

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

И.М. МУХАНОВА, Е.А. НОВИКОВА, Р.А. МИНАХМЕТОВ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве практикума для обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 28.03.02 Наноинженерия

САМАРА
Издательство Самарского университета
2022

УДК 541.1(075)
ББК 24.5я7
М921

Рецензенты: канд. хим. наук, доц. Р. В. Ш а ф и г у л и н,
канд. хим. наук, доц. Е. Ю. М о щ е н с к а я

Муханова, Ирина Михайловна

М921 **Поверхностные явления:** практикум / *И.М. Муханова, Е.А. Новикова, Р.А. Минахметов.* – Самара: Издательство Самарского университета, 2022. – 96 с.

ISBN 978-5-7883-1751-9

Предназначен для обучающихся ИРКТ по направлению подготовки 28.03.02 Наноинженерия, изучающих дисциплину «Физическая химия» в 4 семестре.

Разработан на кафедре химии.

УДК 541.1(075)
ББК 24.5я7

ISBN 978-5-7883-1751-9

© Самарский университет, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1 Поверхностное натяжение	5
2 Когезионные и поверхностные силы	7
3 Внутренняя (полная) удельная поверхностная энергия. Зависимость энергетических параметров поверхности от температуры	9
3.1 Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами	12
3.2 Фундаментальные уравнения для поверхностного слоя. Адсорбционная формула Гиббса	15
3.3 Адсорбция на поверхности жидкости.....	17
3.4 Адсорбция на твердых поверхностях.....	19
3.5 Ионобменная адсорбция.....	23
3.5.1 <i>Влияние природы ионов на их адсорбционную способность</i>	<i>24</i>
3.5.2 <i>Ионный обмен</i>	<i>25</i>
3.5.3 <i>Особенности ионообменной адсорбции</i>	<i>27</i>
4 Хроматография	30
4.1 Газовая хроматография	32
4.1.1 <i>Газо-адсорбционная хроматография.....</i>	<i>32</i>
4.1.2 <i>Газо-жидкостная хроматография.....</i>	<i>32</i>
4.1.3 <i>Капиллярная газовая хроматография</i>	<i>34</i>
4.2 Жидкостная хроматография.....	36
4.2.1 <i>Колоночная хроматография.....</i>	<i>36</i>
4.2.2 <i>Тонкослойная хроматография</i>	<i>38</i>
4.2.3 <i>Высокоэффективная жидкостная хроматография.....</i>	<i>39</i>
4.2.4 <i>Ионная хроматография</i>	<i>39</i>

5 Межфазные взаимодействия между конденсированными фазами	43
5.1 Адгезия.....	43
5.2 Механизм адгезии.....	44
5.3 Смачивание.....	45
5.4 Растекание.....	48

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа № 1.....	48
Лабораторная работа № 2.....	55
Лабораторная работа № 3.....	61
Лабораторная работа № 4.....	66
Лабораторная работа № 5.....	73
Лабораторная работа № 6.....	79
Лабораторная работа № 7.....	85
Список литературы.....	93

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1 ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Любая гетерогенная система включает в себя объемную фазу и поверхность раздела фаз. Все гетерогенные процессы (растворение твердых тел, жидкостей и газов, испарение, возгонка, разложение или образование твердого химического соединения, процессы гетерогенного катализа, электрохимические процессы и т.п.) проходят через поверхность раздела фаз «твердое тело – газ», «твердое тело – жидкость», «жидкость – жидкость», «жидкость – газ». Однако состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз вследствие различия силы межмолекулярных взаимодействий. Молекулы, находящиеся во внутренних слоях вещества, испытывают в среднем одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны окружающих молекул, молекулы же поверхностного слоя подвергаются неодинаковому притяжению со стороны молекул внутренних слоев вещества и со стороны молекул другой контактирующей фазы (рис. 1).

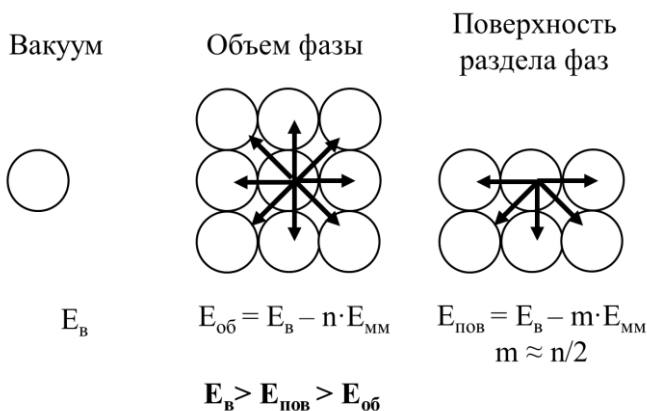


Рис. 1. Возникновение поверхностной энергии

Это различие вызывает особые *поверхностные явления* на границе раздела фаз. Для систем, в которых поверхности раздела невелики, влияние поверхностных свойств на общие свойства системы в целом могут быть незначительны, в системах же с развитой поверхностью, особенно включающие наноразмерные объекты, эти свойства могут оказаться определяющими. Поверхностные явления представляют большой теоретический и практический интерес. Изучая эти явления можно судить о природе и энергетике межмолекулярных взаимодействий, которые необходимо учитывать при конструировании, изготовлении и применении наноразмерных объектов или структур. Особое состояние молекул в поверхностном слое приводит к тому, что энергия Гиббса системы будет зависеть не только от температуры, давления, состава системы, но и от величины разделяющей поверхности, а изменение энергии

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sigma ds, \quad (1)$$

где s – площадь разделяющей поверхности, а σ – коэффициент пропорциональности. Как следует из уравнения (1), эта величина

$$\sigma = (\partial G / \partial s)_{T, p, n_i} \quad (2)$$

представляет собой работу обратимого процесса образования единичной поверхности в системе постоянного состава при постоянных температуре и давлении. Исходя из термодинамических потенциалов, можно показать также, что

$$\sigma = (\partial U / \partial s)_{S, V, n_i} = (\partial H / \partial s)_{T, p, n_i} = (\partial F / \partial s)_{T, p, n_i}. \quad (3)$$

Величина σ называется в общем случае межфазным натяжением (или *коэффициентом межфазного натяжения*), а в случае границы раздела системы «конденсированная фаза – газ» – *поверхностным натяжением*. Последний термин часто используют неза-

висимо от природы контактирующих фаз, т.е. для любой межфазной границы.

Поверхностное натяжение можно определить также как силу, действующую на единицу длины, при образовании поверхности. Поэтому в качестве единиц измерения поверхностного натяжения используют Дж/м² или Н/м.

Физический смысл:

1. Поверхностное натяжение это работа, которую необходимо затратить для выхода молекулы из конденсированной фазы в газообразную. Чем сильнее межмолекулярные взаимодействия в веществе, тем выше значение σ , таким образом, поверхностное натяжение меньше у неполярных жидкостей со слабым межмолекулярным притяжением. Большим значением поверхностного натяжения обладают вещества с водородными связями (вода, спирты, органические кислоты и т.д.).

2. Поверхностное натяжение это сила, направленная параллельно к поверхности. Молекулы, расположенные на поверхности, обладают избыточной энергией и стремятся снизить ее за счет перехода в более глубокие слои конденсированной фазы, таким образом сжимают поверхность.

2 КОГЕЗИОННЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ

Когезия – взаимное притяжение частиц внутри одной фазы, она обуславливает существование тел и химических соединений веществ в конденсированном состоянии.

Работа когезии определяется затратой энергии на обратимый разрыв между молекулами по сечению равному единице площади:

$$W_k = 2 \sigma \quad (4)$$

Точную информацию о когезии и поверхностном натяжении можно получить из термодинамических характеристик тел, связанных с парообразованием, поскольку в процессе испарения происходит полный разрыв межмолекулярных связей, поэтому работа когезии связана с энтальпией парообразования формулой:

$$\Delta H = \Delta G_n + T\Delta S_n \quad (5)$$

где ΔS_n – энтропия парообразования, ΔH – энтальпия. В условиях равновесия при p , $T = const$, $\Delta G_n = 0$, в этом случае $\Delta H = T\Delta S_n$

Следовательно, чем выше значение энтальпии парообразования (т.е. больше значение работы когезии, а соответственно и поверхностное натяжение), тем ниже давление насыщенного пара, поскольку:

$$\Delta S_n = \Delta S_o - R \cdot \ln(p/p_{атм}) \quad (6)$$

где ΔS_o – изменение энтропии парообразования, R – газовая постоянная, p – насыщенное давление пара, $p_{атм}$ – атмосферное давление. При температуре кипения отношение $p/p_{атм} = 1$

$$L = T_{кип}\Delta S_o,$$

откуда

$$\Delta S_o = L / T_{кип} \quad (7)$$

где L – энтальпия парообразования при $T_{кип}$.

В жидкостях и твердых телах силы когезии возникают при межмолекулярных взаимодействиях, которые обусловлены наличием ван-дер-ваальсовых и водородных связей. Это слабые неспецифичные взаимодействия небольшой энергии. Разрыв таких связей приводит к формированию поверхностей, способных образовывать ван-дер-ваальсовые и водородные связи с молекулами, попадающими на эту поверхность.

3 ВНУТРЕННЯЯ (ПОЛНАЯ) УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ. ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

За толщину поверхностного слоя условно принимают расстояние по обе стороны от границы раздела фаз, за пределами которого свойства слоя перестают отличаться от свойств объемных фаз.

Установление границ поверхностного слоя со стороны объемных фаз трудная задача. Гиббс предложил относить все изменения термодинамических параметров в слое к разделяющей поверхности, не имеющей объема или толщины (метод избыточных величин Гиббса).

$$G = G_1 + G_2 + \sigma S \quad (8)$$

где G – энергия Гиббса системы;

G_1 и G_2 – энергия Гиббса объемных фаз;

σS – поверхностная энергия Гиббса.

Энтальпия поверхности определяется как

$$H_s = G_s + TS_s \quad (9)$$

Тогда избыточная внутренняя энергия:

$$U_s = G_s + TS_s \quad (10)$$

Индекс «s» указывает на то, что потенциалы отнесены к единице поверхности.

$q_s = TS_s$ теплота образования единицы поверхности (скрытая теплота образования, равная количеству теплоты, которую нужно сообщить телу, чтобы увеличить его поверхность на единицу площади при постоянной температуре).

Учитывая, что $G_s = \sigma$, можно написать:

$$U_s = \sigma + q_s \quad (11)$$

Из уравнения (11) следует, что внутренняя энергия поверхности складывается из энергии Гиббса и теплоты образования поверхности.

Из объединенного уравнения, при постоянстве всех параметров, кроме температуры, получаем:

$$dG_s = -S dT \text{ или } (\delta G_s / \delta T)_p = -S = -q_s / T \quad (12)$$

Подставляя (12) в (10) или (11), получаем:

$$U_s = \sigma - T(\delta\sigma / \delta T)_p \quad (13)$$

(13) – уравнение Гиббса-Гельмгольца, связывающее поверхностную энергию с поверхностным натяжением, следовательно, для получения значения полной поверхностной энергии необходимо знать зависимость поверхностного натяжения от температуры. Точная зависимость определяется экспериментально, но качественные выводы можно сделать из уравнения (13):

- для индивидуального вещества q_s – всегда положительна;
- $(\delta G_s / \delta T)_p = (\delta\sigma / \delta T)_p < 0$, следовательно, σ уменьшается с ростом температуры. Для большинства неполярных жидкостей эта зависимость линейна и в первом приближении ее можно записать, как:

$$\sigma_T = \sigma_0 - \alpha \Delta T \quad (14)$$

где α – постоянная, равная температурному коэффициенту с обратным знаком.

Для большинства жидкостей поверхностная энергия почти не зависит от температуры.

Чтобы убедиться в этом проинтегрируем по температуре (13)

$$(\delta U_s / \delta T) = (\delta\sigma / \delta T) - (\delta\sigma / \delta T) - T(\delta^2\sigma / \delta T^2)$$

$$(\delta U_s / \delta T) = -T(\delta^2\sigma / \delta T^2)$$

где σ – уменьшается с увеличением температуры, $\delta\sigma^2/\delta T^2 = 0$ (см. 14), таким образом, $(\delta U_s/\delta T) = 0$, что означает независимость U_s от температуры.

Таким образом, существование поверхностного натяжения приводит к тому, что система приобретает дополнительную поверхностную энергию $G_s = \sigma \cdot s$. Уменьшить эту энергию можно двумя способами.

В качестве примера можно привести образование сферических капель в жидкостях (площадь сферической поверхности минимальна по сравнению с другой формой при том же объеме), слияние более мелких капель в более крупные (суммарная поверхность уменьшается).

Другой способ уменьшения поверхностной энергии заключается в уменьшении поверхностного натяжения. Например, молекулы твердого тела, находящиеся в поверхностном слое, притягивают молекулы вещества из контактирующей фазы (газовой или жидкой). Концентрация этого вещества на границе раздела фаз становится выше, чем в объеме фазы, таким образом газ или растворенное вещество *адсорбируются* поверхностью твердого тела. Аналогичные явления могут наблюдаться на границе раздела жидкость – газ. Таким образом, происходит концентрирование (адсорбция) вещества на поверхности раздела фаз (твердая – газообразная, твердая – жидкая, жидкая – жидкая, жидкая – газообразная).

Адсорбция представляет собой самопроизвольно протекающий процесс, в результате которого происходит изменение концентрации вещества на границе раздела фаз по сравнению с объемной фазой.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а вещество, поглощаемое из объемной фазы, – адсорбатом.

Адсорбционные взаимодействия могут иметь различную природу: донорно-акцепторные взаимодействия, образование водородной связи, силы Ван-дер-Ваальса (дисперсионные, ориентационные, индукционные взаимодействия), образование химических связей (хемосорбция).

Параллельно с адсорбцией протекает обратный процесс удаления молекул адсорбированного вещества с поверхности адсорбента – десорбции, таким образом в системе через некоторое время устанавливается адсорбционное равновесие: молекула в газовой фазе \leftrightarrow молекула в адсорбированном состоянии.

По мере приближения реальных процессов, протекающих в системе, к равновесным, поведение адсорбируемого вещества становится зависимым только от межмолекулярных взаимодействий с молекулами адсорбента и другими молекулами адсорбата, и описывается изотермой адсорбции, т.е. зависимости концентрации вещества, находящегося в адсорбированном состоянии, от концентрации вещества в объеме фазы при постоянной температуре.

Экспериментально определенные изотермы адсорбции являются наиболее распространенным способом описания адсорбционных явлений. Данный цикл лабораторных работ посвящен рассмотрению методик построения изотерм адсорбции в различных гетерогенных системах.

3.1 Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами

Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из двух объемных фаз I и II и поверхностного слоя между ними. Общим условием равновесия любой замкнутой системы при постоянных значениях общей энтропии, общего объема и общего количества каждого из компонентов является минимум ее внутренней энергии, т.е. выполняется условие:

$$d(U' + U'' + U) = dU' + dU'' + dU = 0, \quad (15)$$

где dU' и dU'' – изменение внутренней энергии объемных фаз I и II, а dU – изменение внутренней энергии поверхностного слоя между этими фазами.

