреве образца за счет десорбции удаляются пары веществ, адсорбированные образцом из воздуха (термическая регенерация). После нагрева образца закрыть бюкс крышкой, дать ему слегка остыть, и в горячем состоянии пересыпать сорбент на чашку весов. Внутри защитного кожуха поставить стаканчик с адсорбентом (ацетоном), испарение которого создает в кожухе концентрацию (давление) паров, равную равновесному давлению пара над раствором ( $p/p_s = 1$ ). Пары адсорбента поглощаются адсорбентом, увеличивая его массу. Измерения проводят в течение первых пяти минут каждую минуту, затем,

поскольку скорость адсорбции замедляется, постепенно увеличивают интервалы измерениями до 3, 5 и 10 минут. Опыт считают законченным, когда два последних взвешивания с интервалом между ними не менее 10 минут совпадают. Результаты измерений записать в таблицу 1.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные данные по адсорбции паров ацетона активированным углем марки БАУ.

Интервал времени $\tau$ , мин	Масса чашечки с адсорбентом $m$ , мг	Изменение массы адсорбента, $\Delta m$ , мг	Величина адсорбции $a$ , мг/г	Величина адсорбции $a'$ , моль/г	Кол-во адсорбированных молекул, $n$	Поверхность, занятая адсорбентом $S$ , м <sup>2</sup> /г	Объем адсорбата $W$ , см <sup>3</sup> /г	$\lg \frac{a_p}{a_p - a}$

### Обработка результатов и примеры вычислений

$$a = \frac{\Delta m}{m_a} \cdot 10^3$$

1. Величина адсорбции  $a$  (мг/г):  $a = \frac{\Delta m}{m_a} \cdot 10^3$ , где  $\Delta m$  - масса поглощенного вещества в данный момент времени (изменение массы адсорбента);  $m_a$  – исходная масса адсорбента.

2. Величина адсорбции  $a'$  (моль/г):  $a' = a/M$ , где  $M$  – молярная масса адсорбата (ацетона  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ).

3. Количество адсорбированных молекул:  $n = 6,02 \cdot 10^{20} a'$ , где  $6,02 \cdot 10^{20}$  – количество молекул в 1 ммоль вещества.

4. Площадь поверхности 1 г адсорбента, занятая молекулами адсорбата, м<sup>2</sup>/г:  $S = s n = 3$ , где  $s$  – площадь одной молекулы =  $3,00 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>/г.

Примерно площадь одной молекулы можно найти, исходя из их молярной массы  $M$  и плотности  $\rho$  сконденсированного пара адсорбата ( $\rho_{\text{ацетона}} = 0,78$  г/см<sup>3</sup>).

Объем одного моля (см<sup>3</sup>/моль):

$$V_{\text{моль}} = M/\rho$$

Объем одной молекулы (см<sup>3</sup>): 
$$V_{\text{молекулы}} = \frac{M}{\rho \cdot N_a} = \frac{M}{\rho \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$$

Радиус молекулы  $r$  (см): 
$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\text{молекулы}}}{4\pi}}$$

Площадь молекулы  $s$  (см<sup>2</sup>): 
$$s = \pi r^2 = \pi \sqrt[3]{\left(\frac{3 \cdot V_{\text{молекулы}}}{4\pi}\right)^2}$$

5. Объем поглощенного вещества  $W$  (см<sup>3</sup>/г) определяется исходя из представления, что адсорбированное вещество подобно жидкости (сконденсировано на поверхности адсорбента):

$$W = \frac{a}{\rho} \cdot 10^{-3}$$

Постройте графическую зависимость:

$$a = f(\tau),$$

Найдите равновесную величину адсорбции,  $a_p$ , отвечающую давлению насыщенного пара ацетона. При достижении равновесной величины адсорбции скорость адсорбции равна нулю. В начальный момент времени при нулевой величине адсорбция максимальна (поверхность адсорбента пуста).

Определите константу скорости адсорбции из уравнения:

$$\frac{da}{d\tau} = k(a_p - a),$$

где  $k$  – константа скорости адсорбции,

$a$  – величина адсорбции в произвольный момент времени,

$a_p$  – равновесная величина адсорбции.

Произведя математические преобразования, получим уравнение:

$$\ln \frac{a_p}{a_p - a} = k \cdot \tau$$

Переходя к десятичным логарифмам, получим:

$$\lg \frac{a_p}{a_p - a} = 2,3 \cdot k \cdot \tau$$

Если экспериментальные данные представить в координатах, то тангенс угла наклона прямой к оси времени  $tga=2,3 k$ , отсюда  $k = 2,3 tga$ . Значение  $k$  можно найти и аналитически, подставляя экспериментальные значения  $a$  для различных интервалов времени.

### Контрольные вопросы

1. Что называется адсорбцией и чем она отличается от абсорбции?
2. В чем принципиальное отличие физической адсорбции от хемосорбции?
3. Как рассчитывается удельная поверхность адсорбента  $S_0$  и какие единицы измерения используются?
4. Что такое предельный объем адсорбционного пространства  $W_s$  и из каких составляющих он складывается?
5. Почему перед началом эксперимента образец активированного угля нагревают в сушильном шкафу при 150–200 °С?
6. Как по экспериментальным данным определить равновесную величину адсорбции  $a_p$ ?
7. Какое уравнение используется для определения константы скорости адсорбции  $k$  и как графически найти её значение?
8. Как рассчитать площадь, занимаемую одной молекулой адсорбата (ацетона), зная его молярную массу и плотность?
9. Почему объем поглощенного вещества  $W$  (см<sup>3</sup>/г) рассчитывают, считая адсорбированное вещество сконденсированным в жидкость?
10. Какую роль в адсорбции играют макропоры, если их поверхность невелика?

## Лабораторная работа 2

### Определение адсорбции вещества на границе жидкость - воздух, жидкость - твердое вещество.

#### Измерение поверхностного натяжения

**Цель работы.** *Усвоить основные понятия: сорбция, адсорбция, абсорбция, типы адсорбции. Определить поверхностное натяжение растворов поверхностно-активных веществ на границе вода - воздух и раствор - твердая поверхность угля методом отсчета капель. Экспериментально установить зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества (ПАВ), рассчитать и построить график зависимости адсорбции от концентрации, вычислить толщину адсорбционного слоя и площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ, определить активную поверхность угля.*

#### Теоретическая часть

Явление адсорбции всегда связано с границей раздела фаз. Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела фаз: «жидкость - газ», «твердое тело - газ», «твердое тело - раствор», «жидкость - жидкость».

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое вещество - *адсорбтивом* или *адсорбатом*.

Состояние, в котором находится вещество на границе раздела фаз в поверхностном слое, существенно отличается от его состояния в объеме фазы. Например, в случае однокомпонентной двухфазной системы «вода - водяной пар» (рис.1) межмолекулярные силы, действующие на молекулу воды, расположенную в объеме фазы, распределены равномерно со стороны соседних молекул. Молекулы, находящиеся на поверхности раздела фаз, испытывают действие межмолекулярных сил в большей степени со стороны жидкой фазы и почти не взаимодействуют с молекулами газообразной фазы. Так как в газовой фазе молекул газообразного вещества намного меньше в единице объема и к тому же они находятся на больших расстояниях друг от друга, а следовательно, и силы Ван-дер-Ваальса здесь ничтожны малы. Поэтому каждая отдельная молекула на поверхности жидкости обладает большей энергией по сравнению с энергией молекулы в объеме фазы («глубинной»). Она находится в неравновесном состоянии и стремится втянуться в объем жидкости.

*Суммарный избыток энергии всех молекул поверхностного слоя, отнесенный к единице поверхности раздела фаз, называется **поверхностным натяжением**.*

Поверхностное натяжение обычно обозначают буквой  $\sigma$  и измеряют в Дж/м<sup>2</sup> или Н/м, поскольку поверхностное натяжение можно представить как силу, действующую на единицу длины.

