

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»

Естественнонаучный институт
Кафедра «Химии»

Утверждено на заседании кафедры Химия
«30» января 2023 г., протокол № 6

Заведующий кафедрой



В.А. Алферов

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ
по дисциплине (модулю)

«Сорбционные процессы »

основной профессиональной образовательной программы
высшего образования – программы магистратуры

по направлению подготовки
18.04.01 Химическая технология

с направленностью (профилем)
Технология органического синтеза

Форма обучения: очная

Идентификационный номер образовательной программы: 180401-01-23

Тула 2023 год

Разработчик методических указаний

Дмитриева Е.Д. профессор, д.х.н., доцент
(ФИО, должность, ученая степень, ученое звание)



(подпись)

Оглавление

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1	4
Определение сорбционной способности анионных поверхностно активных веществ на границе жидкость-газ.	4
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2	7
Адсорбция и химия поверхностных явлений органических веществ	7
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3	9
Адсорбция и химия поверхностных явлений катионов металлов	9
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	11

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Определение сорбционной способности анионных поверхностно активных веществ на границе жидкость-газ

1. Цель работы: определить поверхностное натяжение различных жидкостей в зависимости от концентрации. Графически определить адсорбцию жидкостей при заданных концентрациях. Построить изотермы поверхностного натяжения и адсорбции.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Вещества, характеризующиеся сильным взаимодействием с молекулами растворителя и большим поверхностным натяжением, в основном остаются в объеме, и поверхностный слой обеднен этими веществами. Их присутствие в поверхностном слое приводит к возрастанию поверхностного натяжения, однако это возрастание незначительно из-за малой концентрации веществ в поверхностном слое. В таком случае говорят об отрицательной адсорбции, а вещества называются поверхностно-инактивными.

Вещества, характеризующиеся слабым взаимодействием с молекулами растворителя и малым поверхностным натяжением, концентрируются у границы раздела фаз, то есть адсорбируются. При этом уменьшается поверхностное натяжение раствора. Такие вещества называются поверхностно-активными.

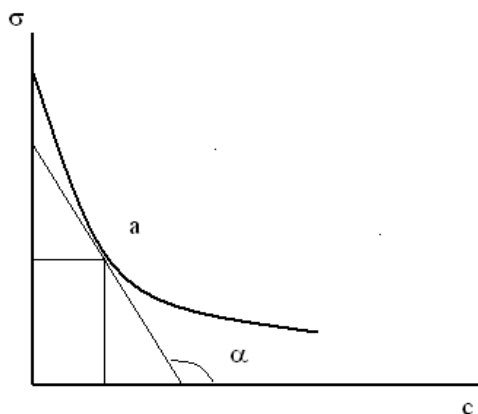
Связь между избыточным количеством вещества, приходящимся на единицу поверхности, - адсорбцией Γ_i (моль/см²) - и способностью вещества снижать поверхностное натяжение σ разбавленных растворов описывается уравнением Гиббса:

$$\Gamma_i = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (1),$$

где c – концентрация, моль/л, R – универсальная газовая постоянная, $8,31 \cdot 10^7$ эрг/(моль·К), $d\sigma/dc$ – поверхностная активность.

Определив экспериментально зависимость поверхностного натяжения от концентрации – изотерму поверхностного натяжения, и пользуясь уравнением Гиббса, можно найти значения адсорбции при различных концентрациях и определить характеристики поверхностного слоя: максимальное значение адсорбции, площадь, занимаемую молекулой в предельно насыщенном слое, толщину адсорбционного слоя, а также получить изотерму адсорбции мономолекулярного слоя.

Построение изотермы адсорбции и определение характеристик поверхностного слоя.



Изотерма поверхностного натяжения.

Если в какой-либо точке кривой, например, в точке a , провести касательную к кривой, то тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс $\operatorname{tg} \alpha$ равен первой производной в этой точке ($d\sigma/dc$)

Подставляя значение тангенса угла наклона в уравнение (1), найдем значение Γ .

Определив аналогичным образом адсорбцию для ряда точек на изотерме поверхностного натяжения, можно построить изотерму адсорбции.