Изменения внутренней энергии объемных фаз представим следующим образом:

$$dU' = T'dS' - p'dV' + \sum \mu_i' dn_i', \quad (16)$$

$$dU'' = T''dS'' - p''dV'' + \sum \mu_i'' dn_i''. \quad (17)$$

Внутренняя энергия поверхностного слоя зависит, как и для объемных фаз, от энтропии S и количества образующих его компонентов n_i , а также от величины разделяющей поверхности s

$$dU = TdS + \sum \mu_i dn_i + \sigma ds. \quad (18)$$

Таким образом, для рассматриваемой системы в целом условие минимума внутренней энергии (15) запишется как

$$\begin{aligned} T'dS' - p'dV' + \sum \mu_i' dn_i' + T''dS'' - p''dV'' + \sum \mu_i'' dn_i'' + \\ + TdS + \sum \mu_i dn_i + \sigma ds = 0. \end{aligned} \quad (19)$$

По условиям, наложенным на систему, общий объем, общая энтропия и общее количество каждого из компонентов постоянны:

$$dV' + dV'' = 0, \quad (20)$$

$$dS' + dS'' + dS = 0, \quad (21)$$

$$dn_i' + dn_i'' + dn_i = 0. \quad (22)$$

Учитывая равенства (21) и (22), общее условие равновесия можно свести к следующим частным необходимым и достаточным условиям термического и химического равновесия:

$$T' = T'' = T, \quad (23)$$

т.е. температура во всех частях системы, включая поверхностный слой, при равновесии должна быть одинакова, и

$$\mu_i' = \mu_i'' = \mu_i, \quad (24)$$

т.е. химические потенциалы каждого компонента во всех частях системы, включая поверхностный слой, должны быть одинаковы.

Если положение разделяющей поверхности s фиксировано ($ds = 0$), то условие (20) обращается в равенство $dV' = -dV'' = 0$.

Если же поверхность раздела фаз s изменяется по величине и положению, то смещение поверхности вызывает изменение объема соседних фаз на dV' и dV'' при условии постоянства объема системы в целом ($dV' = -dV''$), и условие механического равновесия имеет вид

$$(p' - p'') dV' = \sigma ds. \quad (25)$$

Выражение (25) показывает, что в случае изменения поверхности раздела s гидростатические давления в двух объемных фазах не равны друг другу. Разность этих давлений

$$(p' - p'') = \sigma ds/dV. \quad (26)$$

Величина $k = \frac{1}{2} ds/dV$ называется *кривизной поверхности*. Таким образом, при равновесии двух фаз с искривленной поверхностью раздела разность давлений в фазах

$$\Delta p = 2k\sigma. \quad (27)$$

Это соотношение называется *уравнением Лапласа*, а величина Δp – *капиллярным давлением*. Различие давлений в объемных фазах возрастает с увеличением σ и с уменьшением радиуса. Для капли воды с радиусом $r = 10^{-7}$ м, которая находится в фазе пара, $\Delta p \approx 1,5$ МПа. То есть давление пара внутри капли, равновесной с паром, на 15 атмосфер выше, чем в фазе пара. Можно вообразить

себе это избыточное давление как результат действия силы воображаемой «поверхностной пленки», которая стягивает каплю.

3.2 Фундаментальные уравнения для поверхностного слоя. Адсорбционная формула Гиббса

Изменение поля молекулярных сил, происходящее в неоднородном поверхностном слое между объемными фазами, приводит к отличию энергии, энтропии и чисел молей компонентов этого слоя от соответствующих величин внутри соседних объемных фаз. Поэтому удобно говорить не о всей внутренней энергии, энтропии и всех числах молей компонентов поверхностного слоя, а лишь об избытках этих величин в поверхностном слое над соответствующими величинами в таких же объемах внутри фаз. Именно эти избытки энергии, энтропии и чисел молей компонентов характеризуют отличие поверхностного слоя от объемных фаз. Эти избытки могут быть как положительными, так и отрицательными.

Обозначив избытки внутренней энергии, энтропии и чисел молей компонентов i через $U^{(s)}$, $S^{(s)}$ и $n_i^{(s)}$, можно выразить их через разности величин для поверхностного слоя и объемных фаз:

$$U^{(s)} = U - U' - U'', \quad (28)$$

$$S^{(s)} = S - S' - S'', \quad (29)$$

$$n_i^{(s)} = n_i - n_i' - n_i''. \quad (30)$$

Величина $U^{(s)}$ называется *полной поверхностной энергией слоя*, величина $S^{(s)}$ – *поверхностной энтропией слоя* и величины $n_i^{(s)}$ – величинами *избытков компонентов i в слое*.

Аналогично уравнению (18), выражающему изменение всей внутренней энергии слоя dU , можно написать выражение для изменения избытка внутренней энергии слоя:

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} + \sum \mu_i dn_i^{(s)} + \sigma ds. \quad (31)$$

Полную поверхностную энергию слоя можно получить интегрированием этого уравнения при условии неизменности состава поверхностного слоя:

$$U^{(s)} = T S^{(s)} + \sum \mu_i n_i^{(s)} + \sigma s. \quad (32)$$

Полный дифференциал величины $U^{(s)}$ имеет вид:

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} + S^{(s)}dT + \sum \mu_i dn_i^{(s)} + \sum n_i^{(s)}d\mu_i + \sigma ds + sd\sigma.$$

Последнее уравнение совместимо с уравнением (28) лишь при условии, что

$$S^{(s)}dT + \sum n_i^{(s)}d\mu_i + s d\sigma = 0, \quad (33)$$

или при постоянной температуре

$$\sum n_i^{(s)}d\mu_i + s d\sigma = 0. \quad (34)$$

Уравнения (30) и (31) называются *фундаментальными уравнениями Гиббса для межфазного поверхностного слоя*. Входящие в эти уравнения величины $S^{(s)}$ и $n_i^{(s)}$, зависят от величины поверхности раздела s , так что их трудно сравнивать для разных поверхностей. Поэтому удобнее отнести эти величины к единице поверхности раздела s :

$$S^{(s)}/s = n_i^{(s)}/s = \Gamma_i. \quad (35)$$

Введенная Гиббсом величина Γ_i представляет избыток числа молей i -го компонента в объеме поверхностного слоя с площадью $s = 1$ по сравнению с числом его молей в том же объеме. Эта величина называется *гиббсовской адсорбцией*.

Из уравнений (30) и (31) следует, что для единицы поверхности

$$S_s dT + \sum \Gamma_i d\mu_i + d\sigma = 0, \quad (36)$$

или при постоянной температуре

$$\sum \Gamma_i d\mu_i + d\sigma = 0. \quad (37)$$

Это уравнение называется *адсорбционным уравнением Гиббса*.

Наиболее распространенным способом описания адсорбционных явлений являются *изотермы адсорбции*, т.е. зависимости концентрации сорбата, находящегося в адсорбированном состоянии, от концентрации сорбата в объеме фазы при постоянной температуре.

3.3 Адсорбция на поверхности жидкости

Рассмотрим гетерогенную систему, в которой на поверхности воды (компонент 1) происходит адсорбция пара какого-либо чистого не растворимого в воде вещества (компонент 2). В этом случае уравнение (33) принимает вид:

$$\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = -d\sigma. \quad (38)$$

Если вещество не растворяется в воде, то химический потенциал воды не изменяется, $d\mu_1 = 0$, поэтому

$$\Gamma_2 d\mu_2 = -d\sigma. \quad (39)$$

Изменение химического потенциала пара (идеального газа), давление которого p , равно

$$d\mu_2 = RT \, d\ln p.$$

После подстановки этого значения в уравнение (39) получим

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \ln p} = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial p} \quad (40)$$

Если второй компонент растворяется в воде, то ее химический потенциал изменяется. Однако и в этом случае можно пользоваться вместо полной формулы (37) сокращенной формулой (39), если выбрать положение поверхности s , относительно которой определяется величина адсорбции, так, чтобы адсорбция растворителя была равна нулю ($\Gamma_1 = 0$). Так как из уравнения (18) следует, что $d\mu_2 = R T \, d\ln a_2$, где a_2 – активность компонента 2 в объеме раствора, то по формуле Гиббса

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \approx -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c}, \quad (41)$$

где активность a_2 в случае разбавленных растворов заменяется концентрацией c .

Выражения (40) и (41) называют изотермами адсорбции Гиббса.

При растворении в воде ряда органических веществ, молекулы которых дифильны, т.е. имеют неполярную группу – углеводородный радикал R– и полярную часть (группы –ОН, –СООН, –NH₂ и т.п.), взаимодействие между молекулами воды в объеме раствора сильнее взаимодействий молекул воды с молекулами этих веществ (в целом). Поэтому такие вещества будут преимущественно выталкиваться из объема на поверхность, т.е. их адсорбция будет положительной ($\Gamma_2 > 0$), а поверхностное натяжение раствора будет снижаться при повышении концентрации растворенного вещества ($d\sigma/dc < 0$). Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя, называются *поверхностно-активными веществами*

(ПАВ). Величина $-(d\sigma/dc)$ при $c \rightarrow 0$ называется *поверхностной активностью*. В гомологическом ряду жирных кислот, спиртов, аминов поверхностная активность увеличивается примерно в три раза при увеличении длины радикала на одну группу $-\text{CH}_2$ (*правило Дюкло – Траубе*).

3.4 Адсорбция на твердых поверхностях

Адсорбционное уравнение Гиббса в принципе применимо для описания адсорбции на границе раздела любых фаз. Практически же оно используется при расчетах адсорбции на поверхности раздела жидкость – газ. Это связано с тем, что в уравнение входит зависимость поверхностного натяжения от концентрации, а точное определение поверхностного натяжения возможно лишь для жидкостей. Для твердых поверхностей такие определения являются приближенными, а иногда и вообще невозможны.

В связи с этим для описания адсорбции на твердой поверхности из газовой фазы или жидкости предложен ряд эмпирических уравнений и разработаны иные теоретические подходы.

Наиболее простым уравнением, описывающим адсорбцию газа a на твердой поверхности в зависимости от давления газа p , является *уравнение Генри*:

$$a = k p. \quad (42)$$

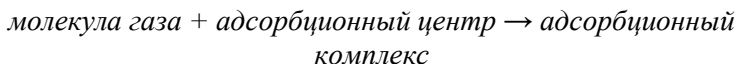
Согласно этому уравнению адсорбция прямо пропорциональна давлению, коэффициент пропорциональности (*константа Генри*) k зависит от природы адсорбента и адсорбирующегося газа. Уравнение справедливо лишь при малых давлениях.

В более широком интервале давлений адсорбцию газов описывает *уравнение Фрейндлиха*:

$$a = b p^{1/n}, \quad (43)$$

где b и n – эмпирические постоянные для данной системы (b и $n > 1$).

Теория физической адсорбции газов на твердых поверхностях разработана Ленгмюром. По этой теории адсорбция происходит на активных адсорбционных центрах, которые энергетически эквивалентны. Адсорбция локализована, т.е. адсорбированная молекула не может перемещаться по поверхности, а взаимодействие соседних молекул в адсорбционном слое не рассматривается. На активном центре может адсорбироваться только одна молекула, т.е. образуется *мономолекулярный слой*, в связи с чем теорию Ленгмюра называют теорией мономолекулярной адсорбции. Процесс адсорбции обратим – адсорбированные молекулы могут покидать поверхность, а молекулы из газовой фазы могут адсорбироваться на свободных адсорбционных центрах. При постоянном давлении устанавливается адсорбционное равновесие, при котором скорости обоих процессов равны. Адсорбционное равновесие можно представить схемой:



Обозначим через α поверхностную концентрацию адсорбционных комплексов, а через α_0 – поверхностную концентрацию свободных адсорбционных центров. Тогда при давлении p константа адсорбционного равновесия K равна:

$$K = \alpha / (\alpha_0 p) = \theta / (\theta_0 p), \quad (44)$$

где θ – доля занятых мест на поверхности и θ_0 – доля свободных мест на поверхности адсорбента. Так как сумма свободных и занятых мест равна общему числу мест на поверхности, то

$$\theta + \theta_0 = 1. \quad (45)$$

Величине θ соответствует адсорбция a , а полному заполнению всех адсорбционных центров на поверхности ($\theta = 1$) соответствует предельная адсорбция a_m , т.е. $\theta = a/a_m$, $\theta_0 = 1 - \theta = 1 - a/a_m$. После

подстановки этих значений в уравнение (40) и его решения относительно a получим:

$$a = a_m \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (46)$$

Это уравнение называется *уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра*. В соответствии со сделанными допущениями это – уравнение локализованной адсорбции на однородной поверхности в отсутствие сил взаимодействия между молекулами адсорбата.

В области малых давлений $Kp \ll 1$ и

$$a = a_m Kp, \quad (47)$$

что совпадает с уравнением Генри. Если же $Kp \gg 1$, то $a = a_m$.

Таким образом, вначале адсорбция растет пропорционально концентрации или давлению газа, постепенно этот рост замедляется, и при достаточно больших давлениях газа наступает насыщение поверхности мономолекулярным слоем адсорбата (рис. 2 а).

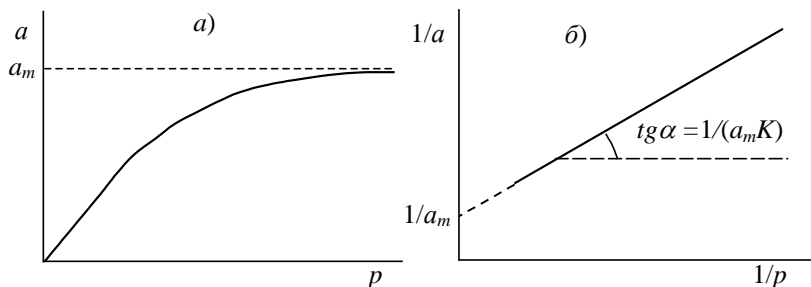


Рис. 2. Зависимость адсорбции от давления

Уравнение Ленгмюра можно привести к линейному виду:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m Kp}. \quad (48)$$

График зависимости $1/a$ от $1/p$ дает прямую линию. Отсекаемый на оси ординат отрезок и тангенс угла наклона прямой позволяют определить константы уравнения Лэнгмюра a_m и K (рис. 2 б).

В ряде случаев при адсорбции паров наблюдается переход к объемной конденсации при предельном давлении, равном давлению насыщенного пара жидкости $p = p_s$. Поэтому, если в области заполнения монослоя рост адсорбции замедлялся с повышением p , то при дальнейшем повышении давления (приближении p к p_s) рост адсорбции с повышением давления должен увеличиваться – адсорбция становится *полимолекулярной*, а изотерма адсорбции проходит точку перегиба (рис. 3). Уравнение полимолекулярной адсорбции выведено Брунауэром, Эмметом и Теллером (*уравнение БЭТ*):

$$a = \frac{a_m C p / p_s}{(1 - p / p_s)[1 + (C - 1)p / p_s]}, \quad (49)$$

где C – постоянная уравнения. Уравнение БЭТ используется при определении удельной поверхности адсорбентов.

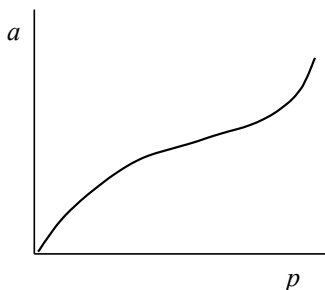


Рис. 3. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Изотермы адсорбции растворенных веществ из раствора на твердой поверхности по своему виду аналогичны изотермам адсорбции для газов; для разбавленных растворов эти изотермы

хорошо описываются уравнениями Фрейндлиха или Ленгмюра, если в них подставить равновесную концентрацию растворенного вещества в растворе вместо парциального давления. Однако адсорбция из растворов является значительно более сложным явлением по сравнению с газовой, поскольку одновременно с адсорбцией растворенного вещества часто происходит и адсорбция растворителя.

3.5 Ионообменная адсорбция

Ионная адсорбция – адсорбция сильных электролитов из водных растворов, обусловленная химическими и электростатическими силами.

Ионы избирательно адсорбируются на поверхностях, состоящих из ионов или полярных молекул. Ионная адсорбция более сложное явление, чем молекулярная. В большинстве случаев скорость ионной адсорбции с повышением температуры возрастает, поэтому ее называют активированной, это свидетельствует о том, что происходит образование поверхностных химических соединений.

Избирательная адсорбция ионов – процесс фиксации на твердой поверхности ионов одного знака заряда при сохранении подвижности ионов противоположного знака. Поглощаться поверхностью будет тот ион, химический потенциал которого в растворе выше, чем в твердой фазе, поэтому почти всегда один из ионов адсорбируется селективно (избирательно).