Для того чтобы увеличить поверхность жидкой фазы, нужно перевести молекулы из объема в поверхностный слой, т.е. нужно совершить работу. Следовательно, с увеличением поверхности будет увеличиваться и *свободная поверхностная энергия* фазы.

Поэтому поверхностное натяжение можно определить как удельную работу необходимую для увеличения поверхности фазы на 1 м<sup>2</sup>.

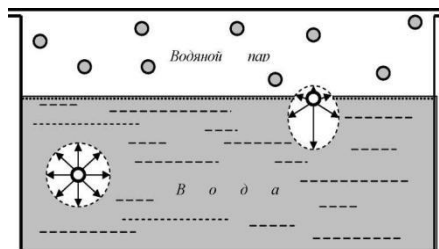


Рис. 1. Межмолекулярное взаимодействие внутри жидкости и на поверхности раздела «жидкость-газ»

Поверхностное натяжение зависит как от природы самой жидкости, так и от природы газовой фазы, с которой она находится в контакте. Поэтому сравнивать поверхностное натяжение различных веществ можно только в том случае, если эти вещества граничат с одной и той же средой. Обычно поверхностное натяжение определяют на границе раздела «вещество - воздух».

Свободную поверхностную энергию  $E$  можно рассчитать, зная удельное поверхностное натяжение, как произведение поверхностного натяжения  $\sigma$  на величину поверхности раздела фаз  $S$

$$E = \sigma S.$$

Увеличение поверхности раздела фаз всегда повышает свободную поверхностную энергию системы. Согласно второму закону термодинамики, всякая свободная энергия системы самопроизвольно стремится к минимуму. В нашем случае это возможно как за счет уменьшения поверхности раздела фаз  $S$ , так и уменьшения поверхностного натяжения  $\sigma$ , как того и другого одновременно.

Этим стремлением к уменьшению свободной поверхностной энергии и объясняется шарообразная форма капель жидкости (из всех геометрических тел одинакового объема шар имеет наименьшую поверхность), самопроизвольное слияние капель при их контакте, поднятие жидкости в капиллярах и т.д. Поэтому коллоидные растворы, обладающие большой поверхностью раздела фаз и соответственно огромной свободной поверхностной энергией, с этой точки зрения являются *термодинамически неустойчивыми* системами.

Растворение в жидкости (A) частиц других веществ (B) ведет к изменению состояния системы. Предположим, что в объеме жидкости, состоящей из частиц A, содержатся частицы B (рис. 2 а), окруженные частицами A. Энергия взаимодействия частиц A между собой характеризуется энергией  $E_{A-A}$  и значительно больше энергии взаимодействия растворенных частиц B с частицами A (энергия  $E_{A-B}$ ) т.е.

$$E_{A-A} > E_{A-B}$$

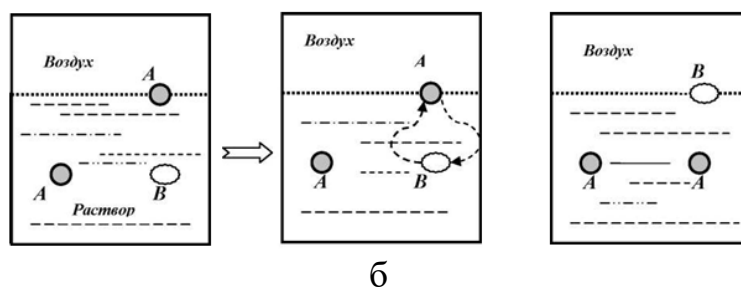


Рис. 2. Схема взаимодействия частиц в растворе: а - начальное состояние, б - промежуточное состояние, в - конечное состояние

Поверхностные частицы жидкости  $A$ , имея повышенную энергию, стремятся перейти внутрь объема жидкости. И поскольку энергия взаимодействия между частицами  $A-A$  больше, чем энергия взаимодействия между частицами  $A-B$ , то поверхностные частицы  $A$  будут переходить в объем жидкости, вытесняя частицы  $B$  в поверхностный слой жидкости (рис. 2 б, в). Следовательно, со временем концентрация частиц  $B$  в объеме жидкости уменьшится, а в поверхностном слое - увеличится.

*Явление изменения концентрации вещества в поверхностном слое (на границе фаз) носит название **адсорбции**.*

Увеличение концентрации частиц  $B$  в поверхностном слое приведет к изменению поверхностных свойств жидкости, в частности, к изменению поверхностного натяжения, поскольку оно определяется взаимодействием частиц поверхности между собой. В рассматриваемом случае поверхностное натяжение уменьшится, так как энергия ( $E_{A-B}$ ) поверхностного взаимодействия частиц  $A - B$  меньше, чем энергия ( $E_{A-A}$ ) взаимодействия частиц  $A - A$  (по начальному предположению).

Если предположить противоположный случай, когда энергия ( $E_{A-B}$ ) взаимодействия растворенных частиц  $B$  с частицами жидкости  $A$  больше, чем энергия ( $E_{A-A}$ ) взаимодействия между частицами растворителя  $A$ , т.е.

$$E_{A-B} > E_{A-A},$$

то концентрация частиц  $B$  в поверхностном слое будет меньше, и поверхностное натяжение окажется более высоким.

В качестве примера рассмотрим изменение поверхностного натяжения в системе «вода - этиловый спирт». Этиловый спирт имеет поверхностное натяжение  $22 \text{ мДж/м}^2$ , а вода обладает более высоким значением удельного поверхностного натяжения, равным  $72,7 \text{ мДж/м}^2$ . Поэтому после добавления к воде первых капель спирта, молекулы спирта распределятся исключительно в поверхностном слое воды. Это приведет к резкому понижению поверхностного натяжения воды (рис. 3). По мере добавления следующих порций спирта, концентрация его в поверхностном слое воды будет возрастать, но одновременно будет увеличиваться и его концентрация в объеме раствора. Поэтому понижение поверхностного натяжения раствора будет продолжаться, но процесс будет протекать медленнее. И в конце концов оно станет равным поверхностному натяжению этилового спирта, т.е.  $22 \text{ мДж/м}^2$ , а это означает - что поверхностный слой раствора состоит только из молекул спирта.

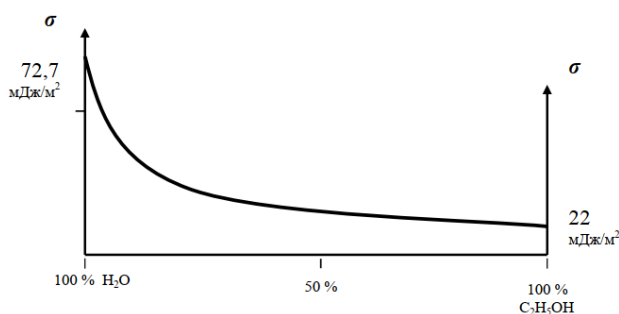


Рис. 3. Изменение поверхностного натяжения в системе «вода - этиловый спирт»

Спирт в данном случае проявляет себя как поверхностно-активное вещество (ПАВ), понижающее поверхностное натяжение.

Если приливать воду к спирту, т.е. делать все в обратном порядке, то процесс

адсорбции будет носить противоположный (обратный) характер. Первые порции воды (капли), прилитые к спирту, приведут к преимущественному распределению молекул воды в объеме спирта (*отрицательная адсорбция*), что практически не будет влиять на величину поверхностного натяжения спирта (рис. 3). Последующие порции воды вызовут увеличение концентрации молекул воды в поверхностном слое и, следовательно, к увеличению поверхностного натяжения. Вода в этом случае выступает в роли *поверхностно-инактивного вещества*.

Адсорбция считается *положительной*, если концентрация растворенного вещества в поверхностном слое выше, чем в объеме, и *отрицательной*, если концентрация растворенного вещества в поверхностном слое ниже, чем в объеме. Вещества, вызывающие положительную адсорбцию (снижающие поверхностное натяжение) называют *поверхностно-активными веществами* (ПАВ), а вещества, повышающие поверхностное натяжение, называют *поверхностно-инактивными веществами*.