По изотерме адсорбции, пользуясь уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma_l = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1+bc} \quad (2)$$

можно вычислить предельное значение адсорбции Γ_{∞} , соответствующее образованию мономолекулярного слоя. Уравнение Ленгмюра можно преобразовать в уравнение прямой:

$$\frac{1}{\Gamma_l} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot b \cdot c} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \quad (3)$$

$1/\Gamma_{\infty} \cdot b \cdot \operatorname{tg} \alpha$, где α - угол наклона прямой к оси абсцисс, $1/\Gamma_{\infty}$ - отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат.

По значению Γ_{∞} можно найти площадь молекулы, занимаемую ею в адсорбционном слое, и толщину поверхностного слоя.

Площадь молекулы: $S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}$

Толщина слоя: $\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}$,

Где M – масса моля вещества,

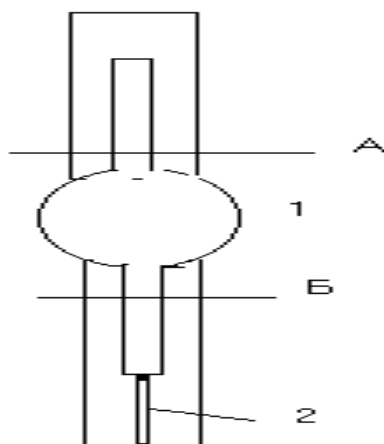
ρ - плотность адсорбента.

В большинстве случаев характерна вертикальная ориентация ПАВ на границе раздела фаз, тогда толщина слоя совпадает с длиной адсорбированной молекулы.

3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Сталагмометр.
2. Штатив с лапкой.
3. 6 стаканов на 100 мл.
4. Раствор додецилсульфата натрия, концентрация 50 мг/л

ОПИСАНИЕ ПРИБОРА



Сталагмометр. 1 – расширение. 2 – отверстие капилляра, А, Б – метки.

Сталагмометр состоит из трубки, имеющей расширение 1, выше и ниже расширения находятся начальная и конечная метки. Через капиллярное отверстие 2 в широкой отшлифованной поверхности жидкость вытекает в виде капель.

4. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

1. Приготовить 5 растворов додецилсульфата натрия (ДДС) с различной концентрацией (концентрация – по указанию преподавателя).

2. Сталагмометр укрепить в штативе в вертикальном положении и засосать жидкость так, чтобы она стояла выше верхней метки (при этом в трубке не должно быть пузырьков воздуха), затем дать жидкости вытекать из капилляра. Когда уровень жидкости совпадет с верхней меткой начать счет капель, прекратить счет тогда, когда жидкость дойдет до нижней метки. Опыт повторить несколько раз и взять среднюю величину из наблюдаемых отсчетов.

5. ПРОГРАММА РАБОТЫ

Определить число капель воды, образующихся при истечении из объема V , а затем число капель исследуемых растворов из этого же объема. Поверхностное натяжение вычислить по формуле:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot \rho \cdot n_0}{\rho_0 n},$$

где σ – поверхностное натяжение исследуемой жидкости, Дж/м², σ_0 – поверхностное натяжение для воды (из таблицы), Дж/м², ρ – плотность исследуемой жидкости, г/см³, ρ_0 – плотность воды, г/см³, n – число капель исследуемой жидкости, n_0 – число капель воды.

Построить график в координатах $\sigma = f(c)$.

Провести касательные к кривой в точках указанных концентраций.

Определить тангенсы угла наклона касательных к оси абсцисс ($d\sigma/dc$).

Вычислить значения изотермы адсорбции по уравнению адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)$$

По результатам эксперимента и расчетов заполнить таблицу.

Таблица экспериментально- расчетных данных

вещество	Кол/во капель	Поверхностное натяжение, $\sigma \cdot 10^3$, н/м	Тангенс угла наклона, $d\sigma/dc$	Адсорбция, $\Gamma \cdot 10^9$, кмоль/м ²
Вода				
ДДС, c_1				
ДДС, c_2				
ДДС, c_3				
ДДС, c_4				
ДДС, c_5				

Построить изотерму адсорбции.

Вычислить значение c/Γ и построить изотерму $c/\Gamma = f(c)$.