Правило избирательной адсорбции Пескова – Фаянса:

«На твердой поверхности адсорбента в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав кристаллической решетки адсорбента;
- способны достраивать кристаллическую решетку адсорбента;
- изоморфны с ионами адсорбента».

3.5.1 Влияние природы ионов на их адсорбционную способность

1. С увеличением заряда иона его адсорбционная способность увеличивается:



2. С увеличением радиуса иона его адсорбционная способность увеличивается.

Ионы одинаковой валентности адсорбируются тем лучше, чем больше их ионный радиус, т.к. с увеличением радиуса уменьшается степень гидратации ионов, наличие гидратной оболочки ослабляет электростатическое взаимодействие ионов, препятствуя адсорбции.

Ионы, расположенные в порядке возрастания адсорбционной способности образуют *лиотропные ряды* (*ряды Гофмейстера*).

а) лиотропный ряд гидратированных катионов щелочных металлов:



б) лиотропный ряд двухвалентных катионов:

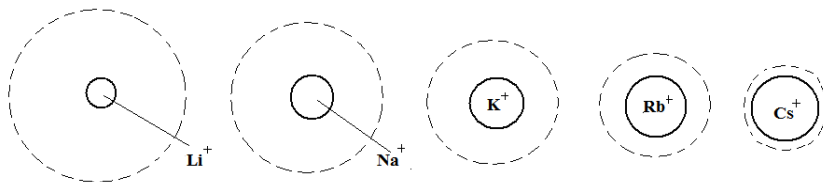
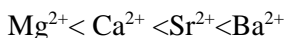


Рис. 4. Соотношение между истинными радиусами одновалентных катионов и их радиусами в гидратированном состоянии

3. С увеличением поляризуемости иона его адсорбционная способность увеличивается. Так как поляризуемость анионов всегда больше поляризуемости катионов, то на твердой поверхности преимущественно будут адсорбироваться анионы. Поэтому в природе чаще встречаются отрицательно заряженные поверхности. Лиотропный ряд некоторых анионов:



Это имеет большое значение для стабилизации и коагуляции коллоидных систем электролитами. В природе часто наблюдается избирательная адсорбция калия, бария, никеля, радиоактивных элементов и др.

3.5.2 Ионный обмен

Ионообменная адсорбция является наиболее распространенным видом ионной адсорбции.

Ионообменная адсорбция – процесс обмена ионов между раствором и ионообменником (сорбентом). При этом сорбент поглощает из раствора ионы одного знака (катионы или анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число ионов того же знака.

Ионообменники (иониты) – высокомолекулярные полиэлектролиты, состоящие из синтетического нерастворимого каркаса с привитыми функциональными группами кислотного ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ и др.) и основного ($=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) характера. Иониты классифицируют:

- по происхождению – на природные и синтетические;
- по составу – на неорганические и органические;
- по знаку зарядов обменивающихся ионов – на катиониты (обменивающиеся с раствором катионами), аниониты (обменивающиеся с раствором анионами) и амфолиты (вещества, которые

в зависимости от условий могут обмениваться как катионами, так и анионами).

Широкое распространение получили синтетические органические иониты – ионообменные смолы. Эти вещества состоят из жесткой высокомолекулярной матрицы (каркас, сетка, скелет), включающей фиксированные ионы одного знака и пропитанные раствором, который содержит в основном подвижные противоположно заряженные ионы. Ионообменные смолы подразделяют на категории:

- сильнокислотные катиониты с активной сульфогруппой ($-\text{SO}_3\text{H}$);
- слабокислотные катиониты с активными группами ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SiOH}$);
- слабоосновные аниониты с активными группами ($=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $\equiv\text{N}$);
- полифункциональные, включая амфолитные.

Обмен ионов на твердой поверхности количественно характеризуется уравнением изотермы ионного обмена Б.П. Никольского:

$$\frac{q_1^{1/z_1}}{q_2^{1/z_2}} = k \frac{C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2}}, \quad (50)$$

где q_1 , q_2 – содержание обменивающихся ионов в сорбенте, моль/г; C_1 , C_2 – концентрации обменивающихся ионов в растворе; z_1 , z_2 – заряд ионов; k – константа ионного обмена.

При $z_1 = z_2 = 1$ уравнение упрощается:

$$\frac{q_1}{q_2} = k \frac{C_1}{C_2} \quad (51)$$

Для данного ионита константа ионного обмена k характеризует относительное сродство обменивающихся ионов к иониту, т.е. селективность ионита к тому или другому иону. Ион, обладающий большим сродством к иониту, лучше сорбируется при прочих равных условиях.

3.5.3 Особенности ионообменной адсорбции

1. Адсорбция специфична, каждый адсорбент (ионит, ионообменник) обменивается определенными типами ионов.

2. Ионообменная адсорбция не всегда обратима.

3. Протекает более медленно, чем молекулярная адсорбция.

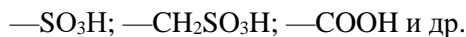
4. При обменной адсорбции может измениться рН среды.

При обменной адсорбции происходит обмен ионами в эквивалентных количествах, благодаря чему электронейтральность растворов остается ненарушенной. По этой же причине электронейтральность остается ненарушенной и на поверхности адсорбента. Обменная адсорбция протекает более медленно, чем обычная адсорбция.

Если при обменной адсорбции адсорбент взамен адсорбированного катиона или аниона соли отдает ион водорода или гидроксила, то раствор, соответственно, приобретает кислую или щелочную реакцию. Такая обменная адсорбция называется гидролитической.

Ионообменная адсорбция представляет большой практический интерес для поглощения ионов из раствора электролитов, а также разделения их сложных смесей.

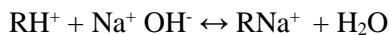
В зависимости от того, происходит ли обмен катионами или анионами, различают катионообменную или анионообменную сорбцию. Ионообменные смолы, или иониты, разделяют на две группы: катиониты, обладающие свойством обменивать свои катионы на катионы солей, и аниониты, обменивающие собственные анионы на анионы солей, присутствующие в растворе. Катиониты содержат в своем составе активные кислотные группы типа:



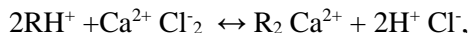
Водород этих групп способен к обмену на другие катионы.

Сущность катионного обмена можно выразить следующей схемой:

а) со щелочью

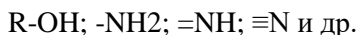


б) с солью



где R – сложный анион синтетической смолы, причем, чем выше положительный заряд иона, тем лучше он поглощается катионом.

Аниониты имеют в своем составе активные основные группы:

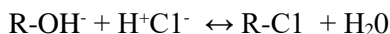


Механизм обмена анионов на этих смолах еще достаточно не изучен.

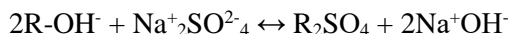
Видимо, обменными анионами могут быть ионы гидроксила, образующиеся на поверхности смолы в процессе ее гидратации.

В общем виде сущность анионного обмена можно представить схематически:

а) с кислотой



б) с солью



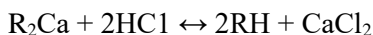
Обычно катионообменные смолы получают путем конденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом. Готовые катиониты представляют собой черные или темно-бурые зернистые вещества с диаметром зерен от 0,5 до 2 мм.

Анионообменные смолы синтезируют путем конденсации анилина и п-фенилендиамина с формальдегидом, а также путем конденсации мочевины с формальдегидом.

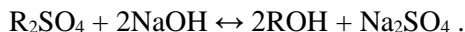
Перед использованием ионообменные смолы предварительно обрабатывают. Обработка их заключается в том, что катиониты заливают дистиллированной водой и оставляют на одни – двое суток для набухания, затем воду удаляют, набухшую смолу заливают 2 н. раствором соляной кислоты и оставляют с кислотой на одни сутки, после чего сливают кислоту и промывают зерна смолы до нейтральной реакции (проба с метиловым оранжевым). В результате такой обработки получают Н – форму катионита.

Аниониту также дают набухнуть в воде одни – двое суток, после чего, удалив воду, заливают эту смолу 1 н. раствором едкого натра и оставляют стоять на одни сутки, обмывают зерна анионов водой до нейтральной реакции (проба с фенолфталеином). Таким образом, получают ОН – форму анионита.

Катиониты или аниониты, однажды использованные для адсорбирования какого-нибудь иона, подвергают регенерации. Регенерация катионита состоит в пропускании через него 2 н. раствора соляной (или серной) кислоты. Так, например, если катиониты ранее адсорбировали катионы кальция, то регенерацию его можно изобразить схемой:



Восстановление анионита заключается в обработке его 1 н. раствором щелочи. Так, например, если анионит ранее поглотил ионы SO_4^{2-} регенерацию его щелочью можно представить схемой:



Ионообменную адсорбцию применяют в качественном и количественном химическом анализе для разделения ионов или их концентрирования, для умягчения, химической очистки и опреснения воды.

В биологии ионный обмен используют для разделения органических кислот, аминокислот и углеводов или выделения витаминов и антибиотиков, для очистки ферментов и других веществ.

4 ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография – это метод разделения и определения веществ в смеси, основанный на многократно повторяющихся актах сорбции-десорбции в процессе распределения компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Неподвижной (стационарной) фазой служит твердое пористое вещество (часто его называют сорбентом) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением.

Компоненты анализируемой смеси (сорбаты) вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы. Ее обычно помещают в стеклянную или металлическую трубку, называемую колонкой. В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента (за счет адсорбции или по какому-либо другому механизму) компоненты будут перемещаться вдоль колонки с разной скоростью. Одни компоненты останутся в верхнем слое сорбента, другие, в меньшей степени взаимодействующие с сорбентом, окажутся в нижней части колонки, а некоторые и вовсе покинут колонку вместе с подвижной фазой (такие компоненты называются неудерживаемыми, а время их удерживания определяет «мертвое время» колонки). Таким образом происходит быстрое разделение сложных смесей компонентов.

Следует подчеркнуть следующие достоинства хроматографических методов:

1. Разделение носит динамический характер, причем акты сорбции-десорбции разделяемых компонентов повторяются мно-

гократно. Этим обусловлена значительно большая эффективность хроматографического разделения по сравнению со статическими методами сорбции и экстракции.

2. При разделении используют различные типы взаимодействия сорбатов и неподвижной фазы: от чисто физических до хемосорбционных. Это обуславливает возможность селективного разделения широкого круга веществ.

3. На разделяемые вещества можно накладывать различные дополнительные поля (гравитационное, электрическое, магнитное и др.), которые, изменяя условия разделения, расширяют возможности хроматографии.

4. Хроматография – гибридный метод, сочетающий одновременное разделение и определение нескольких компонентов.

5. Хроматография позволяет решать как аналитические задачи (разделение, идентификация, определение), так и препаративные (очистка, выделение, концентрирование). Решение этих задач можно сочетать, выполняя их в режиме «on line».

В аналитической практике используют различные варианты хроматографического разделения:

- Газовая хроматография;
- Жидкостная хроматография:
 - Колоночная хроматография,
 - Тонкослойная хроматография,
 - Высокоэффективная жидкостная хроматография;
- Ионообменная хроматография;
- Бумажная хроматография;
- Гель-фильтрационная хроматография;
- Аффинная хроматография.

4.1 Газовая хроматография

В газовой хроматографии в качестве элюента применяются газовые потоки. Как правило, в качестве газа-носителя используют инертные газы: азот, гелий, аргон, в ряде случаев – водород и воздух.

4.1.1 Газо-адсорбционная хроматография

Метод анализа смесей газов и легколетучих веществ. Разделение основано на различии в адсорбции на поверхности твердого носителя (адсорбента). Адсорбция может быть обусловлена неспецифическими (ориентационными, индукционными и дисперсионными) и специфическими взаимодействиями (комплексообразованием, либо образованием водородной связи) и зависит от природы адсорбента и сорбата. В качестве адсорбентов используют пористые носители, которые обладают химической, физической и термической стабильностью; однородной поверхностью, равномерным распределением по размеру пор и известной адсорбционной активностью.

Достоинствами адсорбентов в качестве неподвижных фаз являются: способность выдерживать высокие температуры, отсутствие фонового сигнала при работе с ионизационными детекторами и высокая селективность. Адсорбенты делятся на неорганические, полимерные (органические) и модифицированные. Среди неорганических адсорбентов особо важны сорбенты на основе углеродных материалов. Это неполярные сорбенты, для них особую роль в процессе разделения играют геометрические параметры поверхности.

4.1.2 Газо-жидкостная хроматография

На практике чаще используют газо-жидкостную хроматографию, благодаря многообразию неподвижных фаз. В газо-жидкостной хроматографии разделение компонентов пробы до-

стигается за счет многократного повторения процессов распределения между движущейся газовой и неподвижной жидкой фазами. Скорость миграции компонентов зависит от их летучести и способности растворяться в стационарной жидкой фазе. Компоненты с низкой растворимостью в жидкой фазе и наибольшей летучестью при данной температуре продвигаются по колонке быстрее, и, наоборот, компоненты с низкой летучестью и высокой растворимостью в стационарной фазе обладают малой подвижностью. Чем больше подвижность, тем меньше время удерживания. В качестве носителя неподвижной фазы используют адсорбенты с поверхностью 0,5-3,0 м²/г и с размером пор (0,5-1,5)10⁻³ мм. Наиболее часто используют диатомитовые носители, стеклянные шарики, силикагель и политетрафторэтилен. Неподвижные фазы должны быть химически и термически стабильны, смачивать носитель и наноситься на его поверхность равномерной пленкой. Известно более тысячи неподвижных жидких фаз, достаточно часто используется около 100. По химическому составу неподвижные фазы делят на следующие классы: Углеводороды (предельные углеводороды, смеси предельных и непредельных углеводородов, ароматические углеводороды) Примеры: сквалан, парафиновое масло, апиэзоновые смазки, алкилнафталины, полифениловый эфир Силоксаны с радикалами различной полярности (неполярными, среднеполярными и полярными). Примеры: метилсилоксан, метилфенилсилоксан, нитрилсилоксан, полиэфирсиликоны Эфиры простые и сложные, полиэферы, полигликоли, фталаты и фосфаты. Выбор неподвижной фазы зависит от полярности разделяемых соединений и от их способности образовывать водородные связи. Для разделения полярных сорбатов необходимы полярные неподвижные фазы, неполярных – неполярные.

4.1.3 Капиллярная газовая хроматография

Широкое многообразие используемых жидких неподвижных фаз определяет успех разделения большого количества соединений различной природы. Однако одно лишь изменение природы неподвижной фазы и связанное с этим изменение ее растворяющей способности не может обеспечить успех разделения во всех случаях. При разделении сложных смесей компонентов с близкими химическими и физическими свойствами и смесей, состоящих из большого числа разнообразных веществ, на первый план выдвигаются повышенные требования к качеству работы хроматографической колонки. Этим требованиям отвечают капиллярные колонки без носителя, когда пленка неподвижной фазы наносится на внутреннюю поверхность капилляра. Этот тип колонок обеспечивает значительно большую эффективность разделения по сравнению с обычными насадочными колонками. Математическое описание процесса миграции конечной по протяженности зоны вещества в бесконечно длинной трубке базируется на следующих положениях: – реализуется ламинарное течение газа-носителя; – неподвижная фаза фиксирована на внутренней стенке капилляра в виде гомогенной жидкой пленки; – распределение скоростей в потоке вязкой среды в трубке круглого сечения имеет параболический характер; – у оси потока скорость максимальна, а непосредственно вблизи стенок скорость перемещения среды равна нулю. Движение газа-носителя в колонках без наполнителя сопровождается значительно меньшими энергетическими потерями, чем в заполненных пористым материалом трубках с той же величиной свободного сечения. Отсутствие заполнения позволяет улучшить на два и более порядка эффективность колонки. Для приготовления капиллярных колонок используют стеклянные, кварцевые или металлические трубки, которые должны удовлетворять следующим требованиям:

– капилляр должен иметь нужную длину и постоянный диаметр по всей длине, причем эти параметры не должны изменяться под действием температуры и давления;

– внутренняя поверхность капилляра должна быть химически однородной, на ней не должно быть больших трещин и пор;

– поверхность должна адсорбировать сорбаты, жидкие неподвижные фазы и газ-носитель в минимальной степени;

– поверхность должна прочно и равномерно смачиваться неподвижной фазой, т.е. на поверхности должен быть гомогенный разделяющий слой неподвижной фазы;

– капилляры должны обладать необходимой механической прочностью. Приготовление колонки состоит из ряда этапов: изготовления капилляра; подготовки внутренней поверхности капилляра – травлением или дезактивацией; нанесения неподвижной фазы; кондиционирования и испытания капиллярной колонки.