В гетерофазной системе «водный раствор - воздух» поверхностно-инактивными являются все неорганические электролиты: *кислоты, щелочи, соли*.

Поверхностно-активными веществами являются органические соединения, молекулы которых имеют дифильное строение, т.е. они содержат в молекулах одновременно гидрофобную и гидрофильную группы. В качестве гидрофобной группы обычно выступает углеводородный радикал, содержащий 10 - 18 углеродных атомов, чаще всего линейного строения. К гидрофильным группам могут относиться группы:  $-COOH$ ,  $-COONa$ ,  $-SO_3Na$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$  и др. Поэтому такие молекулы называются *дифильными*, т.е. обладающими одновременно двойным сродством и к полярной фазе, и к неполярной фазе.

Если гидрофобные группы не растворяются в воде и стараются «оттолкнуться» от нее, то гидрофильные группы, наоборот, легко взаимодействуют с водой. В связи с этим молекулы поверхностно-активных веществ располагаются на границе раздела фаз (в поверхностном слое) таким образом, что гидрофильные группы направлены к воде и растворены в ней, а гидрофобные - выталкиваются из нее.

Дифильные молекулы ПАВ схематически на рисунках чаще всего изображают в виде круглой головки (гидрофильной части) с хвостиком (гидрофобной, углеводородной частью):



Тогда расположение молекул ПАВ на границе раздела фаз можно изобразить следующими образом (рис. 4):

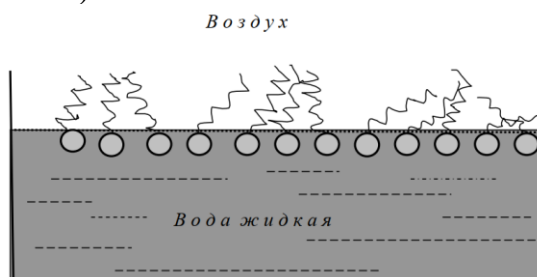


Рис. 4. Ориентация дифильных молекул на границе раздела фаз

Дифильные молекулы, попадая в воду, на границе раздела фаз ориентируются полярными группами (гидрофильными) в воду, а неполярными углеводородными радикалами (гидрофобными) в воздух, так как сродство их с газообразной фазой

больше, чем с водой. Интенсивность межмолекулярных сил в газе невелика, и поэтому газ или пар условно можно считать неполярной фазой.

Примером ПАВ в водных растворах могут служить многие органические соединения: жирные кислоты с достаточно длинными углеводородными радикалами, соли этих кислот, сульфокислоты и их соли, аминокислоты, высокомолекулярные спирты, амины. У всех у них углеводородный радикал выступает в роли *гидрофобной* группы (плохо растворяется в воде), а полярные группы - в роли *гидрофильных групп*.

Все поверхностно-активные вещества делятся на две группы: *ионогенные* (диссоциируют на ионы) и *неионогенные ПАВ*. В свою очередь ионогенные ПАВ в зависимости от характера образующихся при диссоциации в водных растворах длинноцепочечных ионов можно разделить на *анионоактивные* и *катионоактивные поверхностно-активные вещества*. Кроме того, имеются еще и *амфолитные* или *амфотерные* ПАВ, которые содержат в молекуле две активные группы - анион и катион.

Концентрируясь на поверхности раздела фаз, дифильные молекулы ПАВ, например молекулы этилового спирта, понижают поверхностное натяжение, так как этиловый спирт обладает меньшим поверхностным натяжением, чем вода.

Таким образом, *самопроизвольное понижение поверхностного натяжения водных растворов поверхностно-активными веществами - следствие их концентрирования на поверхности раздела фаз, т.е. адсорбции*.

Следует отметить, что полного разделения растворенного вещества между поверхностным слоем и объемом раствора не происходит. Возникающая разность концентраций растворенного вещества в поверхностном слое и в объеме раствора, приведет к направленной диффузии частиц из поверхностного слоя в объем раствора (и наоборот). Со временем устанавливается подвижное адсорбционное равновесие между равновесной концентрацией растворенного вещества в поверхностном слое и равновесной концентрацией в объеме раствора, соответствующее данной температуре. Таким образом, явление адсорбции всегда связано с границей раздела фаз.

*Адсорбция - процесс самопроизвольный, сопровождающийся уменьшением свободной поверхностной энергии (за счет уменьшения поверхностного натяжения) и как результат - система переходит в более устойчивое равновесное состояние.*

Количество адсорбированного вещества обычно определяется избытком вещества на границе фаз по сравнению с равновесным количеством. *Избыток вещества в молях, отнесенный к  $1 \text{ см}^2$  (или  $1 \text{ м}^2$ ) поверхности - называют адсорбцией*. Ее обозначают чаще всего буквой  $\Gamma$  и рассчитывают по формуле:

$$\Gamma = (C_0 - C_p)/S, \text{ моль/см}^2,$$

где  $C_0$  и  $C_p$  - начальная и равновесная концентрации растворенного вещества, моль;  $S$  - поверхность адсорбента,  $\text{см}^2$ .

Адсорбцию чаще всего выражают зависимостью количества адсорбированного вещества от равновесной концентрации (или равновесного давления) адсорбтива при постоянной температуре, т.е. строят графики:

$$\Gamma = f(C_p) \quad \text{или} \quad \Gamma = f(P_p) \quad \text{при } T = \text{const},$$

которые называются *изотермами адсорбции* (рис. 5 а).

Количественно связь между величиной адсорбции и изменением поверхностного натяжения с концентрацией раствора  $d\sigma$  дается *адсорбционным уравнением Гиббса* (1878 г.):

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \text{ моль/см}^2,$$

где  $C$  - концентрация ПАВ в растворе, моль/л;

$R$  - универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль К);

$T$  - абсолютная температура, К.

Графически уравнение Гиббса и изменение поверхностного натяжения представлено на рис.5.

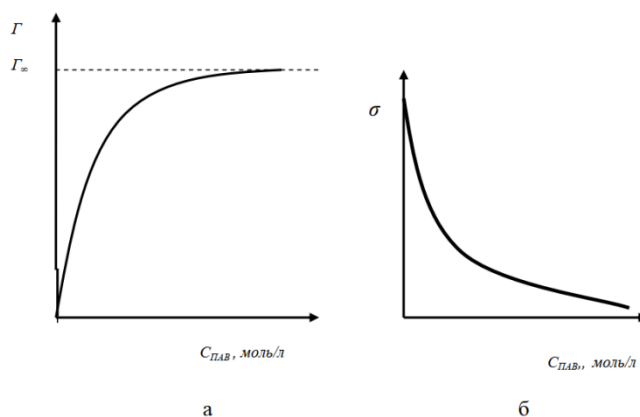


Рис. 5. Изотермы: а - адсорбции Гиббса; б - поверхностного натяжения.

В уравнении Гиббса отношение  $-\frac{d\sigma}{dC}$  названо, по предложению П.А.Ребиндера, *поверхностной активностью*. В честь американского физхимика Д. Гиббса ее так же называют *Гиббсом* и обозначают « $G$ »:

$$G = - \frac{d\sigma}{dC}.$$

Для растворов ПАВ производная  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ , а величина  $G$  и адсорбция  $\Gamma$  имеют положительное значение.

Для растворов поверхностно-инактивных веществ  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ , следовательно, поверхностная активность и адсорбция имеют *отрицательные значения*.

Для практических целей изучают изменение поверхностного натяжения при изменении концентрации ПАВ (при  $T = const$ ) и строят изотерму  $\sigma = f(C_{ПАВ})$ . А затем по этой изотерме графическим методом вычисляют величину адсорбции и, зная уравнение Гиббса, строят изотерму адсорбции. Метод вычисления приведен в методике выполнения самой работы.