По графику найти константы адсорбции Γ_∞ и b в уравнении Ленгмюра. ($1/\Gamma_\infty$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат $\tan \alpha$, $1/(\Gamma_\infty b)$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат).

Определить площадь молекулы по формуле:

$$S_{\text{мол}} = 1/(\Gamma_{\infty} \cdot N_A)$$

Сделать вывод по работе.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Адсорбция. Основные понятия.
2. Классификация процессов адсорбции.
3. Фундаментальные уравнения адсорбции Гиббса.
4. Уравнение адсорбции Гиббса, применяемое для обработки экспериментальных данных.
5. Изотерма адсорбции Генри.
6. Изотерма адсорбции Фрейндлиха.
7. Изотерма адсорбции Ленгмюра.
8. Поверхностно активные вещества, классификация.
9. Критическая концентрация мицеллообразования.
10. Адсорбция ПАВ.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Адсорбция и химия поверхностных явлений органических веществ

1. **Цель работы:** Количественное изучение адсорбции пищевых красителей на активированном угле.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Изучение адсорбции пищевого красителя на твердом адсорбенте основано на определении концентрации красителя в растворе до и после контакта с адсорбентом. За уменьшением содержания красителя в растворе в результате адсорбции можно следить методом спектрофотометрии, определяя оптическую плотность растворов. По значению оптической плотности раствора после адсорбции можно установить концентрацию в нем красителя. Для этого определяют оптическую плотность серии растворов различной концентрации. По полученным экспериментальным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации, пользуясь которым, находят концентрацию красителя в растворе после адсорбции. Поскольку свет, проходящий через раствор, не является монохроматическим, необходимо предварительно определить ту спектральную область, в которой расположен максимум поглощения.

Значение адсорбции a находят по разности концентраций адсорбтива в растворе до и после адсорбции:

$$a = \frac{n}{m} = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \cdot 1000, \frac{\text{мг}}{\text{г}} \quad (1)$$

где a – удельная адсорбция – величина, показывающая массу красителя в мг, адсорбированного одним граммом адсорбента; C – массовая концентрация красителя до адсорбции, г/дм³; C_0 – равновесная (установившаяся после адсорбции) концентрация красителя, г/дм³; V – объем раствора, из которого идет адсорбция, дм³; m – масса адсорбента, г.

Определив адсорбцию из серии растворов, можно построить график изотермы адсорбции в координатах « $\lg a - \lg c$ », а также графически определить постоянные величины уравнения Фрейндлиха.

3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ

Аналитические и технические весы; фотометр фотоэлектрический КФК-3; 10 конических колб на 100 см³; 5 мерных колб на 50 см³; градуированные пипетки на 2, 5, 10 см³; пищевой краситель (по указанию преподавателя): красный (Е122), зеленый (Е142), синий (Е132), желтый (Е102), розовый (Е124); активированный уголь; фильтровальная бумага.

4. ПРОГРАММА РАБОТЫ

1. Приготовление исходных растворов красителя. На весах берут точную навеску пищевого красителя $m = 0,1$ г, вносят в мерную колбу на 100 см³, доводят объем колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Разбавлением данного раствора красителя, массовая концентрация которого 1 г/дм³, готовят растворы красителя различной концентрации. Для этого в 5 мерных колб на 50 см³ вливают указанные в таблице количества раствора красителя $C=1$ г/дм³, доводят объем колб до метки дистиллированной водой и перемешивают.

2. Изучение зависимости оптической плотности растворов от концентрации. Для приготовленного раствора №3 измеряют оптическую плотность относительно воды в интервале значений длины волны $\lambda=300-800$ нм. Измерения проводят через 30–40 нм, а найдя границы максимума, измеряют повторно оптическую плотность в этой области через 5 нм. По полученным данным определяют длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение света λ_{\max} . Измеряют на спектрофотометре оптическую плотность оставшихся четырех растворов красителя при λ_{\max} , значения заносят в табл. 1.

3. Изучение адсорбции красителя на угле. В 5 конических колб на 100 см³ вносят навески активированного угля (по 1 г), взятые на технических весах. Каждый из приготовленных растворов красителя (50 см³) переносят в одну из конических колб с навеской угля и оставляют на 30 мин, взбалтывая содержимое колб через каждые 5 мин.