Существует несколько типов капиллярных колонок:

1. Капиллярные колонки с пленкой жидкой неподвижной фазой (WCOT) тонкая пленка неподвижной фазы нанесена непосредственно на внутреннюю поверхность колонки толщина пленки 0,01-1 мкм; внутренний диаметр и толщина стенок – п.10-п.100 мкм.

2. Капиллярные колонки с пористым слоем, пропитанным жидкой фазой, (PLOT) на внутренних стенках расположен слой носителя, несущего неподвижную фазу; толщина пленки 1-5 мкм.

3. Капиллярные колонки с твердым носителем (ПКК-ТН или PLOT), на внутренних стенках напылен слой твердого носителя; толщина пленки 10 мкм.

4. Капиллярные колонки с химически привитой неподвижной фазой.

4.2 Жидкостная хроматография

В жидкостной хроматографии в качестве подвижной фазы используют различные типы жидкостей. В зависимости от стоящей задачи и аппаратурного оформления выделяют колоночную, тонкослойную, высокоэффективную жидкостную и ионообменную хроматографию.

4.2.1 Колоночная хроматография

Способ препаративного разделения смесей жидких или твердых веществ, основанный на различном сродстве разделяемых веществ к неподвижной (сорбент) и подвижной (элюент) фазам. Как правило, чем лучше вещество сорбируется неподвижной фазой – тем медленнее вещество выходит с колонки. Осуществляется потоком жидкой фазы, движущейся сверху вниз по хроматографической колонке под действием силы тяжести.

Требования к элюенту:

- выделяемые вещества не должны взаимодействовать с элюентом или разрушаться при его присутствии;
- элюент может быть или индивидуальным растворителем или смесью нескольких растворителей. Растворители должны легко удаляться после выделения веществ;
- элюент подбирают таким образом, чтобы относительные времена удерживания продуктов различались не менее чем на 0.15;
- если под действием растворителей различной полярности (полярных (метанол, возможно с добавлением уксусной кислоты или триэтиламина) и неполярных (гексан, пентан)) вещество не сдвигается со старта или двигается с фронтом, следует перейти к другому сорбенту.

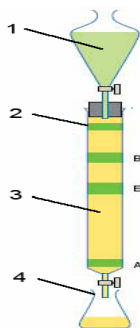


Рис. 5. Схема установки для колоночной хроматографии:
1 – капельная воронка с элюентом; 2 – стеклянная колонка; 3 – сорбент;
4 – приемник; А, Б, В – хроматографические полосы разделяемых
компонентов смеси

Элюент добавляется или непосредственно, или при помощи капельной (делительной) воронки. При проведении хроматографирования слой сорбента ни в коем случае не должен пересыхать, иначе может произойти его растрескивание, приводящее к снижению разделяющей способности.

Хроматографическая колонка представляет собой стеклянную трубку (рис 5), один из концов которой имеет пористую насадку или заткнут кусочком ваты, для того чтобы сорбент не высыпался. Длина колонки зависит от удерживания разделяемых веществ. Чем меньше разница в удерживании, тем длиннее колонка (слой сорбента).

Требования к сорбенту:

- разделяемые вещества не должны разрушаться в присутствии сорбента;
- если под действием растворителей различной полярности (полярных (метанол, возможно с добавлением уксусной кислоты или триэтиламина) и неполярных (гексан, пентан)) вещество не сдвигается со старта или двигается с фронтом, следует перейти к другому сорбенту (от полярного сорбента к неполярному и наоборот).

4.2.2 Тонкослойная хроматография

Способ анализа (реже препаративного разделения) смесей жидких или твердых веществ, основанный на различном сродстве разделяемых веществ к неподвижной (сорбент) и подвижной (элюент) фазам. Как правило, чем лучше вещество сорбируется неподвижной фазой – тем медленнее вещество движется по пластине. Тонкослойная хроматография чрезвычайно чувствительный метод, позволяет обнаруживать до ~ 0.5 масс.-% примесей.

Требования к элюенту:

1. Выделяемые вещества не должны взаимодействовать с элюентом или разрушаться в его присутствии.

2. Элюент может быть или индивидуальным растворителем или смесью нескольких растворителей. Растворители должны легко удаляться после проведения анализа.

3. Элюент подбирают таким образом, чтобы пятно целевого вещества выходило с R_f не более 0.5-0.6 после одного прогона хроматограммы и было хорошо дифференцировано от примесей (~0.1 R_f). Если на старте остались еще вещества следует сменить элюент и проанализировать состав этой смеси. Иногда целевое вещество может «сидеть на старте».

4. Разделяемые вещества не должны разрушаться в присутствии сорбента.

5. Если под действием растворителей различной полярности (полярных (метанол, возможно с добавлением уксусной кислоты или триэтиламина) и неполярных (гексан, пентан)) вещество не сдвигается со старта или движется с фронтом, следует перейти к другому сорбенту (от полярного сорбента к неполярному и наоборот).

Если под действием растворителей различной полярности (полярных (метанол, возможно с добавлением уксусной кислоты или триэтиламина) и неполярных (гексан, пентан)) вещество не

сдвигается со старта или двигается с фронтом, следует перейти к другому сорбенту.

Обнаружение пятен.

Большинство органических соединений не окрашены, т.о. не удается визуально определить положение пятен на пластине. Поэтому, после проведения ТСХ анализа требуется проявить пятна в ультрафиолетовом свете (УФ), йоде (I₂) или под действием специальных реагентов.

4.2.3 Высокоэффективная жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ) – метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой является жидкость. Подвижная фаза в жидкостной хроматографии выполняет двоякую функцию: 1) обеспечивает перенос десорбированных молекул по колонке (подобно подвижной фазе в газовой хроматографии); 2) регулирует константы равновесия, а, следовательно, и удерживание в результате взаимодействия с неподвижной фазой (сорбируясь на поверхности) и с молекулами разделяемых веществ. В ЖХ природа подвижной фазы имеет существенно большее значение. В результате комбинации ограниченного числа сорбентов и неограниченного числа, различных по составу, подвижных фаз возможно решение чрезвычайно большого числа встречающихся на практике задач. Метод ЖХ применим для разделения значительно более широкого круга веществ, чем газовая хроматография, поскольку большая часть веществ не обладает летучестью, а многие вещества неустойчивы при высоких температурах. В ЖХ разделение обычно происходит при комнатной температуре.

4.2.4 Ионная хроматография

Ионная хроматография – это высокоэффективная жидкостная хроматография для разделения катионов и анионов с использова-

нием ионитов низкой обменной емкости. Широкое распространение ионной хроматографии обусловлено рядом ее достоинств. Среди них:

- возможность определять большое число неорганических и органических ионов, а также одновременно определять катионы и анионы;
- высокая чувствительность определения;
- высокая селективность и экспрессность;
- малый объем анализируемой пробы;
- широкий диапазон определяемых концентраций;
- возможность использования различных детекторов и их комбинаций, что позволяет обеспечить селективность и малое время определения;
- возможность полной автоматизации определения;
- во многих случаях полное отсутствие предварительной пробоподготовки.

Способность ионов раствора анализируемого вещества и сорбента обмениваться в стехиометрическом количестве представляет сущность ионообменной хроматографии.

В состав молекулы сорбента входят функциональные группы, способные к диссоциации, то есть к ионному обмену. Полимеры такого вида относят к ионообменникам (ионитам).

Для использования в ионной хроматографии пригоден широкий круг различных органических и неорганических сорбентов. На их поверхности имеются функциональные группы, которые способны к обмену ионов.

На практике чаще используют модифицированные органические полимерные смолы и силикагели.

Хроматографические носители – сорбенты подбирают так, чтобы в процессе хроматографирования можно было бы обеспечить наибольшее различие в термодинамических свойствах разде-

ляемых компонентов, с одной стороны, и максимально быстрое достижение равновесия в каждом акте хроматографического разделения, с другой. Чем строже выполняются эти требования, тем выше разрешающая способность хроматографии.

Из описания равновесия и кинетики ионохроматографических процессов следуют рекомендации относительно физико-химических свойств сорбентов.

1. Заряд и природа функциональных групп. Знак заряда определяет вид ионита: «-» соответствует катиониту, «+» соответствует аниониту. Как правило, функциональные группы – это либо анионы моноосновных кислот, либо однозарядные катионы соответствующих оснований. По степени диссоциации функциональные группы бывают сильно-, средне- или слабокислотными или -основными для катионитов и анионитов соответственно. По избирательности взаимодействия с ионами (т.е. по величине констант ионного обмена) иониты могут быть селективными к определенным группам ионов (например, если константа обмена превышает 100) и умеренно селективными к большому ряду ионов.

2. Основа сорбента. Сорбенты для ионной хроматографии получают модифицированием кремнезема, сополимера стирол-дивинилбензола и полиметакрилата. Свойства сорбентов во многом определяются их матрицей. Хотя матрица полимерного ионита или другая основа сорбента неорганической природы не участвует непосредственно с межионном взаимодействии, используемом в ионной хроматографии, тем не менее они придают сорбенту свойства твердой фазы, что в гетерофазном процессе имеет существенное значение, в том числе и при установлении равновесия ионного обмена.

3. Обменная ёмкость. Способность к ионному обмену обеспечивается наличием в сорбентах химически активных групп с подвижными обмениваемыми ионами. Их концентрацию в мэкв/г

(или мэкв/мл) сорбента называют полной обменной емкостью (ПОЕ) ионита.

Основным критерием выбора обменной емкости сорбента является относительное удерживание определяемых ионов. Для определения слабо удерживаемых ионов нужны сорбенты с большей емкостью, а для определения сильно удерживаемых – с меньшей. Количественно оценить емкость сорбента необходимую для быстрого и селективного разделения, можно по уравнению:

$$t'_R = K_{и.о.} \frac{Q \cdot V_s}{C_{эл.} \cdot F} \quad (52)$$

где t'_R – приведенное (исправленное) время удерживания, $K_{и.о.}$ – константа ионного обмена, Q – удельная обменная емкость сорбента, V_s – объем сорбента, $C_{эл.}$ – концентрация элюирующего иона, F – объемная скорость расхода элюента.

На практике изменение обменной емкости сорбента для оптимизации используют редко. Чаще оптимальные условия находят изменением состава и свойств элюента.

4. Зернение сорбента. Эффективность разделения зависит от размера частиц сорбента. Чем меньше размер частиц, тем выше эффективность. С другой стороны, эффективность разделения зависит от однородности фракции сорбента. Чем меньше различие в размере частиц, тем меньше «вихревая» диффузия и выше эффективность.

5. Коэффициент диффузии – один из важнейших кинетических параметров. Он зависит как от свойств диффундирующих ионов, так и от свойств твердой фазы – пористости (распределения пор в зернах сорбента по протяженности и диаметру канала), извилистости поровых каналов. Высокой эффективности разделения соответствуют большие величины коэффициентов диффузии.

6. Строение ионитов. Существует ряд ионообменников, удовлетворяющих большинству из приведенных выше требований. Они успешно применяются в ионной хроматографии. Функциональные группы таких сорбентов имеют умеренную селективность по отношению к широкому кругу катионов и анионов (сульфогруппы, фосфорнокислые группы, четвертичные аммониевые основания) и располагаются в тонком поверхностном слое сорбентов, что удовлетворяет требованию к структуре зерен.

5 МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ФАЗАМИ

К межфазным взаимодействиям между конденсированными фазами относятся смачивание, растекание и адгезия.

Как правило, адгезия и смачивание сопровождают друг друга. Эти явления широко распространены в природе и в различных отраслях промышленности (нанесение лакокрасочных покрытий, получение материалов на основе связующих и наполнителей – бетон, резина и т.д.)

5.1 Адгезия

Адгезия – межфазное взаимодействие, или взаимодействие между приведёнными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы (прилипание). Адгезия обеспечивает между двумя телами соединение определенной прочности, обусловленное межмолекулярными силами.

Адгезия между – ж/ж, ж/т, т/т.

Адгезия – результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии, поэтому это самопроизвольный процесс. Работа адгезии W_a , характеризующая прочность адгезионной связи, определяется работой обратного разрыва адгезионной связи, отнесённой к единице площади:

$$W_s = W_a S, \quad (53)$$

где W_s – полная работа адгезии

$$W_a = [\text{Дж}/\text{м}^2]$$

Соотношение между W_a и σ .

Предположим, что имеется контакт между 3 фазами – 1 – газ, 2 – жидкость, 3 – твердое тело, 2, 3 – конденсированные фазы. Введем следующие обозначения поверхностных натяжений:

$\sigma_{2,3}$ – поверхностное натяжение на границе раздела двух конденсированных фаз;

$\sigma_{2,1}$ и $\sigma_{3,1}$ – поверхностное натяжение на границе с воздухом

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} \quad (54)$$

Уравнение Дюпре отражает закон сохранения энергии при адгезии. Из него следует, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностные натяжения исходных компонентов и чем меньше конечное межфазное натяжение.

Уравнение (54) справедливо только для изобарно-изотермического процесса в отсутствии электрического и химического взаимодействия между контактирующими телами, его используют только для определения равновесной работы адгезии жидкости.

Равновесную работу адгезии можно сопоставить с равновесной работой когезии. Когезия – определяет связь между молекулами внутри тела и в пределах одной фазы, характеризует прочность конденсированных тел и их способность противодействовать внешнему усилию.

5.2 Механизм адгезии

Первая стадия – транспортная, перемещение адгезива (клеящего вещества) к поверхности субстрата (тело, на которое

наносят адгезив) и их определенное ориентирование в межфазном слое.

Вторая стадия – взаимодействие адгезива и субстрата, обусловлено различными силами (от ван-дер-ваальсовых до химических).

Завершается процесс адгезии межмолекулярным взаимодействием контактирующих фаз, что соответствует минимальной поверхностной энергии. Различают несколько механизмов (и, соответственно, теорий) в зависимости от природы взаимодействующих тел и условий, при которых происходит адгезия.

1. Механическая адгезия – осуществляется путем затекания в поры и трещины поверхности твердого тела жидкого адгезива, который потом затвердевает, обеспечивая механическое зацепление.

2. Молекулярная (адсорбционная) адгезия – возникает под действием межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей.

3. Электрическая теория – связана с образованием ДЭС на границе раздела между адгезивом и субстратом.

4. Диффузионный механизм – предусматривает взаимное проникновение молекул и атомов в поверхностные слои взаимодействующих фаз.

Чаще всего механизм адгезии является смешанным.

Теоретическая оценка адгезии очень приближённая, т.е., механизм её недостаточно изучен.

5.3 Смачивание

Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твёрдым или другим жидким телом при наличии контакта трех несмачивающихся фаз, одна из которых воздух.