Исследуя поверхностное натяжение водных растворов, Траубе (1884 - 1888 гг.) установил, что для *низших членов гомологического ряда жирных кислот с увеличением углеводородной цепи на метиленовую группу  $-CH_2-$  поверхностная активность кислот возрастает в 3 - 3,5 раза при той же молярной концентрации (правило Дюкло - Траубе)*.

Правило соблюдается и для других гомологических рядов, например для спиртов и аминов.

Американский физико-химик И. Ленгмюр установил, что правило Дюкло -

Траубе справедливо лишь для малых концентраций ПАВ в растворе, когда адсорбированные молекулы ПАВ свободно располагаются на поверхности границы фаз (рис. 6 а).

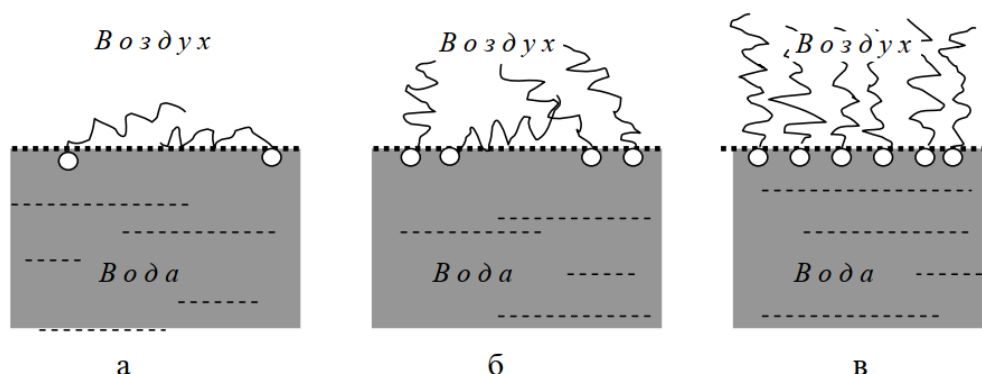


Рис. 6. Расположение адсорбированных молекул на границе раздела фаз: а - при малых концентрациях; б - при средних концентрациях; в - в насыщенном слое при максимально возможной адсорбции (частокол Ленгмюра)

Объяснение правила Дюкло-Траубе с точки зрения молекулярно-кинетической теории, данное Ленгмюром, позволяет уточнить представление о структуре адсорбционного слоя. Адсорбированные молекулы ПАВ прочно связаны с водой полярными, гидрофильными группами  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-CN$  и др., и гораздо слабее - углеводородными радикалами. До тех пор, пока концентрация ПАВ мала, молекулы на границе фаз находятся в «лежачем» положении. К этому случаю и применимо правило Дюкло-Траубе, так как увеличение длины углеводородной цепи молекулы ПАВ влияет на поверхностное натяжение.

При увеличении концентрации ПАВ происходит сжатие адсорбционного слоя, углеводородные радикалы отрываются от воды и принимают наклонное положение к поверхности раздела фаз, а при максимально возможной адсорбции молекулы располагаются перпендикулярно поверхности раздела, образуя так называемый «частокол» Ленгмюра (рис. 6: а, б, в).

Общей для всех жирных кислот является полярная группа  $-COOH$ . Поэтому естественно предположить, что максимальная адсорбция  $\Gamma_\infty$  (рис. 6 в), значение которой находится графически из экспериментальных данных, определяется именно размерами полярной группы, а адсорбированный слой при этом *мономолекулярен*. Отсюда можно вычислить и площадь  $S_0$ , приходящуюся на одну полярную группу в адсорбированном слое, если общая площадь  $S$ , занятая поляр-

ными группами равна:

$$S = S_0 N_A \Gamma_\infty, \quad \text{то} \quad S_0 = \frac{S}{\Gamma_\infty N_A},$$

где  $N_A$  - число Авогадро.

Значение  $S_0$  для жирных кислот около  $20 \text{ \AA}^2$ . Если исходить из «частоккола» Ленгмюра, то очевидно, что толщина адсорбированного слоя определяется длиной молекулы и должна увеличиваться с введением каждой метиленовой группы  $-CH_2$  на ее длину, равную  $1,3 \text{ \AA}$ . Экспериментальные данные толщины адсорбционного слоя для двух жирных кислот, соседних в гомологическом ряду (например, масляной и валериановой или для пропионовой и масляной), отличаются в пределах  $1,3 - 1,5 \text{ \AA}$ .

Толщина адсорбционного слоя  $l_\infty$  рассчитывается исходя из значения макси-

мально возможной адсорбции ( $\Gamma_{\infty}$ ), молярной массы адсорбированного вещества

ПАВ ( $M$ ) и плотности растворов ПАВ ( $\rho$ ): 
$$l_{\infty} = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}.$$

### Экспериментальная часть

#### Оборудование

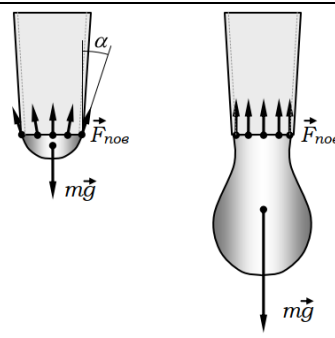
Шприц для чистой воды, шприц для мыльного раствора (объемом 5-10 мл), стаканчик с чистой водой, стаканчик с мыльным раствором, штангенциркуль или микрометр, остро отточенный карандаш.

#### Методика эксперимента.

На каплю, висющую на конце узкой трубочки, действуют две силы: сила тяжести  $mg$ , направленная вертикально вниз, и сила поверхностного натяжения жидкости  $F_{нов}$ , распределенная вдоль границы жидкости с краем трубки и направленная по касательной к поверхности жидкости перпендикулярно этой границе. Сила поверхностного натяжения, действующая на небольшой участок границы длиной  $\Delta l$ , равна  $\sigma \cdot \Delta l$ , где  $\sigma$  коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Условие равновесия капли на конце трубочки состоит в том, что *векторная сумма* сил, действующих на отдельные элементы границы, равна по модулю и противоположна по направлению силе тяжести. Величина  $\sigma \cdot \Delta l$  по мере увеличения массы капли остается неизменной, но в равновесии капля принимает такую форму, что угол наклона силы поверхностного натяжения к вертикали,  $a$  удовлетворяет условию

$$\sigma \cdot l \cos a = mg,$$

где  $l$  - длина границы жидкости с трубочкой. С увеличением массы капли угол  $a$  уменьшается и, наконец, достигает нуля, а  $\cos a = 1$ .

<p>При дальнейшем увеличении массы условие равновесия капли уже не может быть выполнено, и капля отрывается. Отсюда, принимая, что <math>l = \pi d</math>, где <math>d</math> - внутренний диаметр трубочки, получаем:</p> $\sigma \pi d = mg, \text{ или } \sigma = mg / \pi d$	
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------

Измерьте внутренний диаметр  $d$  наконечника шприца. Для измерения можно воспользоваться остро отточенным карандашом. Вдвинув карандаш в наконечник до упора, пометьте границу соприкосновения наконечника с карандашом. Диаметр карандаша на уровне этой границы можно принять за внутренний диаметр наконечника и измерить его с помощью штангенциркуля или микрометра.

Наберите в шприц 4-5 мл воды и, держа его вертикально и плавно нажимая на поршень, вылейте 3-4 мл в стаканчик, считая капли. Измерение количества капель  $N$  проведите не менее трех раз, затем по общей массе вытекшей воды  $m$  (пользуйтесь шкалой на шприце!) найдите среднюю массу капли  $m$  и погрешность

ее определения  $\Delta t$ .

Предварительно следует приготовить серию из 5 разбавленных растворов ПАВ путём последовательного разбавления вдвое. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 мл внести 25 мл раствора ПАВ заданной концентрации и довести его объём до 50 мл дистиллированной водой и тщательно перемешать. Из приготовленного таким образом раствора отобрать 25 мл раствора и перенести в другую мерную колбу на 50 мл, объём раствора опять довести до метки дистиллированной водой.