По истечении 30 мин адсорбции растворы фильтруют. Определяют концентрацию красителей после адсорбции, измеряя оптическую плотность фильтратов при λ_{\max} .

Таблица 1

Исходные данные и результаты эксперимента

№ раствора	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора красителя $C=1$ г/дм ³ $V_{\text{исх}}$, см ³					
Массовая концентрация приготовленных растворов красителей, C_0 , г/дм ³					
Оптическая плотность растворов при λ_{\max} до адсорбции, D_0					
Оптическая плотность растворов при λ_{\max} после адсорбции, D					
Массовая концентрация растворов красителей после адсорбции, C , г/дм ³					
$(C_0 - C)$					
Адсорбция a , мг/г					
$\lg a$					
$\lg c$					

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Рассчитывают массовую концентрацию приготовленных растворов красителей в г/дм³.

2. Строят градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации раствора, откладывая по горизонтальной оси концентрацию приготовленных растворов красителей (C_0), а по вертикальной – оптическую плотность растворов при λ_{\max} до адсорбции (D_0).

3. По градуировочному графику, при найденных значениях оптической плотности растворов при $\lambda_{\text{мах}}$ после адсорбции (D), находят массовую концентрацию растворов красителя после адсорбции (C).

4. Используя значения концентрации красителя в растворе до и после адсорбции, рассчитывают значение адсорбции (в г/г) по формуле (1) для всех пяти растворов. Результаты расчета заносят в таблицу 1.

5. Рассчитывают значения $\lg a$ и $\lg c$. По полученным данным строят изотермы адсорбции в координатах « $a - c$ » и « $\lg a - \lg c$ ».

6. Пользуясь изотермой, построенной в координатах « $\lg a - \lg c$ », определяют графически константы уравнения Фрейндлиха.

7. Используя найденные константы β и $1/n$, по уравнению Фрейндлиха для каждой равновесной концентрации (c) рассчитывают величину адсорбции (a).

8. На графике, наряду с опытной изотермой адсорбции, строят для сравнения изотерму адсорбции теоретическую. Указывают приближенно границы применимости уравнения Фрейндлиха.

9. На основании полученных данных следует сделать вывод о зависимости величины адсорбции от концентрации и от природы адсорбтива.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Адсорбция. Основные понятия.
2. Классификация процессов адсорбции.
3. Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса.
4. Уравнение адсорбции Гиббса, применяемое для обработки экспериментальных данных.
5. Изотерма адсорбции Генри.
6. Изотерма адсорбции Фрейндлиха.
7. Изотерма адсорбции Ленгмюра.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

Адсорбция и химия поверхностных явлений катионов металлов

1. **Цель работы:** Изучить ионообменную адсорбцию катионов металлов.

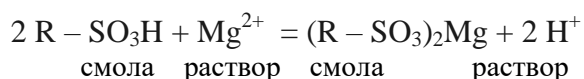
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Ионообменные смолы (или иониты) разделяют на две группы:

1. катиониты – обладающие свойством обменивать свои катионы на катионы солей в растворе;

2. аниониты – обменивающие собственные анионы на анионы солей, присутствующие в растворе.

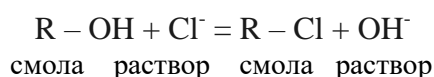
Катиониты содержащие в своем составе активные кислотные группы типа $R - SO_3H$, $R - COOH$. Атом водорода в них способен к обмену на другие катионы, например:



где R – сложный органический анион смолы

Чем выше положительный заряд катиона, тем лучше он сорбируется катионитом.

Аниониты имеют в своем составе активные группы: $R - OH$, $R - NH^+OH$, в которых OH^- группа может обмениваться на анионы из раствора, например:



Ионообменные смолы используют для избирательного поглощения ионов из раствора. Обычно через колонку с катионом в H^+ форме (т.е.содержащем ионы водорода) пропускают раствор солей. При этом все катионы сорбируются катионитом, а взамен них в раствор переходит эквивалентное количество H^+ . Для регенерации использованного катионита через него потом пропускают раствор соляной кислоты концентрацией 2 моль/л. При этом сорбированные катионы металлов вытесняются ионами водорода, и H^+ форма катионита восстанавливается.