Степень смачивания количественно характеризуется косинусом краевого угла (угла смачивания) или просто краевым углом (углом смачивания). Рисунок 6 иллюстрирует состояние капли жидкости на поверхности твердого тела в условиях равновесия. Поверхностная энергия твердого тела, стремясь уменьшиться, вызывает растяжение капли по поверхности. Эта энергия равна поверхностному натяжению твердого тела на границе с воздухом $\sigma_{3,1}$. Межфазная энергия на границе твердого тела с жидкостью $\sigma_{2,3}$ стремится сжать каплю. Растеканию препятствуют когезионные силы, действующие внутри капли. Действие когезионных сил направлено от границы между твердой, жидкой и газообразной фазами по касательной к сферической поверхности капли и равно $\sigma_{2,1}$. Угол θ – краевой угол или угол смачивания.

Закон Юнга:

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \cos(\theta) \quad (55)$$

$$\cos(\theta) = (\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}) / \sigma_{2,1} \quad (56)$$

Чем меньше краевой угол, тем лучше смачивание поверхности.

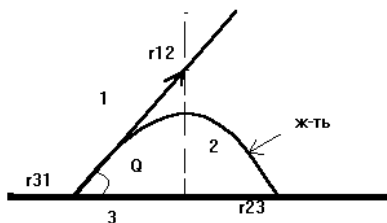


Рис. 6. К выводу уравнения для краевого угла (закон Юнга)

Если $\cos(\theta) > 0$, то поверхность хорошо смачиваемая, $\cos(\theta) < 0$ – плохо смачиваемая.

Если разность $\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$ в уравнении Дюпре заменить её выражением из закона Юнга, то

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{2,1}\cos(\theta)$$

Уравнение Дюпре-Юнга:

$$W_a/\sigma_{2,1} = 1 + \cos(\theta) \quad (57)$$

4.3, 4.4, 4.5 – только для идеально гладких тел. На поверхности реальных тел есть поры, трещины и т.д.

Рассмотрим кинетический катерезис, который замедляет достижение равновесной формы капли. (рис. 7).

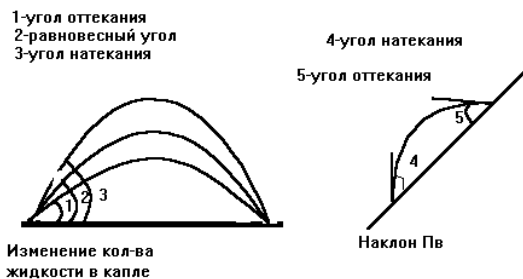


Рис. 7. Статические углы натекания и оттекания

Для реальных тел: равновесный угол смачивания равен по- лусумме предельных углов натекания и оттекания:

$$\cos(\theta) = (\cos(\theta_{nm}) + \cos(\theta_{om}))/2 \quad (58)$$

Влияние шероховатости на кривой угол:

$$k = \cos(\theta_w)/\cos(\theta),$$

где k – коэфф. шероховатости.

При повышении степени шероховатости смачиваемость ухудшается.

5.4 Растекание

Капля жидкости, нанесенная на поверхность, может оставаться на ее определенном участке, и система будет находиться в равновесии в соответствии с законом Юнга, или же растекаться по поверхности. В обоих случаях система переходит в состояние с минимальной энергией Гиббса.

Условие растекания:

$$\sigma_{3,1} > \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \quad (59)$$

Из этого соотношения следует, что уменьшение межфазного натяжения $\sigma_{2,3}$ (увеличение работы адгезии) и поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{2,1}$, способствует растеканию жидкости.

Растекание происходит в том случае, если работа адгезии превышает работу когезии.

Способность жидкости растекаться зависит от когезии наносимых на поверхность жидкостей.

С повышением температуры увеличивается работа адгезии, поэтому нерастекающаяся жидкость с увеличением температуры может начать растекаться.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ

Цель работы: экспериментальное определение термодинамических характеристик адсорбции из газовой фазы твердым адсорбентом.

Методика эксперимента

Хроматография (от др.-греч. χρῶμα – цвет) – динамический сорбционный метод разделения и анализа сложных смесей веществ, а также изучения физико-химических свойств веществ, основанный на распределении веществ между двумя несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами.

В газовой хроматографии подвижной фазой выступает инертный газ (азот, гелий, водород и др.). Неподвижной фазой может выступать адсорбент (*адсорбционная хроматография*) или малолетучая жидкость, нанесенная на частицы твердого носителя (*распределительная хроматография*). В адсорбционной хроматографии разделение компонентов смеси основано на различии адсорбируемости компонентов смеси на данном адсорбенте, в распределительной – на различии в растворимости сорбатов в малолетучей жидкости.

Обращенная газовая хроматография – вид газовой хроматографии, который используется для исследования структуры и свойств различных веществ и материалов, при этом исследуемые вещества и материалы используются как неподвижные фазы, а в качестве сорбатов применяют различные летучие вещества. Одним из основных физико-химических применений газовой хроматографии является возможность определения термодинамических

характеристик адсорбции при работе в условиях, близких к термодинамическому равновесию.

Теплота адсорбции из хроматографических данных может быть рассчитана по уравнению Эйкена, которое вытекает из уравнения изохоры Вант-Гоффа

$$\Delta F = -R \cdot T \cdot \ln K$$

и фундаментального уравнения объединенного первого и второго начал термодинамики:

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Потенцируя уравнение с учетом $\Delta H = -Q$, получим:

$$\ln K = \frac{Q}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}$$

или

$$\lg K = \frac{Q}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2,3 \cdot R}.$$

Таким образом, зная зависимость константы равновесия от температуры, можно рассчитать теплоту Q и энтропию ΔS процесса, а также изохорно-изотермический потенциал или энергию Гельмгольца ΔF .

Основное уравнение равновесной газовой хроматографии, связывающее линейную скорость U_C перемещения вдоль колонки концентрации вещества в газовой фазе C с объемной скоростью газового потока F_C и с наклоном изотермы распределения da/dC , выражается следующим соотношением:

$$U_C = \frac{dx}{dt} = \frac{F_C}{\frac{da}{dC_G} + \chi},$$

где $\chi = \frac{V_G}{V_S}$ – доля свободного сечения (или объема газового пространства, не занятого зернами сорбента, на 1 см длины колонки);

Причем при малых заполнениях поверхности (то есть низких концентрациях сорбата в газовой фазе)

$$\frac{da}{dC_G} = const = K_{1,C},$$

где $K_{1,C}$ представляет константу Генри адсорбции.

Таким образом,

$$U_C = \frac{F_C}{K_{1,C} + \chi}$$

Для хорошо адсорбирующихся веществ $K_{1,C} \gg \chi$, и тогда:

$$U_C = \frac{F_C}{\Gamma}$$

Так как $K_{1,C} = const$, то вещество движется в колонке с постоянной скоростью и тогда

$$U_C = \frac{L}{t_R}$$

где L – длина колонки, см; t_R – время удерживания сорбата, мин.

Приведенные формулы выведены для случая поперечного сечения колонки $S = 1 \text{ см}^2$. Если же $S \neq 1 \text{ см}^2$, то полученному уравнению можно придать следующий вид:

$$K_{1,C} = \frac{t_R \cdot F_C}{L \cdot S} = \frac{V_R}{L \cdot S}$$

где V_R – объем удерживания, измеренный при данной скорости объемной скорости потока.

С учетом $L \cdot S = V_S$, где V_S – объем сорбента в колонке и поправки на объем газового пространства между зернами V_G имеем:

$$K_{1,C} = \frac{V_R - V_G}{V_S} = \frac{V_R}{V_S} - \frac{V_G}{V_S} = \frac{V_R}{V_S} - \chi$$

При условии $V_G \rightarrow 0$ формула преобразуется

$$K_{1,c} = \frac{V_R}{V_S}$$

Совмещая хроматографические и термодинамические зависимости получаем:

$$\lg \frac{V_R}{V_S} = \frac{Q}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2,3 \cdot R}$$

$$\lg V_R = \frac{Q}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2,3 \cdot R} + \lg V_S$$

или

$$\lg V_R = \frac{Q}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + B$$

где $B = \frac{\Delta S}{2,3 \cdot R} + \lg V_S$ – энтропийная константа

Зависимость $\lg V_R$ от $\frac{1}{T}$ имеет линейный вид при условии, если пренебречь зависимостью теплоты адсорбции от температуры (рис. 8).

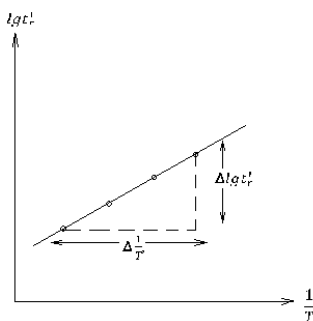


Рис. 8. График зависимости $\lg V_R$ от $\frac{1}{T}$.

Эта прямая имеет угловой коэффициент:

$$\frac{d \lg V_R}{d \frac{1}{T}} = \frac{Q}{2,3 \cdot R}$$

Таким образом, рассчитать теплоту адсорбции Q можно по формуле:

$$Q = 2,3 \cdot R \cdot \frac{\Delta \lg V_R}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}$$

Энтропийная константа В должна графически определяться отрезком, отсекаемым прямой на осях $\lg V_R$ при $\frac{1}{T} = 0$ или при $T \rightarrow \infty$. Практически их таким отрезком, очевидно, определить нельзя. Поэтому их следует рассчитывать непосредственно из уравнений для выбранных значений $\lg V_R$, T и соответствующих величин Q , найденных по формулам из угловых коэффициентов.

Ход работы

1. Подготовить газовый хроматограф к работе. Записать в журнале следующие данные:

Используемое оборудование:

Марка прибора –

Конфигурация прибора:

Детектор –

Хроматографическая колонка:

Длина –

Диаметр –

Сорбент –

Режим хроматографирования:

Диапазон температур колонки $T_{\text{кол}} = \text{---} - \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$

Температура детектора $T_{\text{дет}} = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$

Температура испарителя $T_{\text{исп}} = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$

Расходы газа-носителя и вспомогательных газов (при необходимости)

$F_c = \text{---} \text{ мл/мин}$

2. На газовом хроматографе в температурном интервале, указанном преподавателем, получить хроматограммы смеси веществ. Хроматографирование проводить 3-5 раз при каждой температуре. Экспериментальные данные записать в таблицу.

3. По полученным данным рассчитать теплоту, энтропию и энергию Гельмгольца адсорбции.

Таблица 1. Расчет энтропии и теплоты адсорбции (название компонента) на (название сорбента)

№	Экспериментальные данные			Т, К	l/T	V _R	lg V _R	Результаты расчета термодинамических характеристик адсорбции			
	t, °C	F _с , мл/мин	t _{серед} [размерность]					Теплота адсорбции Q, [размерность]	Энтропийная константа В	Энтропия адсорбции ΔS, [размерность]	Энергия Гельмгольца адсорбции ΔF, [размерность]
1											
2											
3											
4											
5											
Среднее значение											
								-			

Для одной из строчек таблицы привести подробный расчет с использованием приведенных формул.

Лабораторная работа № 2

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ГИББСА И ЛЕНГМЮРА

Цель работы: изучение основных закономерностей поведения веществ в поверхностном слое на границе раздела газовой и жидкой фаз, описание адсорбции уравнениями Гиббса и Ленгмюра, определение параметров ПАВ.

Методика эксперимента

Построение изотермы адсорбции Гиббса

Изотерма адсорбции Гиббса для разбавленных растворов имеет вид:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (60)$$

где Γ – гиббсовская адсорбция, моль·м⁻²;
 C – концентрация раствора, кмоль·м⁻³;
 R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹;
 T – температура, К;
 σ – поверхностное натяжение, Н·м⁻¹.

Она строится с использованием изотермы поверхностного натяжения, построенной по экспериментальным данным. Для построения изотермы поверхностного натяжения в данной работе используется сталагмометрический метод. Сталагмометр (рис. 9) представляет собой прямую трубку, имеющую расширение, обозначенное буквой В, выше и ниже которого нанесены метки А и С. Нижний конец трубки является капилляром, который оканчивается горизонтальной хорошо отшлифованной плоскостью. Определение поверхностного натяжения жидкости основано на установлении массы капли жидкости, медленно образующейся и отрывающейся с конца капилляра.

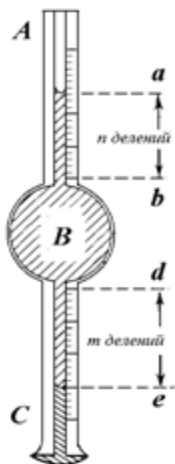


Рис. 9. Сталагмометр

Практически более удобно определять **число капель** в резервуаре с известным объемом. Число капель подсчитывают при вытекании жидкости через капилляр. Применяют сравнительный метод для определения поверхностного натяжения жидкости, который заключается в подсчете капель n_0 эталонной жидкости (обычно растворителя) с известным поверхностным натяжением σ_0 и числа капель n_x исследуемой жидкости с поверхностным натяжением σ_x . Поверхностное натяжение исследуемой жидкости σ_x рассчитывают по сле-

дующей формуле:

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{n_0 \cdot \rho_x}{n_x \cdot \rho_0}$$

где ρ_0 и ρ_x – плотность эталонной и исследуемой жидкости соответственно.

Приближенно вид изотерм поверхностного натяжения и адсорбции Гиббса представлен на рисунке 11.

Из рисунка 11 видно, что

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{z}{c}$$

Для каждой из исследуемых концентраций необходимо найти величину отрезка z . Для этого к каждой точке, соответствующей определенной концентрации, проводят касательную и линию, параллельную оси концентраций, чтобы эти линии пересекли ось ординат. На оси ординат отсекается отрезок z (рис. 10).

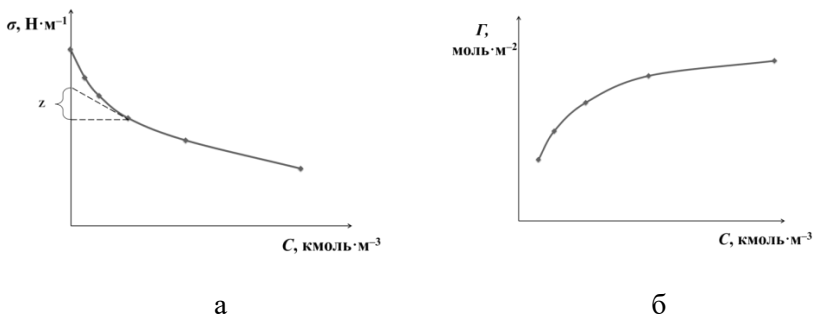


Рис. 10. Изотермы поверхностного натяжения (а) и адсорбции Гиббса (б)

Подставляя z в уравнение Гиббса (60) получаем

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{z}{RT} \quad (61)$$

Расчитав величину Γ по уравнению (61), строят изотерму адсорбции $\Gamma = f(C)$.

Построение изотермы адсорбции Ленгмюра

Изотерма адсорбции Ленгмюра для разбавленных растворов описывается следующим уравнением:

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

где Γ_{∞} – ***предельная адсорбция*** (т.е. предельная концентрация вещества, адсорбированного на 1 м² поверхности раздела фаз), моль/м²;

b – константа адсорбционного равновесия, равная отношению констант скоростей процессов адсорбции и десорбции.

Для определения данных констант изотерму адсорбции Ленгмюра представляют в виде прямой:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot b} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot C \quad (62)$$

Примерный вид зависимости (62) показан на рисунке 11.

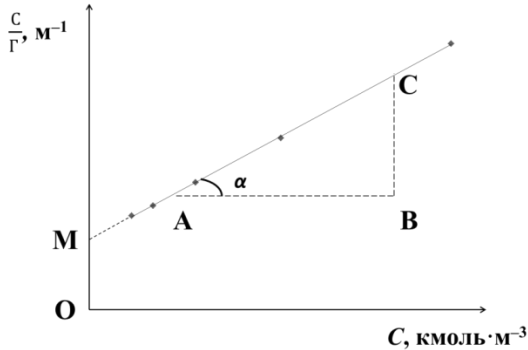


Рис. 11. Линейный вид изотермы адсорбции Ленгмюра

Тангенс угла наклона прямой α позволяет определить Γ_{∞} :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$$

или

$$\Gamma_{\infty} = \operatorname{ctg} \alpha = \frac{AB}{BC}$$

Длина отрезка OM в масштабе оси позволяет найти константу адсорбционного равновесия b :

$$OM = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot b}$$

или

$$b = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot OM}$$

Необходимо помнить, что величины отрезков AB , BC и OM необходимо измерять в масштабах соответствующих осей.