Аналогичным образом определяют поверхностное натяжение приготовленных растворов ПАВ.

Каждое измерение массы капли повторяют не менее трех раз и рассчитывают среднее значение поверхностного натяжения раствора данной концентрации ПАВ. Полученные данные необходимо внести в таблицу.

Концентрация раствора ПАВ, моль/л	Измерено				Рассчитано
	$m_{\text{общ}}, \text{г}$	$N$	$m_{\text{капли}}, \text{г}$	$d, \text{мм}$	$\sigma, \text{Н/м}$

На основании полученных данных постройте график (рис. 7) зависимости поверхностного натяжения от концентрации  $\sigma = f(C)$ .

Кривая (изотерма) зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ начинается из точки на оси ординат, отвечающей поверхностному натяжению воды при температуре эксперимента, и постепенно падает с возрастанием концентрации раствора поверхностно-активного вещества.

**А) Вычисление адсорбции поверхностно-активного вещества в поверхностном слое и построение изотермы адсорбции по кривой  $\sigma - C$**

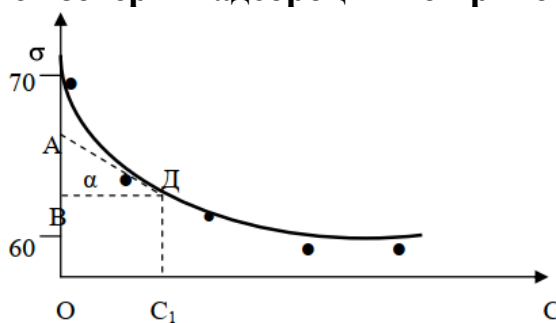


Рис. 7. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ

По графику  $\sigma = f(c)$  можно вычислить величину адсорбции для любой концентрации и, следовательно, построить изотерму адсорбции  $\Gamma = f(c)$ .

Для разбавленных растворов величина адсорбции определяется из уравнения Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dc}\right).$$

К полученной кривой (рис. 7) в разных точках (на начальном наиболее крутом участке изотермы) проводят касательную и продолжают ее до пересечения с осью ординат. Из треугольника  $ABD$  находят отрезок  $AB$ .

Известно, что  $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{d\sigma}{dc}$ , следовательно,  $-\frac{AB}{BD} = \frac{d\sigma}{dc}$ .

Обозначим  $AB$  через  $z$ . Отрезок  $BD$  равен отрезку  $OC_1$ , т.е. концентрации ( $C$ ) соответствующей точке  $D$ , поэтому можно записать:

$$-\frac{z}{c} = \frac{d\sigma}{dc}, \quad \text{откуда} \quad z = -c \cdot \frac{d\sigma}{dc}.$$

Каждой концентрации будет соответствовать свой отрезок, отсекаемый на оси ординат между касательной и проведенной через ту же точку горизонтальной прямой. Длина отрезка  $z$  должна быть выражена в единицах поверхностного натяжения. Значение  $z$  подставим в уравнение Гиббса и получим:

$$\Gamma = \frac{z}{RT}. \quad \Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

В это уравнение подставляют величины  $z$  для тех концентраций, для которых в соответствующих точках на кривой построены касательные. Результаты расчетов сведите в таблицу 2.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные

№ п/п	$C$ , моль/л	$z$	$\Gamma$ , моль/см <sup>2</sup>
1			
2			

Постройте график зависимости  $\Gamma = f(c)$ , который соответствует изотерме адсорбции. Кривую начинают от начала координат, где при  $C = 0$ ,  $\Gamma = 0$ . Для значений  $\Gamma$  подбирают свой масштаб.

### Б) Вычисление величины предельной (максимальной) адсорбции - $\Gamma_{\max}$

Предельная (максимальная) адсорбция соответствует полному насыщению поверхностного слоя.

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{bC}{1+bC},$$

Для определения  $\Gamma_{\max}$  преобразуют уравнение Ленгмюра:

где  $\Gamma_{\max}$  - величина предельной (максимальной) адсорбции,

$b$  - постоянная, характеризующая сродство адсорбируемого вещества к поверхности адсорбента.

Разделим единицу на обе части этого уравнения, тогда:

$$\frac{1}{\Gamma} = 1 + \frac{bC}{\Gamma_{\max}} \cdot bC \quad \text{или}$$

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} \cdot bC + \frac{bC}{\Gamma_{\max}} \cdot bC \quad \text{или}$$

$$\frac{1}{\Gamma} = \left(\frac{1}{\Gamma_{\max}} \cdot b\right) \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{\Gamma_{\max}}\right)$$

То есть получим уравнение прямой в координатах  $1/\Gamma$  -  $1/C$ , проходящей через начало координат  $1/\Gamma$  и  $1/C$  (рис. 8). Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $1/\Gamma_{\max}$

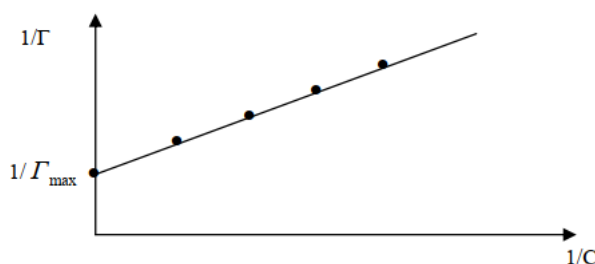


Рис. 8. График для определения величины  $\Gamma_{\max}$

### **В) Вычисление толщины адсорбционного слоя и площади занимаемой одной молекулой**

Если известна предельная адсорбция  $\Gamma_{\max}$  (число молей адсорбированного вещества), то умножая на  $N_A$  (число Авогадро) можно найти число молекул, адсорбированных на  $1 \text{ м}^2$  поверхности раздела фаз:

$$N(x) = \Gamma_{\max} \cdot N_A .$$

Тогда площадь  $S_o$ , приходящаяся на одну молекулу, равна:

$$S_o = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot N_A} .$$

Толщина адсорбционного слоя вычисляется по уравнению:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\max} \cdot M}{d} ,$$

где  $\Gamma_{\max}$  - количество вещества, адсорбированного на  $1 \text{ м}^2$ , моль/ $\text{м}^2$ ;

$M$  - молярная масса растворенного вещества, кг/моль;

$d$  - плотность растворенного вещества, кг/ $\text{м}^3$ .

### **II. Исследование адсорбции ПАВ из водных растворов на поверхности активированного угля методом измерения поверхностного натяжения**

Из приготовленных методом разбавления растворов ПАВ отбирают пипеткой вместимостью 25 мл растворы и переносят их в сухие плоскодонные пронумерованные колбы на 100 мл. Отбирать растворы начинают с наиболее разбавленного раствора, используя одну и ту же пипетку. К растворам добавляют *одинаковые* навески адсорбента. Для этого предварительно на технохимических весах в лодочках из калки взвешивают шесть навесок по 0,5 г активированного угля и одновременно высыпает их в приготовленные растворы. В качестве адсорбента можно использовать таблетки активированного угля, добавляя по *две таблетки* в колбочку. Колбочки закрывают пробками, помещают в аппарат для встряхивания

на 10 - 15 минут и оставляют на столе для отстаивания в течение 1 - 2 часов для наступления адсорбционного равновесия. После отстаивания содержимое колб с углем фильтруют, перенося раствор на влажный фильтр, предварительно промытый дистиллированной водой. Первые порции фильтрата отбрасывают. Затем определяют поверхностное натяжение растворов после адсорбции ПАВ на угле (см. часть I), переходя от меньшей концентрации раствора к большей концентрации. Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ после адсорбции на активированном угле

Навеска угля $m = \dots$ г		Объем раствора $V = 25$ мл								
До адсорбции		После адсорбции								
№ п/п	Концентрация раствора ( $C_0$ ),	Поверхностное натяжение, мДж/м <sup>2</sup>	Масса одной капли				Поверхностное натяжение, мДж/м <sup>2</sup>	Концентрация раствора ( $C_p$ ),	z	$\Gamma$ , моль/г
			1	2	3	Средняя масса				
1										
2										

По полученным значениям необходимо построить изотерму поверхностного натяжения и по ней определить равновесную концентрацию ПАВ в растворе. Затем надо рассчитать величину адсорбции  $\Gamma$  на границе раздела «водный раствор - уголь», т.е. количество ПАВ, адсорбированное 1 г угля по уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \text{ моль/г},$$

где  $C_0$  и  $C_p$  - начальная и равновесная концентрации адсорбтива, моль/л;

$V$  - объем раствора, из которого происходит адсорбция, л;  $m$  - масса адсорбента, г.