Ионообменные смолы могут использоваться для обессоливания воды. Если раствор соли, например, $NaCl$, $MgSO_4$, $CaSO_4$ (обычные компоненты водопроводной воды), пропустить последовательно через колонку с катионитом в H^+ форме и затем через колонку с анионитом в OH^- форме, то катионы Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} заменяются в растворе на H^+ ионы, а анионы Cl^- , SO_4^{2-} , заменяются на OH^- .

В результате получается дистиллированная вода:



Обширное применение находят иониты в хроматографическом разделении ионов. Сущность ионообменной хроматографии такова: в колонку на поверхность катиона вносят небольшой объем разделяемой смеси катионов. Колонку промывают каким-либо растворителем, при этом катионов передвигается в колонке. Скорость передвижения катионов обратно пропорциональна их сорбируемости катионитом. Первыми из колонки выходят слабо сорбирующиеся катионы – однозарядные K^+ , Na^+ , затем двухзарядные: Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и трехзарядные: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} . Можно собрать отдельные фракции элюата и проанализировать количества каждого компонента.

3. ОБЪЕКТЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ

Катионит в H^+ форме (КУ-2); мерные пробирки на 5 мл, 5% растворы $Cr_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$, $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $CoCl_2$, $KMnO_4$, 1М раствор HCl , дистиллированная вода, универсальный индикатор.

4. ПРОГРАММА РАБОТЫ

Работа состоит в поглощении катионитом ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} из растворов солей $CuSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$ и десорбции ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} раствором HCl . В ходе выполнения работы не следует допускать попадания пузырьков воздуха в слой гранул катионита. Для этого мениск жидкости в колонке следует держать всегда выше слоя катионита.

1. Промывают катионит 50–100 мл дистиллированной воды до нейтральной реакции вытекающего раствора по индикаторной бумаге. Скорость истечения раствора должна быть 3 капли в секунду.
2. 5 мл раствора соли пропускают через колонку. Наблюдают поглощение окрашенных катионов металлов зернами катионита. Элюат собирают и определяют реакцию среды индикаторной бумагой.
3. Десорбируют ионы металла, пропуская через колонку раствор HCl концентрацией 1моль/л. Собирают элюат, пока не прекратится окрашивание вытекающего раствора (расход раствора HCl 50–100 мл).
4. Повторяют пункты 1–3, используя раствор $KMnO_4$. Отмечают отличие в окраске катионита и элюата от предыдущих опытов.
5. Регенерируют катионит, пропуская через него последовательно 40 мл соляной кислоты и 50 мл воды до нейтральной реакции элюата.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Описывают наблюдения, сделанные в ходе выполнения пунктов 2–5.

Объясняют, почему элюат, полученный в п. 2, имеет кислую реакцию среды.

На основании наблюдений в п. 5 делают вывод о том какие ионы (катион или анион) придаёт окраску данной соли.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что понимают под адсорбцией, механизм этого явления?
2. Что такое ионообменная адсорбция?
3. От каких факторов зависит максимальная величина адсорбционной способности?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын, В. Н. Химия и технология ароматических соединений : учеб. пособие для вузов по специальности "Хим. технология орган. веществ" / М-во образования и науки Рос. Федерации, Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева .- М.: ДеЛи плюс, 2014 .- 390 с.
2. Кондауров, Б.П. Общая химическая технология : учебное пособие для вузов / Б.П.Кондауров, В.И.Александров, А.В.Артемюков .— М. : Академия, 2005 .— 336с.
3. Закгейм, А. Ю. Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов : учебное пособие / А. Ю. Закгейм. — Москва : Логос, 2012. — 304 с. — ISBN 978-5-98704-497-1. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/9103.html>.
4. Основы физической химии: учеб. пособие для студ. Высш. учеб. заведений в 2 ч. Ч. 1: Теория / В.В. Еремин [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. - М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. - 320 с.
5. Григорьева, Л. С. Физическая химия : учебное пособие / Л. С. Григорьева, О. Н. Трифонова. — Москва : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2014. — 149 с. — ISBN 978-5-7364-0911-5. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/26215.html>.