Определение параметров ПАВ

Накопление ПАВ на границе раздела фаз стремится к некоторому пределу, когда адсорбционный слой достигает насыщения. Максимальное число адсорбированных молекул на 1 м^2 составляет $\Gamma_{\infty} \cdot N_A$, (N_A – число Авогадро). Следовательно, площадь, занимаемая молекулой в насыщенном адсорбционном слое (площадь поперечного сечения молекулы), равна

$$S_{\infty} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}$$

Толщина насыщенного адсорбционного слоя, т.е. длина l молекулы ПАВ вычисляются по формуле:

$$l = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}$$

где M – молярная масса ПАВ, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$; ρ – плотность ПАВ, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Ход работы

1. Приготовьте растворы ПАВ в воде с концентрациями 0,01 М, 0,02 М, 0,04 М, 0,08 М и 0,16 М из исходного раствора с концентрацией 1 М.

2. Для промывки сталагмометра погрузите нижний конец сталагмометра, закрепленного в штативе, в эталонную жидкость (воду), налитую в стакан. С помощью груши создайте в сталагмометре разрежение и поднимите уровень жидкости выше верхней метки А. Слейте жидкость из сталагмометра обратно в стакан. Повторите 2-3 раза.

3. Для проведения измерения снова заполните сталагмометр эталонной жидкостью выше верхней метки А. Затем отсоедините грушу от резинового шланга сталагмометра и опустите стакан с жидкостью. Отсчет капель начинайте, когда нижний мениск

жидкости достигнет верхней метки А, и продолжайте до последней упавшей капли. Повторите 2 раза, запишите среднее значение в таблицу 2.

4. Повторите п. 2 и 3, заменив эталонную жидкость в стакане последовательно растворами, приготовленными в п. 1.

5. Рассчитайте поверхностное натяжение σ_x , используя величину поверхностного натяжения воды при заданной температуре σ_0 из приложения 1. При малых концентрациях можно принять $\rho_x \approx \rho_0$.

6. Постройте график зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ $\sigma = f(C)$.

Таблица 2. Результаты эксперимента по определению изотермы поверхностного натяжения и изотерм адсорбции Гиббса и Ленгмюра

C, кмоль·м ⁻³	n		σ , Н·м ⁻¹	z, Н·м ⁻¹	Γ , моль·м ⁻²	$\frac{C}{\Gamma}$, м ⁻¹
	еди- нич- ное	сред- нее				
0						
0,01						
0,02						
0,04						
0,08						
0,16						

Для одной из строчек таблицы привести подробный расчет с использованием приведенных формул.

7. По графику изотермы поверхностного натяжения определите величину z для каждой концентрации (см. рис. 10).

8. Рассчитайте адсорбцию Γ и построьте изотерму адсорбции Гиббса $\Gamma = f(C)$.

9. Рассчитайте величину $\frac{C}{T}$ и постройте изотерму адсорбции Ленгмюра в линейном виде (рис. 12).

10. По изотерме Ленгмюра в линейном виде определите константы изотермы адсорбции Ленгмюра.

11. Рассчитайте параметры адсорбционного слоя.

12. В выводе запишите уравнение изотермы адсорбции соединения (*какого?*) в исследуемой системе (*какой?*) с вычисленными по экспериментальным результатам константами и параметры адсорбционного слоя ПАВ в данной системе.

Лабораторная работа № 3

АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Цель работы: изучение основных закономерностей поведения веществ на границе раздела жидкой и твердой фаз, описание адсорбции уравнением Фрейндлиха-Бедекера.

Методика эксперимента

Адсорбция на пористых адсорбентах из разбавленных растворов хорошо описывается эмпирическим уравнением, предложенным Фрейндлихом и Бедекером:

$$A = K \cdot C^{1 \cdot n}$$

где A – количество адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента, ммоль/г;

C – равновесная концентрация адсорбата в жидкой фазе, ммоль/л;

K – константа, соответствующая массе адсорбированного вещества при равновесной концентрации, равной единице;

n – эмпирическая константа (0,1-0,5).

В данной работе построение изотермы адсорбции основано на измерении количества адсорбата, удаленного из жидкой фазы при адсорбции на твердой поверхности адсорбента.

$$A = \frac{x}{m} = \frac{(C_o - C_p) \cdot V \cdot 1000}{m}$$

где x – количество адсорбированного вещества, ммоль;

m – масса адсорбента, г;

C_o и C_p – исходная (до адсорбции) и равновесная (после адсорбции) концентрации адсорбата в жидкой фазе соответственно, моль/л;

V – объем раствора адсорбата, взятый для адсорбции, л.

В данной работе рассматривается процесс адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.

Концентрацию уксусной кислоты в растворах до и после адсорбции можно определить титриметрическим методом. Титриметрический метод анализа основан на измерении объема реагента точно известной концентрации, затраченного на реакцию взаимодействия с определяемым веществом. **Титрование** – это постепенное прибавление титрованного раствора реагента (титранта) к анализируемому раствору для определения точки эквивалентности. **Титрантом** или стандартным раствором называют раствор с точно известной концентрацией (в данной работе это раствор щелочи – гидроксида натрия). Для проведения титрования используют бюретку (рис. 13). Бюретка – тонкая градуированная стеклянная трубка, предназначенная для измерения определённого количества жидкости. Трубка снабжается краном или резиновой трубкой с вставленной в нее стеклянной бусинкой. Сдавливая трубку сбоку бусинки, можно с различной скоростью выливать из бюретки раствор.

Перед титрованием бюретку заполняют стандартным раствором, при этом стеклянная насадка бюретки должна быть бы-

ла заполнена раствором и нижний мениск жидкости находился на отметке «0».

Для проведения грубого титрования к анализируемому раствору в конической колбе добавляют по 1 мл стандартного раствора из бюретки. После добавления каждого миллилитра раствор в колбе тщательно перемешивают плавным вращательным движением руки, не вынимая колбу из-под бюретки. Стандартный раствор добавляют до тех пор, пока от добавления очередного 1 мл раствора не изменится окраска раствора в конической колбе.

Объем раствора, пошедшего на титрование отмечают по нижнему мениску жидкости (рис. 12).

Для проведения точного титрования к анализируемому раствору в конической колбе добавляют стандартный раствор из бюретки объемом на 1 мл меньше, чем пошло на грубое титрование. Раствор тщательно перемешивают. Затем при непрерывном перемешивании добавляют стандартный раствор из бюретки по капле до тех пор, пока от прибавления одной капли окраска анализируемого раствора не изменится. Отмечают объём раствора, пошедшего на точное титрование, с точностью $\pm 0,1$ мл (рис. 12).



Рис. 12. Определение объема в бюретке

В процессе титрования в результате протекания химической реакции постепенно меняется концентрация уксусной кислоты и наступает момент, когда количества реагирующих веществ в растворе будут эквивалентны друг другу. **Точка эквивалентности** – момент титрования, когда достигнуто эквивалентное соотношение

реагирующих веществ (в данном случае кислоты и щелочи). При этом выполняется следующее соотношение (закон эквивалентов):

$$n_{\text{ЭКВ}}(\text{к}) = n_{\text{ЭКВ}}(\text{щ})$$

или

$$C_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} = C_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}}$$

На практике титрование заканчивают в *конечной точке титрования*, которую в данной работе определяют визуально – по изменению окраски индикатора фенолфталеина, который в щелочной среде приобретает розовую окраску. После этого фиксируют объем раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование, и проводят расчет концентрации раствора уксусной кислоты.

Ход работы

1. Приготовьте растворы уксусной кислоты в воде с концентрациями 0,2; 0,1; 0,05 и 0,025 моль/л из исходного раствора с концентрацией 0,4 моль/л.

2. В 4 сухие пронумерованные колбы с пробками взвесьте по 1 г активированного угля. Затем в каждую колбу влейте по 30 мл приготовленных растворов уксусной кислоты соответственно. Интенсивно взболтайте и оставьте на 30 мин, чтобы установилось адсорбционное равновесие. Каждые 5 минут растворы снова взбалтывайте.

3. Приготовьте 4 сухие пронумерованные колбы с воронками, в которые помещены складчатые фильтры. Смочите фильтры водой и отфильтруйте растворы.

4. Определите концентрации растворов уксусной кислоты до и после адсорбции. Для этого отберите аликвоту анализируемого раствора объемом 10 мл и проведите сначала грубое, затем точное

титрование с помощью 0,1 М раствора гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина.

5. Результаты точного титрования запишите с таблицу 3 и рассчитайте концентрацию уксусной кислоты в растворах.

Таблица 3. Результаты экспериментального исследования адсорбции уксусной кислоты на активированном угле

№ п/п	Результаты титрования растворов				Расчетные величины		
	До адсорбции		После адсорбции		$lg C_p$	$A,$ ммоль/г	$lg A$
	$V_{щ},$ мл	$C_o,$ моль/л	$V_{щ},$ мл	$C_p,$ моль/л			
1							
2							
3							
4							

Для одной из строчек таблицы провести подробный расчет с использованием приведенных формул.

6. По результатам определения концентрации уксусной кислоты в растворах до и после адсорбции определите удельную адсорбцию A (ммоль/г) уксусной кислоты на активированном угле для каждого раствора.

7. Преобразуйте уравнение Фрейндлиха-Бедекера в уравнение прямой и постройте график в координатах $lg A = f(lg C_p)$.

8. С использованием линейной формой изотермы определите константы K и n .

9. Рассчитайте массу (в граммах) уксусной кислоты, которую можно извлечь 10 граммами угля из раствора с концентрацией 150 моль/м³.

10. В выводе запишите уравнение изотермы адсорбции соединения (*какого?*) в исследуемой системе (*какой?*) с вычисленными по экспериментальным результатам константами.

Лабораторная работа № 4

ПОСТРОЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Цель работы: изучение основных закономерностей поведения веществ на границе раздела газовой и твердой фаз, описание адсорбции уравнениями Генри и Ленгмюра.

Методика эксперимента

При малых концентрациях (давлениях) адсорбата в газовой фазе для изотермы адсорбции справедливо уравнение Генри:

$$a = K_{a,p} \cdot p$$

где $K_{a,p}$ – константа Генри (индексы «а» и «р» означают, что адсорбция выражена в моль/г, а концентрация адсорбата в газовой фазе – через его парциальное давление).

Если учесть, что число мест на поверхности (активных центров), на которых могут адсорбироваться молекулы, ограничено, причем имеет место локализованная адсорбция (сильные взаимодействия адсорбат-адсорбент) при отсутствии взаимодействия между адсорбированными молекулами, то изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра:

$$a = \frac{a_M \cdot K_{\theta,p} \cdot p}{1 + K_{\theta,p} \cdot p}$$

где a_M – величина адсорбции, соответствующая плотному заполнению поверхности монослоем молекул адсорбата, $K_{\theta,p}$ – констан-

та уравнения Лэнгмюра, характеризующая межмолекулярное взаимодействие (притяжение) адсорбат-адсорбент.

При $p \rightarrow 0$ $K_{\theta,p} p \ll 1$, поэтому $a \approx a_M \cdot K_{\theta,p} \cdot p$, т.е. изотерма Лэнгмюра переходит в изотерму Генри, причем $K_{\theta,p} = \frac{K_{a,p}}{a_M}$. Если

$K_{\theta,p} p \gg 1$, то $a \approx a_M$. Таким образом, вначале адсорбция растет пропорционально давлению, затем этот рост замедляется, наконец (при достаточно высоких давлениях) наступает насыщение поверхности молекулами адсорбата (см. рис. 2).

Форма изотермы адсорбции $a = f(C_G)$ или $a = f(p)$ отражает вид межмолекулярных взаимодействий типа сорбент-сорбат и сорба-сорбат и связана с хроматографическими величинами следующим образом.

Основное уравнение равновесной газовой хроматографии, связывающее линейную скорость U_C перемещения вдоль колонки концентрации вещества в газовой фазе C_G с объемной скоростью газового потока F_C и с наклоном изотермы распределения da/dC_G , выражается следующим соотношением:

$$U_C = \frac{dx}{dt} = \frac{F_C}{\vartheta_S \cdot \frac{da}{dC_G} + \vartheta_G}$$

где ϑ_S – объем сорбента в колонке, ϑ_G – объем газовой фазы в колонке на единицу длины хроматографической колонки.

Откуда

$$\frac{da}{dC_G} = \frac{F_C}{\vartheta_S \cdot U_C} - \frac{\vartheta_G}{\vartheta_S}$$

В расчете на всю длину колонки объем газовой фазы составляет

$$V_G = \vartheta_G \cdot L$$

объем сорбента

$$V_S = \vartheta_S \cdot L$$

тогда

$$\frac{da}{dC_G} = \frac{F_C \cdot L}{V_S \cdot U_C} - \frac{V_G}{V_S}$$

Среднюю линейную скорость U_C перемещения вдоль колонки вещества можно рассчитать по формуле

$$U_C = \frac{L}{t_R}$$

где L – длина колонки, см

t_R – время удерживания сорбата, мин.

Таким образом,

$$\frac{da}{dC_G} = \frac{F_C \cdot t_R \cdot L}{V_S \cdot L} - \frac{V_G}{V_S} = \frac{1}{V_S} (V_R - V_G)$$

где V_R – объем удерживания, измеренный при данной скорости объемной скорости потока.

Если принять, что $V_G \rightarrow 0$, то

$$da = \frac{1}{V_S} V_R dC_G$$

$$a = \frac{1}{V_S} \int V_R dC_G$$

Для численного расчета изотермы адсорбции в данное уравнение необходимо ввести значения удерживаемого объема и концентрации, выраженные через величины, регистрируемые в виде хроматограммы.

Интенсивность сигнала детектора пропорциональна концентрации компонента в газовой фазе

$$C_G = K \cdot h$$

где h – высота хроматографического пика, K – константа детектора.

Масса адсорбата равна

$$m = \int_{V_1}^{V_2} C_G dV$$

где V – объем протекающего через колонку газа-носителя, V_1 и V_2 – начало и конец элюирования пробы из колонки соответственно.