На основании полученных данных построить изотерму адсорбции ПАВ на угле. Графически определить  $\Gamma_\infty$  в молях на 1 г угля. Зная  $\Gamma_\infty$  и площадь  $S_0$ , занимаемую одной молекулой ПАВ, вычислить величину удельной активной поверхности угля:

$$S_{акт.} = \Gamma_\infty \cdot N_A \cdot S_0, \text{ см}^2,$$

где  $N_A$  - число Авогадро.

Сопоставьте значения поверхностного натяжения растворов до процесса адсорбции, и после адсорбции для соответствующих концентраций ПАВ в растворе.

### Контрольные вопросы

1. Что такое адсорбция? Какие причины обуславливают адсорбционную способность вещества? Приведите примеры адсорбционных процессов в промышленности и быту.
2. Что такое адсорбент, адсорбат? В чем суть процесса адсорбции? Чем понятие «абсорбция» отличается от понятия «адсорбция»?
3. Гетерогенный катализ. Объясните роль адсорбции в процессах гетерогенного

- катализа. Каково влияние катализатора на энергию активации?
4. Что такое адсорбция и десорбция? Как количественно выражают адсорбцию? Что такое адсорбционное равновесие и чем оно характеризуется? Как можно сместить адсорбционное равновесие?
  5. Чем отличается процесс физической адсорбции от химической адсорбции? Представьте график зависимости количества адсорбированного вещества  $\Gamma$  от температуры при постоянном давлении для физической и химической адсорбции.
  6. Как можно сместить адсорбционное равновесие?
  7. В каких случаях величина поверхностной активности зависит: от природы полярной группы молекулы ПАВ; от природы и размеров неполярной (гидрофобной) части молекулы ПАВ?
  8. Как поверхностная активность вещества зависит от его молярной массы в пределах гомологического ряда? Дайте формулировку правила Дюкло - Траубе.
  9. Приведите строение адсорбционного слоя при адсорбции ПАВ на соответствующих адсорбентах из водных и неводных сред?
  10. Как рассчитать толщину адсорбционного слоя и «посадочную» площадку молекул ПАВ, зная зависимость поверхностного натяжения от состава раствора?
  11. Каков физический смысл коэффициента  $b$  в уравнении изотермы Ленгмюра:  $\Gamma = \Gamma_{\infty} bP/(1 + bP)$ ? Представьте график изменения количества адсорбированного вещества ( $\Gamma$ ) в зависимости от времени для температур  $T_1$  и  $T_2$ , причем  $T_1 < T_2$ .

## Лабораторная работа 3

### 1. Определение постоянной калориметра

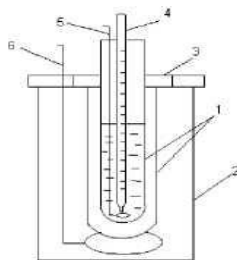
*Цель работы:* **Определить постоянную калориметра.**

*Приборы и реактивы:* калориметр, цилиндр, термометр, соль  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , очищенная вода.

*Выполнение работы:* Калориметром называется прибор, служащий для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также для измерения теплоемкостей. Важнейшими частями калориметра является калориметрический сосуд, в котором помещается исследуемое вещество и защитная оболочка, уменьшающая тепловое взаимодействие калориметра и исследуемого вещества с окружающей средой (рис. 1). Калориметр состоит из внешнего стакана 2, внутреннего двойного сосуда 1, пробки с отверстиями 3, термометра 4, ампулы 5 и стеклянной палочки б, а также и мешалки 7.

Для расчета теплового эффекта процесса, протекающего в калориметре, необходимо знать постоянную калориметра, т.е. количество теплоты в калориях, которое требуется для нагревания всех частей прибора и раствора, которые участвуют в теплообмене:  $K = \sum m_i C_i$

$m_i$  - массы отдельных частей прибора и жидкости;  $C_i$  - удельные теплоемкости отдельных частей прибора и жидкости.



**Рис.1.** Схема калориметра.

Постоянную калориметра  $K$  можно определить по известной теплоте растворения какой-нибудь соли, например по теплоте растворения нитрата калия или нитрата аммония. Таким образом, величина  $K$  соответствует количеству теплоты, необходимому для нагрева калориметра на  $1^\circ$ . Величину,  $K$  можно вычислить приближенно как сумму теплоемкостей стакана (сосуда Дьюара), мешалки, воды или раствора.

Для этого взвешивают, тщательно растертую соль нитрата калия или нитрата аммония (точная навеска) на аналитических весах в количестве 1,0. В калориметр наливают 30 мл дистиллированной воды, имеющую комнатную температуру. Закрывают калориметр крышкой, устанавливают термометр, мешалку (рис.1). Измеряют температуру воды через каждую минуту в течении 5 минут и записывают в таблицу 1. Затем туда насыпают взвешенную навеску соли. При этом учитывая, что растворение нитрата калия или нитрата аммония протекает с поглощением теплоты, сразу начинают измерять изменение температуры через каждые 15 секунд в течение 3-4 минуты и вносят результаты в таблицу 2. При этом темпера-

тура сначала понижается и останется постоянной на некоторое время. Затем снова повышается. Берут 2-3 данные после повышения и останавливают опыт.

Таблица №1. Изменение температуры во времени (до растворения соли)

Время, мин.	1	2	2	4	5
T °C					

Таблица №2. После растворения нитрата аммония

Время, мин.	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
T °C								

Для точного определения изменения температуры удобно использовать графический метод (рис. 2). На основе данных таблицы строят график. Во время процесса растворения происходит обмен теплотой между калориметром и окружающей средой, необходимо сделать соответствующую поправку, чтобы получить изменение температуры, вызванное растворением соли. Для этого продолжают линию до пересечения. Расстояние  $\Delta t$  между точками пересечения будет равно исправленному изменению температуры в результате растворения соли. Определив  $\Delta t$ , вычисляют постоянную калориметра по уравнению:

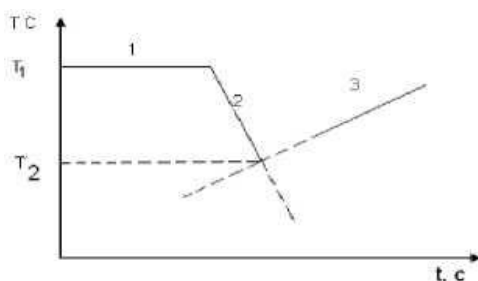
$$K = \frac{\Delta H * n}{\Delta t}$$

где:  $\Delta H$  - известная теплота растворения соли; n-количество соли в молях,  $n = m/M$ ;

m-масса соли; M -молекулярная масса соли.  $\Delta t$  - найденное изменение температуры в калориметре в результате растворения соли.

$\Delta t = T_2 - T_1$  . Для нитрата калия при 18°C равна  $\Delta t = 27,3-25,4 = 1,9^\circ\text{C}$

$\Delta H = -8,37$  ккал/моль (-35,62 кДж/моль).



**Рис.2.** График зависимости изменения температуры от времени при растворении нитрата калия.

Пример расчета константы калориметра: m KNO<sub>3</sub> = 1,0 г,  $n = m/M=1/101=0.0099$  моль,  $\Delta H = -8,372$  ккал/моль

$K = -8,372 \cdot 0,0099/1,9=0,00436$

t - находят по графику, который = 1,9.

$K = 0,00436 \text{ ккал}$

## 2. Определение теплоты растворения соли

*Цель работы:* Определить теплоту растворения хлорида аммония.

*Приборы и реактивы:* калориметр, цилиндр, термометр, сухая соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , очищенная вода.

*Выполнение работы:* Собирают прибор, указанный на рис. 1. Взвешивают точную навеску 1,0 г измельченного  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (или другой соли), в калориметр наливают 30 мл очищенной воды. После этого определяют изменение температуры во времени до и после растворения соли. Полученные данные вносят в таблицы 1 и 2.

Таблица 1. Изменение температуры во времени до растворения соли

Время, мин.	1	2	2	4	5
$T$ °С					

Таблица 2. После растворения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Время,									5
$T$ °С									

После этого строят график зависимости температуры от времени аналогично рис.3. Продолжая кривые до пересечения, устанавливают  $\Delta t$  - изменение температуры в результате растворения соли.

По найденной величине константы калориметра  $K$  на первой лабораторной работе и результатам опыта вычисляют теплоту  $d K * \Delta t$  растворения соли по формуле:

$$\Delta H = \frac{K * \Delta t}{n}$$

где,  $K$  - постоянная калориметра;  $n$  - количество соли в молях  $n = m/M$ ;

$m$ -масса соли, взятых в калориметрических измерениях.

$M$  - молекулярная масса соли. На основе полученных результатов заполняют таблицу 3

Таблица 3. Определение теплоты растворения соли

Навеска соли, г.	Количество соли, моль.	Изменение температуры	Константа прибора	$\Delta H$

### 3. Определение теплоты гидратации сульфата меди

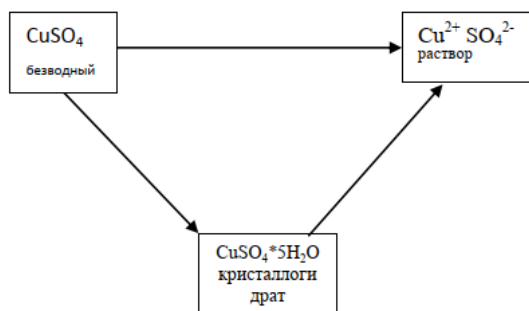
*Цель работы:* Определить теплоту образования кристаллогидрата *Приборы и реактивы:* калориметр, цилиндр, термометр,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , очищенная вода.

*Выполнение работы:* По методике, описанной в работе №1 определяют:

Теплоту растворения безводного сульфата меди  $Q_1$ ; 2. теплоту растворения кристаллогидрата  $Q_2$ . Результаты измерений записываются в таблицу 4.

Таблица 4.

Время от начала опыта в минутах	KCl	$\text{CuSO}_4$ (безводный)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Навеска, г	Навеска, г	Навеска, г
	Температура °C	Температура °C	Температура °C



Пользуясь приведенной схемой, рассчитывают теплоту гидратации  $Q_x$ .

#### Контрольные вопросы

1. Что такое постоянная калориметра и какой физический смысл она имеет?
2. Почему для определения постоянной калориметра используют соль с известной теплотой растворения (например,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  или  $\text{KNO}_3$ )?
3. Как экспериментально учитывается теплообмен калориметра с окружающей средой при определении  $\Delta t$ ?
4. Почему растворение нитрата аммония или нитрата калия вызывает понижение температуры?
5. Как рассчитать количество вещества соли в молях  $n$ , если известна навеска  $m$ ?
6. Какие основные элементы входят в калориметрическую установку и для чего нужен сосуд Дьюара?
7. Как, зная постоянную калориметра  $K$  и измеренное  $\Delta t$ , определить теплоту растворения неизвестной соли (например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )?
8. В чем заключается цель определения теплоты гидратации сульфата меди в данной работе?

9. Почему при построении графика  $T(\tau)$  для эндотермического процесса начальный участок (до добавления соли) имеет постоянную или медленно меняющуюся температуру, а после добавления - резкое падение?

10. Какие источники погрешностей могут возникнуть при определении постоянной калориметра и как их минимизировать?

## Лабораторная работа 4

### Определение поверхностного натяжения твердых тел

**Цель работы:** определение поверхностного натяжения твердых тел методом растекающейся капли.

**Приборы и материалы:** установки для измерения краевых углов смачивания, полимерная пластина, растворы вазелина и спирта.

#### Теоретические сведения

Если жидкость контактирует с твёрдым телом, то существуют две возможности:

1) молекулы жидкости притягиваются друг к другу сильнее, чем к молекулам твёрдого тела. В результате силы притяжения между молекулами жидкости собирают её в капельку. Так ведёт себя ртуть на стекле, вода на парафине или «жирной» поверхности. В этом случае говорят, что жидкость не смачивает поверхность;

2) молекулы жидкости притягиваются друг к другу слабее, чем к молекулам твёрдого тела. В результате жидкость стремится прижаться к поверхности, расплывается по ней. Так ведёт себя ртуть на цинковой пластине, вода на чистом стекле или дереве. В этом случае говорят, что жидкость смачивает поверхность

**Несмачивание** – физическое явление отсутствия смачивания жидкостью поверхности материала.

**Смачивание** – физическое взаимодействие жидкости с поверхностью твёрдого тела или другой жидкости.

Смачивание бывает двух видов:

1. Иммерсионное (вся поверхность твёрдого тела контактирует с жидкостью);

2. Контактное (состоит из 3х фаз – твердая, жидкая, газообразная).

Степень смачивания характеризуется углом смачивания. Угол смачивания (или краевой угол смачивания) – это угол, образованный касательными плоскостями к межфазным поверхностям, ограничивающими смачивающую жидкость, а вершина угла лежит на линии раздела трёх фаз. Измеряется методом лежащей капли. Мерой смачивания служит краевой угол  $\theta$  – это угол между плоскостью, касательной к поверхности жидкости, и стенкой (плоскостью поверхности твердого тела). Внутри краевого угла всегда находится жидкость. Для смачивающей жидкости  $\theta$  – острый, для несмачивающей  $\theta$  – тупой. При полном смачивании  $\theta = 0$ , при полном несмачивании  $\theta = 180^\circ$ .

Опыты, подтверждающие существование явлений смачивания и несмачивания.

#### Метод растекающейся капли

Краевой угол смачивания ( $\theta$ ) является характеристикой гидрофильности (гидрофобности) поверхности мембран. Он определяется как угол между касательной АВ (рис. 1), проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела АА, при этом всегда отсчитывается от

касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз: твердой фазы (мембраны), жидкости (дистиллированная вода) и газа (воздух)

Граничный контур (периметр основания капли) называется линией трехфазного контакта (ЛТК). Этот термин подчеркивает, что в смачивании участвуют три фазы: 1) твердое тело, 2) смачивающая жидкость, 3) фаза-«предшественник», которая находилась в контакте с твердой поверхностью до подвода жидкости.

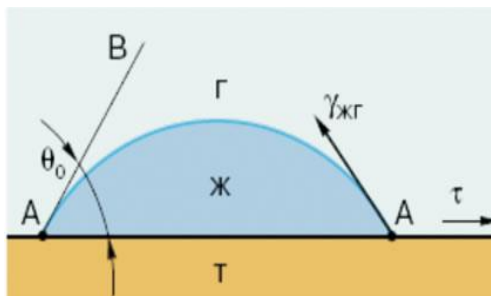


Рисунок 1. Метод растекающейся капли: краевой угол смачивания ( $\theta$ ) капли жидкости (ж) на твердой поверхности (т); третья фаза – газ (г).

В соответствии с теорией Юнга-Лапласа, краевой угол определяется конкуренцией двух сил, действующих на ЛТК. Одна сила – это притяжение молекул жидкости к ближайшим молекулам жидкости на поверхности капли. В расчете на единицу длины ЛТК это сила поверхностного натяжения жидкости (в мН/м).

Другая сила создается притяжением тех же молекул ЛТК к ближайшим молекулам на поверхности твердое тело – газ. Эта сила направлена вдоль поверхности твердого тела во внешнюю сторону от ЛТК. Юнг назвал ее силой адгезии (в мН/м) (adhesion - прилипание). Равновесный краевой угол  $\theta$  находят из условия механического равновесия на ЛТК по основным размерам каплей жидкости, наносимых на твердые поверхности: высоте  $h$  и диаметру основания капли  $d$ . Значения  $\cos \theta$  рассчитывают по формуле  $\theta_0$  :

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$$

Таким образом, для определения краевого угла смачивания необходимо измерить высоту капли,  $h$ , и диаметр ее основания  $d$ . Параметры капли  $h$  и  $d$  измеряют с помощью установки (рис 2) основными узлами которой являются катетометр, измерительная ячейка и осветительное устройство, обеспечивающее контрастное изображение капли и исследуемой поверхности.

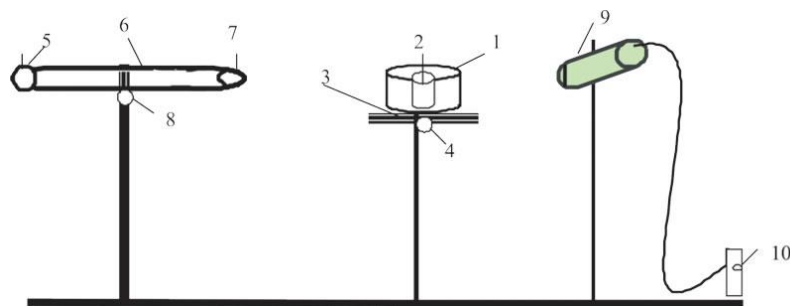


Рисунок 2. Схема установки для измерения краевых углов смачивания 1 – крышка измерительной ячейки; 2 – измерительная ячейка; 3 – столик-держатель; 4,8 – регулировочные винты; 5 – окуляр-микрометр; 6 – зрительная труба; 7 – объектив; 9 – осветитель; 10 – рукоятка для регулирования напряжения

### Порядок выполнения работы

Измерения проводят следующим образом. Измерительную ячейку 2 устанавливают на столик-держатель 3. На подставку в измерительной ячейке 2 помещают исследуемую поверхность и включают лампу осветителя 9. Лампу следует включать только на время измерения. Отворачивают винт 8 и устанавливают зрительную трубу таким образом, чтобы объектив 7 находился примерно на уровне исследуемой мембраны. Закрепляют зрительную трубу с помощью винта 8. После этого, перемещая фокусирующим винтом 4 препаратодителя вперед и назад держатель 3, а также перемещая его вправо и влево винтом 4, добиваются резкого изображения профиля пластинки в окуляр-микрометре 5. Затем в кювету наливают 20 мл исследуемой жидкости, так, чтобы уровень жидкости равнялся половине высоты подставки в измерительной ячейке 2. С помощью микрошприца осторожно наносят каплю этой жидкости ( $1 \text{ мм}^3$ ) на поверхность мембраны у самого ее края, обращенного в сторону объектива, и кювету закрывают крышкой 1. С помощью винта 4 окончательно регулируют положения держателя для получения наиболее резкого изображения контуров капли и пластинки. При этом нужно учесть, что контрастность изображения зависит также и от степени освещенности ячейки.

Параметры  $h$  и  $d$  определяют с помощью окуляр-микрометра 5. В фокальной плоскости окуляра винтового окуляр-микрометра установлена подвижная шкала, разделенная на 10 делений, с перекрестием. Путем вращения барабана микрометрического винта шкалу можно вращать на 360 градусов.

С помощью винта 4 добиваются такого положения капли, чтобы она вся располагалась в поле зрения окуляра между делениями 0 и 10. Отметим, что изображение капли на мембране получается перевернутым. Для измерения диаметра основания капли вращением окуляр-микрометра 5 перемещают его перекрестие по вертикали и совмещают перекрестие с изображением пластинки (с границей раздела капля – поверхность пластинки). Отмечают границы левого и правого угла капли в единицах деления шкалы,  $n_1$  и  $n_2$ , а затем по разнице  $n_2 - n_1$  вычисляют параметр  $d$ . Аналогично определяют высоту капли, предварительно повернув шкалу на 90 градусов.

Согласно стандартной методике разработанной для полимерных объектов, при исследовании смачивания поверхностей водой измерения краевых углов

можно начинать через интервал от 20 до 25 мин после нанесения капли. Вместо дистиллированной воды используют 0.02 М раствор NaCl. Объем капли раствора составляет 1 мм<sup>3</sup>.

При измерениях краевого угла большое значение имеет чистота пластинок, шприцов, посуды, так как случайные загрязнения могут сильно изменить величины краевого угла. Поэтому пластинки необходимо тщательно обезжиривать и брать только пинцетом за ребро или угол пластинки. Шприц при смене раствора надо каждый раз тщательно промывать.

По результатам проведенных измерений построить график зависимости краевого угла смачивания воды для полимера в зависимости от содержания 1) глицерина 2) спирта.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое краевой угол смачивания  $\theta$  и в каких пределах он изменяется?
2. Чем отличаются смачивающая и несмачивающая жидкости с точки зрения краевого угла?
3. Какие силы, согласно теории Юнга, действуют на линию трехфазного контакта?
4. Как по измеренным высоте  $h$  и диаметру основания  $d$  капли рассчитать  $\cos \theta$ ?
5. Почему для гидрофобных поверхностей капля воды имеет шарообразную форму, а для гидрофильных - растекается?
6. Какие основные узлы входят в установку для измерения краевых углов и для чего служит катетометр?
7. Почему перед измерениями необходимо тщательно обезжиривать пластинки и использовать только пинцет?
8. Что такое иммерсионное и контактное смачивание?
9. Почему измерения краевых углов начинают через 20–25 минут после нанесения капли, а не сразу?
10. Как зависит краевой угол смачивания от содержания спирта или глицерина в воде и почему?

## Литература

1. **Кудряшева, Н.С.** Физическая и коллоидная химия: учебник и практикум для вузов / Н.С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. - 3-е изд., пер. и доп. - Москва: Юрайт, 2025. - 452 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-17490-8.

2. **Зимон, А.Д.** Коллоидная химия: учебник для вузов / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. - 3-е изд., доп. и испр. - Москва : Агар, 2001. - 320 с. - ISBN 5-89218-127-8.

3. **Фролов, Ю.Г.** Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для физ.-технол. спец. вузов / Ю. Г. Фролов. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Химия, 1989. - 462 с. - ISBN 5-7245-0244-5.

4. **Фролов, Ю.Г.** Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии: учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский, В.В. Назаров [и др.]; под ред. Ю. Г. Фролова. - Москва: Химия, 1986. - 215 с.

### **Учебно-методические пособия для практикумов**

5. **Кравцова, Е.Д.** Коллоидная химия: учебно-методическое пособие / Е. Д. Кравцова, Н.С. Симонова, М.Н. Васильева; Сиб. федер. ун-т, Ин-т цветных металлов. - Красноярск: СФУ, 2025. - 129 с.

6. **Масютин, А.Я.** Лабораторный практикум по физической химии / А.Я. Масютин, Е.Ю. Ван. - Калининград: Издательство БФУ им. И. Канта, 2024. - 59 с. - ISBN 978-5-9971-0902-8.

7. **Практикум по физической химии** / под ред. И.В. Кудряшова. - Москва: Высшая школа, 1986.

8. **Зимон, А.Д.** Коллоидная химия: учебник для вузов / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. - Москва: Химия, 1995. - 336 с. - ISBN 5-7245-0946-6.