Т.к. $dV = F_C dt$ и $C_G = K \cdot h$, то

$$m = K \cdot F_C \cdot \int_{t_1}^{t_2} h dt$$

где $\int_{t_1}^{t_2} h dt$ – площадь хроматографического пика, пределы интегрирования соответствуют началу и концу элюирования пробы из колонки, следовательно

$$m = K \cdot F_C \cdot Q$$

$$K = \frac{m}{F_C \cdot Q}$$

$$C_G = \frac{m \cdot h}{F_C \cdot Q}$$

тогда

$$a = \frac{1}{V_S} \int V_R dC_G = \frac{m}{F_C \cdot Q \cdot V_S} \int V_R dh = \frac{m \cdot F_C}{F_C \cdot Q \cdot V_S} \int t_R dh$$

причем $\int t_R dh = Q_{\text{адс}}$ – площадь адсорбции – площадь на хроматограмме между осью h при $t_R = t_M$ (в данном случае принимаем $t_M = 0$) и растянутым участком контура пика адсорбата (рис. 13).

$$Q_{\text{адс}} = Q_1 + Q_2 \approx t_R \cdot h + Q/2$$

Таким образом,

$$a = \frac{m \cdot Q_{\text{адс}}}{Q \cdot V_S} \quad \left[\frac{\text{Г}}{\text{мл}} \right]$$

или

$$a = \frac{m \cdot Q_{\text{адс}}}{Q \cdot m_S \cdot M} \quad \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Г}} \right]$$

или

$$a = \frac{m \cdot Q_{\text{адс}}}{Q \cdot m_S \cdot S_{\text{уд}} \cdot M} \quad \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \right]$$

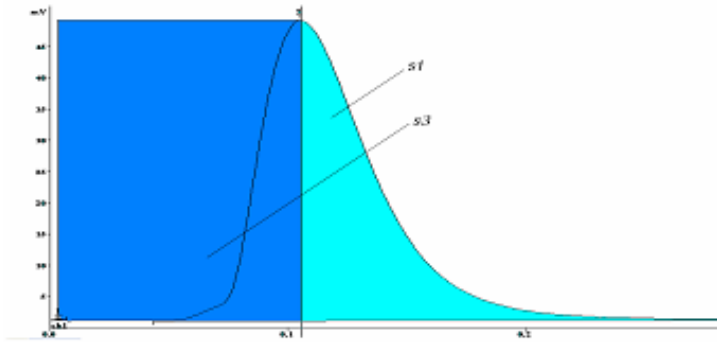


Рис. 13. Изображение площади адсорбции $Q_{\text{адс}}$

Таким образом,

$$a = \frac{m \cdot Q_{\text{адс}}}{Q \cdot V_S} \quad \left[\frac{\text{Г}}{\text{мл}} \right]$$

или

$$a = \frac{m \cdot Q_{\text{адс}}}{Q \cdot m_S \cdot M} \quad \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Г}} \right]$$

или

$$a = \frac{m \cdot Q_{\text{адс}}}{Q \cdot m_S \cdot S_{\text{уд}} \cdot M} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \right]$$

Ход работы

1. Подготовьте газовый хроматограф к выполнению измерений согласно инструкции по эксплуатации.

2. Запишите условия проведения эксперимента.

Параметры хроматографической системы:

Марка хроматографа –

Детектор –

Колонка: длина –

внутренний. диаметр –

Сорбент: наименование –

объем, см³ –

масса, г –

удельная поверхность, м²/г –

Газ-носитель –

Параметры хроматографирования:

температура испарителя –

колонки –

детектора –

Скорость газа-носителя, см³/мин –

Адсорбат –

3. Приготовьте растворы адсорбата в воде с концентрациями 1; 2; 3; 4 и 5 г/л.

4. Проведите хроматографический анализ полученных растворов. При хроматографировании каждого раствора необходимо получить не менее 3-х сходимых результатов. Полученные хроматографические данные занести в таблицу 4.

5. По экспериментальным данным рассчитайте значения C и a , постройте изотерму адсорбции и определите по полученному графику константу Генри адсорбции.

6. В выводе запишите уравнение изотермы адсорбции соединения (*какого?*) в исследуемой системе (*какой?*) с вычисленными по экспериментальным результатам константами.

Таблица 4. Экспериментальные и расчётные данные для построения изотермы адсорбции

Данные сорбата			Хроматографические данные				Параметры изотермы адсорбции	
C , г/л	$V_{пр}$, мкл	$m_{пр}$, г	t_R , сек	h , мВ	$Q_{шка}$, мВ·сек	$Q_{адс}$, мВ·сек	C , г/см ³	a , [размерность]

Для одной из строчек таблицы привести подробный расчет с использованием приведенных формул.

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛА СМАЧИВАНИЯ

Цель работы – определение угла смачивания в различных системах, расчет работ адгезии и когезии, определение гидрофобности и гидрофильности различных материалов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Смачивание – это явление, возникающее на границе трех фаз, из которых одна является твердым телом, а две другие – либо не смешивающимися жидкостями, либо жидкостью и газом, в результате межмолекулярных взаимодействий.

Мерой смачивания является краевой угол смачивания Θ (рис. 14), т.е. угол между твердой поверхностью и касательной, проведенной к точке раздела трех фаз (отсчитывается в сторону жидкости). Чем меньше значение краевого угла смачивания, тем сильнее твердое тело смачивается данной жидкостью.

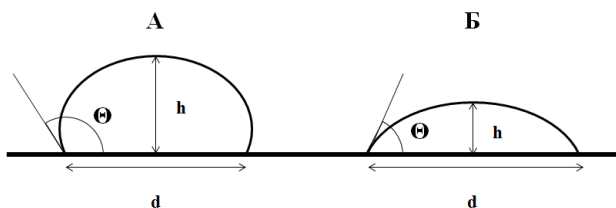


Рис. 14. Вид капли воды на гидрофобной (А) и гидрофильной (Б) поверхностях

Смачивание зависит от соотношения между силами адгезии и когезии.

Когезия (от лат. *cohaesus* – связанный, сцепленный) – это связь между молекулами (атомами, ионами) внутри одной фазы. Когезия определяет существование веществ в конденсированном

(твёрдом или жидком) состоянии. Количественно когезия характеризуется работой когезии W_k , т.е. энергией, необходимой для разделения тела на части и удаления их на такое расстояние, при котором нарушается целостность тела.

$$W_k = 2 \sigma_{жсг}$$

где $\sigma_{жсг}$ – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом.

Адгезия (от лат. *adhaesio* – прилипание) – это связь между молекулами (атомами, ионами) двух разнородных конденсированных фаз.

Работа адгезии W_a – энергия, необходимая для разделения поверхностей контактирующих конденсированных фаз. Связь работы адгезии W_a и краевого угла смачивания Θ определяется уравнением Дюпре-Юнга:

$$W_a = \sigma_{жсг} (1 + \cos \Theta)$$

Таким образом, смачивание определяется соотношением сил взаимодействия молекул жидкости с молекулами или атомами смачиваемого тела (адгезией) и силами взаимодействия молекул жидкости между собой (когезией), при этом выделяют два случая:

1 случай: молекулы жидкости притягиваются друг к другу сильнее, чем к молекулам твёрдого тела, в результате чего жидкость собирается в каплю (рис. 14 А). При этом

$$90^\circ < \Theta < 180^\circ,$$

$$-1 < \cos \Theta < 0,$$

$$0 < W_a \leq \frac{1}{2} W_k$$

В этом случае говорят, что жидкость не смачивает поверхность.

2 случай: молекулы жидкости притягиваются друг к другу слабее, чем к молекулам твёрдого тела, в результате чего жидкость

стремится увеличить площадь соприкосновения с твердым телом и капля расплывается по поверхности (рис. 14 Б).

При этом

$$0^\circ < \Theta < 90^\circ,$$

$$0 < \cos \Theta < +1,$$

$$\frac{1}{2} W_\kappa < W_a < W_\kappa$$

В этом случае говорят, что жидкость смачивает поверхность.

Если жидкостью является вода, то в первом случае поверхность называют гидрофобной, во втором – гидрофильной.

Если жидкостью является неполярная жидкость, то в первом случае поверхность называют олеофобной (липофобной), во втором – олеофильной (липофильной).

Природу поверхности твёрдого тела и, следовательно, характер смачивания можно изменить путем модифицирования поверхности. Один из широко применяемых методов – адсорбция поверхностно-активных соединений (ПАВ).

ПАВ представляют собой органические соединения, имеющие амфифильное строение, то есть их молекулы имеют в своём составе гидрофильную группу (функциональную группу -ОН или -ОНa, -СООН или -СООНa и т.п.) и гидрофобную группу (углеводородный фрагмент). Примером ПАВ может служить мыло, представляющее собой смесь натриевых солей жирных карбоновых кислот – олеата, стеарата натрия и т. п. общей формулой $R - COONa$.

Адсорбция ПАВ на поверхности раздела приводит к значительному понижению поверхностного натяжения. В адсорбционном слое на границе раздела фаз молекулы ПАВ ориентируются следующим образом: гидрофильные группы – в сторону полярной (водной) фазы, гидрофобные – в сторону неполярной (газовой и углеводородной) фазы.

Влияние ПАВ зависит от того, на какой поверхности раздела фаз они адсорбируются. Молекулы ПАВ могут адсорбироваться как на твердой поверхности, так и на границе раздела жидкость – газ.

Например, при адсорбции ПАВ на металлической поверхности взаимодействие молекул воды с углеводородными радикалами ПАВ оказывается слабее, чем с металлом, и поверхность становится более гидрофобной. Для большей устойчивости полученной гидрофобной пленки необходимо, чтобы адсорбция была химической.

Гидрофобность поверхности зависит от величины адсорбции ПАВ: чем больше адсорбция, тем хуже смачивается поверхность и тем больше краевой угол смачивания θ . Наиболее гидрофобная поверхность меди получается при полном покрытии поверхности формы адсорбатом.

В результате адсорбции ПАВ может произойти переход от несмачивания к смачиванию, т.е. инверсия смачивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента

Для определения краевого угла смачиванию по методу «лежащей капли» используется установка, представленная на рисунке 17. Этот метод предусматривает непосредственное измерение угла по форме капли, находящейся на поверхности исследуемого материала. Перед проведением измерения поверхность исследуемого материала подготавливают следующим образом:

- обезжиривают пластину моющим средством;
- тщательно промывают водой;
- высушивают фильтровальной бумагой.

После подготовки пластины прикасаться пальцами к поверхности нельзя!

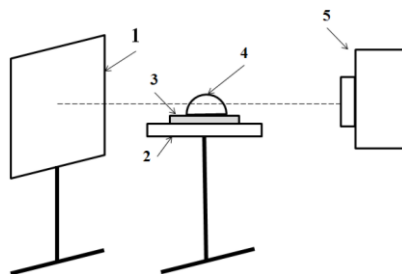


Рис. 15. Схема установки для определения угла смачивания:

1 – экран, 2 – подставка, 3 – исследуемый материал,
4 – капля жидкости, 5 – фотоаппарат

Проведение измерения.

Подготовленную пластину исследуемого материала помещают на подставку 2, формируют с помощью пипетки каплю соответствующей жидкости и фотографируют получившуюся каплю. По полученной фотографии определяют значения h и d (рис. 15). Результаты измерения величин h и d заносят в таблицу 5.

Затем поверхность снова подготавливают и повторяют измерение. В каждом случае должно быть проведено 3 измерения.

Аналогичные операции повторяют для других исследуемых материалов. Тип и количество исследуемых материалов необходимо уточнить у преподавателя.

Результаты эксперимента и их обсуждение

По полученным значениям рассчитывают $\cos \theta$ по следующей формуле

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

Рассчитывают работу адгезии и работу когезии, значения величин поверхностного натяжения представлены в таблице 6. Результаты расчета указанных величин заносят в таблицу 5.

**Таблица 5. Результаты измерения угла смачивания
и расчета работ адгезии и когезии**

Материал	Жидкость	h , [размерность]	d , [размерность]	$\cos \Theta$	Среднее значение $\cos \Theta$	Угол смачивания Θ	Работа адгезии W_a , [размерность]	Работа когезии W_k , [размерность]
	вода							
	де- кан ¹							
	бута- нол ²							

По полученным результатам необходимо:

1 – определить, какие из исследуемых материалов относятся к гидрофобным, какие к гидрофильным;

2 – пояснить, почему бутанол не может выступать в роли тестового вещества для определения гидрофобности и гидрофильности;

3 – пояснить, можно ли изменить гидрофильность / гидрофобность поверхности материала и каким образом;

4 – определить, какие системы «материал – жидкость» обладают наибольшими и наименьшими значениями работ адгезии и когезии и почему.

¹ или другой предельный углеводород по указанию преподавателя

² или другой органический спирт по указанию преподавателя

Оформление протокола лабораторной работы

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Краткое изложение методики эксперимента, включая рисунок 1, схему установки и и необходимые расчётные формулы.
3. Таблица 5 (для одной из систем «материал – жидкость» приводится подробный расчет указанных выше величин).
4. Обсуждение результатов эксперимента.

Таблица 6. Значения поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$ (мДж/м²) для некоторых жидкостей

Вещество	Температура, °С	
	20	30
Вода	72,8	71,2
Этанол	22,4	21,6
Пропанол	23,7	22,9
Бутанол	25,4	24,5
Пентанол	25,8	24,9
Гексанол	26,2	25,4
Гексан	18,4	17,4
Октан	21,8	20,8
Нонан	23,0	22,0
Декан	23,9	22,9

Лабораторная работа № 6

ХРОМАТОГРАФИЯ

Цель работы: изучение физико-химических принципов хроматографического разделения смесей веществ при различных способах проведения хроматографического процесса.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Хроматография – физико-химический метод разделения сложных смесей за счет дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами.

Неподвижная фаза представляет собой твердый сорбент или несмешивающуюся с подвижной фазой жидкость, на которых осуществляется дифференцированное удерживание и разделение компонентов смеси. Неподвижная фаза оформляется в виде колонки или тонкого слоя. **Подвижная фаза** – поток жидкости, флюида или газа, перемещающий компоненты разделяемой смеси вдоль неподвижной фазы. Разделение веществ происходит за счет разницы в межмолекулярном взаимодействии вещества с неподвижной фазой.

Неподвижная и подвижная фазы составляют хроматографическую систему.

По конфигурации хроматографической системы и способу проведения хроматографического процесса различают колоночную и планарную хроматографию.

Колоночная хроматография – способ хроматографии, в котором процессы разделения смеси веществ осуществляются в колонке, например, путем пропускания исследуемого раствора, содержащего несколько растворенных веществ, через стеклянную трубку – колонку, заполненную сорбентом (рис. 16). Вследствие неодинаковой сорбируемости различных веществ происходит их разделение: чем лучше поглощается вещество, тем в более высоких частях колонки оно задерживается. Определение природы вещества производят или по собственной характерной окраске вещества, или пропусканием через колонку (после разделения смеси)

раствора реагента – проявителя, образующего с анализируемыми веществами специфически окрашенные соединения. Полученный таким образом слой сорбента с различно окрашенными зонами называют хроматограммой. Вещества, сорбированные на колонке, могут быть последовательно вытеснены (вымыты) и собраны по фракциям.

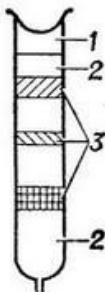


Рис. 16. Колоночная хроматография:

1 – исследуемый раствор; 2 – слой сорбента; 3 – зоны, образуемые веществами, входящими в состав анализируемой смеси

Планарная хроматография – способ хроматографии, в котором процессы разделения смеси веществ осуществляются в плоском слое сорбента.

Бумажная хроматография проводится на полосках специальных сортов бумаги. В **тонкослойной хроматографии (ТСХ)** процессы разделения смеси веществ осуществляются в тонком слое сорбента, нанесенного на инертную твердую подложку или в пленках пористого полимерного материала.

Капля исследуемого раствора наносится на некотором расстоянии от края бумажной полоски (рис. 17). Край полоски помещают в соответствующий растворитель, который перемещается по ка-

пилярам бумаги вдоль полоски и по тонкому сорбционному слою. При этом происходит разделение веществ: чем хуже поглощается вещество, тем дальше будет находиться оно от линии старта. По окончании разделения полоску высушивают и опрыскивают раствором реагента, образующего с определяемыми веществами характерно окрашенные соединения.

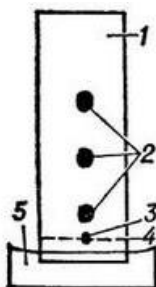


Рис. 17. Бумажная хроматография:

- 1 – бумажная полоска; 2 – окрашенные пятна, соответствующие разным веществам, входившим в состав анализируемого раствора; 3 – капля анализируемого раствора; 4 – линия старта; 5 – растворитель

Для оценки качественного состава разделяемой смеси используется величина, характеризующая подвижность компонентов, – фактор удерживания R_f :

$$R_f = \frac{X}{X_f}$$

где X – расстояние, пройденное компонентом смеси (от линии старта до центра пятна); X_f – расстояние, пройденное растворителем от линии старта до линии финиша.

Для определения величины R_f : с учетом различных факторов, влияющих на удерживание и разделение, на сорбционную пластину помимо разделяемой смеси наносят компоненты, которые предположительно содержатся в смеси, – «свидетели» (рис. 18).

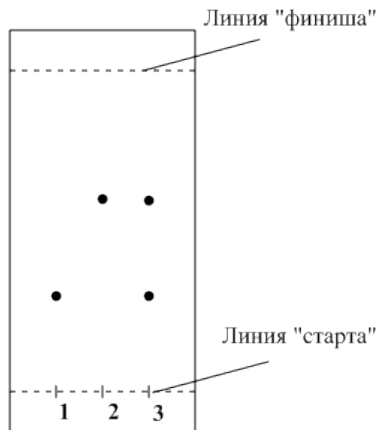


Рис. 18. Внешний вид хроматограммы, полученной методом ТСХ:
 1 – точка нанесения первого компонента, 2 – точка нанесения второго компонента, 3 – точка нанесения смеси компонентов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Разделение смеси веществ с использованием колоночной хроматографии

1. Заполните хроматографическую колонку оксидом алюминия. Для этого колонку закрепите в штативе, снизу поместите ватный тампон, сформируйте слой сорбента высотой около 10 см. Пропустите несколько мл дистиллированной воды.

2. Подготовьте смесь для разделения: для этого смешайте равные объемы красителей – метиленового синего и нейтрального красного.

3. В колонку поместите примерно 1 мл смеси. Снова пропустите через адсорбент несколько мл дистиллированной воды. Отметьте появление окрашенных адсорбционных зон (хроматограмма).

4. В протоколе лабораторной работы зарисуйте полученную хроматограмму и сделайте вывод о наблюдаемой адсорбируемости исследуемых компонентов.

Опыт 2. Разделение смеси веществ с помощью тонкослойной хроматографии

1. На пластине для ТСХ обозначьте графитовым карандашом линию старта на расстоянии 2 см от нижнего края.

2. Для приготовления исследуемой смеси смешайте равные объемы красителей – метиленового синего и нейтрального красного.

3. На линию старта с помощью микропипеток нанесите капли исследуемой смеси и «свидетелей» – чистых веществ.

4. В хроматографическую камеру налейте приготовленную заранее смесь элюента (*n*-бутанол, этанол и 2 Н раствор аммиака в соотношении 3:1:1 (по объему), чтобы высота жидкого слоя составила примерно 1 см.

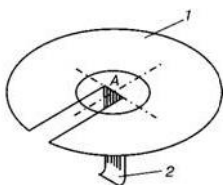
5. Платину ТСХ с нанесенными для анализа каплями погрузите в камеру со элюентом так, чтобы уровень растворителя был на 1 см ниже стартовой линии. Камеру накройте крышкой.

6. Когда фронт элюента поднимется на 10-12 см выше стартовой линии, выньте пластину, отметьте графитовым карандашом положение фронта (линия финиша) элюента и оставьте ее под тягой до полного высыхания.

7. Рассчитайте значения коэффициентов R_f компонентов смеси.

8. В протоколе лабораторной работы зарисуйте полученную хроматограмму и сделайте вывод о наблюдаемой адсорбируемости исследуемых компонентов.

Опыт 3. Разделение смеси веществ с помощью радиальной бумажной хроматографии



1. Надрежьте диск фильтровальной бумаги 1 от края к центру так, чтобы получилась узкая полоска – фитиль 2 и отогните его.

2. На место сгиба фитиля (точка А) пипеткой нанесите каплю смеси 1%-ных водных растворов FeCl_3 и CuSO_4 .

3. В одну из половинок чашки Петри налейте на $\frac{1}{3}$ дистиллированной воды, поместите на края чашки диск так, чтобы фитиль был погружен в воду и накройте другой половинкой чашки.

4. Когда вода смочит почти весь бумажный диск, осторожно снимите его с чашки, подсушите на воздухе, а затем пропитайте диск 1%-ным раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. При этом на бумаге выявится 2 окрашенных кольца.

5. В протоколе лабораторной работы зарисуйте полученную хроматограмму и сделайте вывод о наблюдаемой адсорбируемости исследуемых компонентов, объясните роль реагента $K_4[Fe(CN)_6]$ и опишите химизм произошедших реакций.

Лабораторная работа № 7

ИОНООБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ

Цель работы: изучение физико-химических принципов ионообменного распределения смесей веществ, овладение аналитическими методами определения количественных показателей ионообменного процесса.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Хроматография – физико-химический метод разделения сложных смесей за счет дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами.

Неподвижная фаза представляет собой твердый сорбент или несмешивающуюся с подвижной фазой жидкость, на которых осуществляется дифференцированное удерживание и разделение компонентов смеси. неподвижная фаза оформляется в виде колон-

ки или тонкого слоя. **Подвижная фаза** – поток жидкости, флюида или газа, перемещающий компоненты разделяемой смеси вдоль неподвижной фазы. Разделение веществ происходит за счет разницы в межмолекулярном взаимодействии вещества с неподвижной фазой.

По природе взаимодействия разделяемых веществ с неподвижной фазой различают адсорбционную, распределительную и ионообменную хроматографию. **Адсорбционная хроматография** основана на молекулярной адсорбции. В основе **распределительной хроматографии** лежит различие в коэффициентах распределения разделяемых веществ между двумя жидкими фазами.

Ионообменная хроматография основана на обратимом обмене содержащихся в растворе ионов электролита на подвижные ионы, входящие в состав ионообменного вещества (*ионита*).

Иониты – это материалы, способные к обмену ионами. Они имеют структуру в виде каркаса. Каркас имеет положительный или отрицательный заряд, который скомпенсирован противоположным зарядом подвижных ионов – противоионов, находящихся в адсорбционной и диффузионной частях электрического слоя. Каркас выступает в роли полииона и обуславливает нерастворимость ионита в растворителях, противоионы могут заменяться на другие ионы того же знака.

По происхождению иониты делятся на природные и синтетические. По химической природе иониты делятся на неорганические и органические.

К природным неорганическим ионитам относятся кристаллические силикаты типа цеолитов. Их каркас представляет собой сетчатую структуру алюмосиликата, в порах которой располагаются катионы щелочных или щелочноземельных металлов. К природным органическим ионитам можно отнести гуминовые кисло-

ты – высокомолекулярные соединения с различными функциональными группами.

Наибольшее распространение получили ионообменные смолы – твердые высокомолекулярные органические соединения, нерастворимые в воде и содержащие различные функциональные группы кислотного или основного характера, способные к ионизации и обмену ионов.

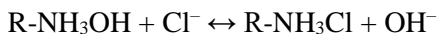
По знаку заряда обменивающихся ионов иониты делятся на три группы – катиониты, аниониты и амфотерные иониты (амфолиты).

Катиониты – это иониты, способные к обмену катионами. В состав катионитов входят такие ионогенные группы, как сульфогруппа ($-\text{SO}_3\text{H}$), карбоксильная ($-\text{COOH}$) и фенильная ($-\text{OH}$) группы, содержащие подвижные ионы водорода, склонные к ионному обмену с катионами электролитов в растворе. В этом случае катионит находится в так называемой Н-форме. Если подвижные ионы водорода заместить на катионы какого-либо металла М, то катионит переходит в М-форму (например, при замещении на ионы натрия в Na-форму, на ионы кальция – в Ca-форму и т.д.). Уравнения реакций ионного обмена для катионитов можно записать в следующем виде:



Аниониты – это иониты, способные к обмену анионами. В состав анионитов, чаще всего, входят первичные, вторичные, третичные и четвертичные аминогруппы, которые гидролизуются в водной среде образуют ионогенные группы, содержащие подвижные гидроксильные ионы, склонные к ионному обмену с анионами электролитов в растворе – $-\text{NH}_3\text{OH}$, $-\text{NRH}_2\text{OH}$, $-\text{NR}_2\text{HOH}$ и $-\text{NR}_3\text{OH}$. В этом случае анионит находится в так называемой ОН-форме. Если подвижные ионы гидроксила заместить на какой-либо

анион А, то анионит переходит в А-форму (например, при замещении на хлорид-ионы в Cl-форму, на сульфат-ионы в – SO₄-форму и т.д.). Уравнения реакций ионного обмена для анионитов можно записать в следующем виде:



Амфотерные иониты – это иониты, которые в зависимости от условий могут обменивать как катионы, так и анионы.

Одной из важнейших характеристик ионитов является их *обменная ёмкость*, которая показывает способность ионита поглощать определённое количество ионов из раствора. Обменная ёмкость выражается количеством ммоль эквивалентов поглощенных ионов на 1 г сухого или 1 см³ набухшего ионита (ммоль экв/г, ммоль экв/см³). Различают *статическую обменную ёмкость* (СОЕ), определяемую путём выдерживания ионита в растворе обмениваемого иона до полного обмена всех ионогенных групп, и *динамическую обменную ёмкость* (ДОЕ), определяемую при пропускании раствора с обмениваемым ионом через колонку с ионитом.

СОЕ характеризует общее количество ионогенных групп, приходящихся на единицу массы сухого ионита или на единицу объема набухшего ионита. ДОЕ относится только к той части ионогенных групп, которые участвуют в ионном обмене при данных условиях. Таким образом, ДОЕ зависит от скорости движения потока, размеров колонки и других факторов.

Ёмкость ионитов в динамических условиях определяют по выходным кривым, построенным в координатах «Концентрация обмениваемого иона на выходе из колонки – объем элюата» (рис. 19). По ним находят полную динамическую обменную ёмкость (ПДОЕ) и динамическую обменную ёмкость до проскока (ДОЕ). Проскоком называют момент появления обмениваемого

иона в количестве, составляющем 10% от исходной концентрации. ДОЕ соответствует площадь фигуры АБВГ, ПДОЕ – АБВД (рис. 19).

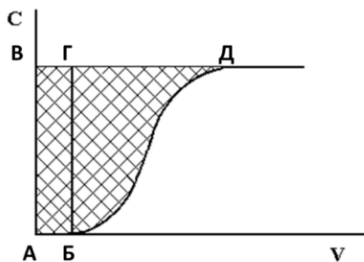


Рис. 19. Вид типичной выходной кривой для определения ДОЕ и ПДОЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Определение статической обменной емкости ионита

1.1 В коническую колбу объемом 250 мл перенесите примерно 10 мл набухшего ионита. Запишите точный объем ионита.

1.2 Добавьте 100 мл 1 М раствора NaCl и оставьте на 60 минут, периодически помешивая.

1.3 Отфильтруйте ионит от раствора.

1.4 Отберите аликвоту полученного фильтрата объемом 10 мл и определите концентрацию ионов H^+ или OH^- титриметрическим методом.

1.5 Рассчитайте СОЕ (в ммоль/см³) с учетом того, что число поглощенных ионов Na^+ или Cl^- равно числу выделившихся ионов H^+ или OH^- соответственно. При расчете приведите все необходимые формулы.

Опыт 2. Определение динамической обменной емкости ионита

2.1 Суспензию ионита объемом около 30 мл поместите в мерный цилиндр объемом 50 мл. Отметьте точный объем ионита.

2.2 Бюретку с краном закрепите в штативе, в нижнюю часть бюретки поместите кусочек марли, а затем заполните суспензией ионита. После этого откройте кран и слейте лишнюю воду с таким расчетом, чтобы мениск воды оказался на верхнем уровне слоя ионита.

2.3 Под бюретку подставьте мерный цилиндр. В бюретку налейте 1 М раствор хлорида натрия, откройте кран и медленно, по каплям пропускайте жидкость. Засеките время. Когда в мерном цилиндре наберется 10 мл, всю жидкость быстро перелейте в коническую колбу для титрования. В это время пропускание раствора хлорида натрия необходимо продолжать. Рассчитайте скорость пропускания раствора через ионит. При дальнейшей работе скорость пропускания и, соответственно, время, за которое набирается объем 10 мл, должны быть одинаковыми.

При пропускании раствора хлорида натрия необходимо следить, чтобы слой ионита не осушался.

Таблица 7. Результаты оценки ДОЕ и ПДОЕ катионита

$V(\text{NaCl})$, мл	Результат титрования $V(\text{NaOH})$, мл	$C_M(\text{H}^+)$, моль/л	$C_M(\text{Na}^+)$, моль/л		n (Na^+), моль
			поглощен.	на выходе из колон- ки	
10					
20					
30					
...					

2.4 В каждой порции прошедшего через ионит раствора определите концентрацию H^+ или OH^- (в зависимости от типа ионита) титриметрическим методом.

Таблица 8. Результаты оценки ДОО и ПДОО анионита

V (NaCl), мл	Результат титрования V (HCl), мл	C_M (OH^-), моль/л	$C_M (\text{Cl}^-)$, моль/л		n (Cl^-), моль
			поглощен.	на выходе из колон- ки	
10					
20					
30					
...					

2.5 Пропускание раствора продолжайте до тех пор, пока ионит полностью не насытится (т.е. Na^+ или Cl^- полностью заместят H^+ или OH^- соответственно, среда раствора на выходе из колонки станет практически нейтральной, окраска индикатора будет изменять от одной капли титранта).

2.6 На основании полученных данных постройте выходную кривую в координатах $C (\text{Na}^+) = f (V(\text{NaCl}))$ для катионита или $C (\text{Cl}^-) = f (V(\text{NaCl}))$ для анионита.

2.7 По результатам эксперимента определите полную динамическую обменную емкость (ПДОО) и динамическую обменную емкость до проскока (ДОО) в ммоль/см³ (графическим и расчетным методом). Отметьте условия проведения эксперимента (скорость потока, диаметр и высоту колонки).

Опыт 3. Регенерация ионита

3.1 Добавьте в бюретку ионит, использованный в опыте 1.

3.2 Для проведения регенерации через слой ионита необходимо пропустить регенерирующий раствор. Используя данные, по-

лученные в п. 1 и п. 2, оцените приблизительный объем реагента, необходимый для проведения регенерации.

Для перевода катионита в Н-форму через него необходимо пропускать 1 М раствор соляной кислоты до тех пор, пока среда раствора на выходе из колонки не станет сильноокислой (универсальная индикаторная бумага окрасится в ярко-красный цвет).

Для перевода анионита в ОН-форму через него необходимо пропускать 1 М раствор гидроксида натрия до тех пор, пока среда раствора на выходе из колонки не станет сильнощелочной (универсальная индикаторная бумага окрасится в темно-синий цвет).

3.3 После проведения регенерации ионит необходимо промыть дистиллированной водой до полного удаления кислоты или щелочи (универсальная индикаторная бумага должна иметь светло-оранжевый или зеленоватый цвет).

3.4 После промывки ионит из бюретки необходимо перенести в химический стакан и залить дистиллированной водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая и коллоидная химия / А.П. Беляев, В.И. Кучук; под ред. А.П. Беляева. – Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 752 с. [https:// www/studentlibrary.ru/ book/ ISBN9785970427668.html](https://www/studentlibrary.ru/book/ISBN9785970427668.html).

2. Коллоидная химия: учебник для бакалавров / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – 7-е изд., испр. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2014. – 444 с.

3. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия: учебник для вузов / В.Ю. Конюхов [и др.]; под ред. В.Ю. Конюхова, К.И. Попова. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2020. – 259 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-5-534-06719-4. – Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/454193>.

4. Физическая и коллоидная химия: учебник для медицинских вузов (с задачами и решениями) / Н.Н. Мушкамбаров. – 5-е изд., стер. – Москва: ФЛИНТА, 2020. – 455 с. – ISBN 978-5-9765-2295-4. – Текст: электронный. – URL: <https://znanium.com/catalog/product/1143266>.

Учебное издание

*Муханова Ирина Михайловна,
Новикова Екатерина Анатольевна,
Минахметов Радик Ахсянович*

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Практикум

Редактор И. П. Ведмидская
Компьютерная верстка И. П. Ведмидской

Подписано в печать 10.06.2022. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 6,0.

Тираж 120 экз (1-й з-д 1-25). Заказ . Арт. – 4(Р1Пр)/2022.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК