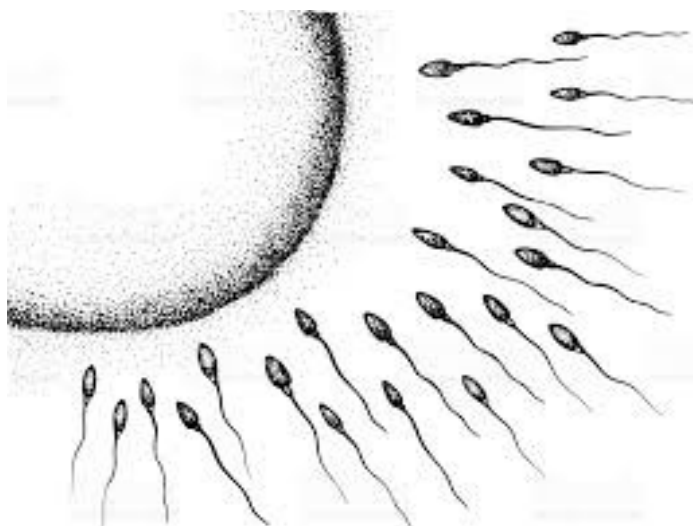


**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО – СТРОИТЕЛЬНЫЙ**  
**УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра химии и инженерной экологии в строительстве (ХИЭС)

**Расчёт удельной адсорбции  
на границе раздела жидкость-газ  
(решение задачи)**

Методические указания  
к расчётной работе по коллоидной химии  
и информационным технологиям инженерной защиты окружающей среды  
для студентов направления подготовки Техносферная безопасность.  
Профиль: "Инженерная защита окружающей среды"



Казань  
2017

УДК 541.13

ББК 22.0

Г 86

Г 86 Расчёт удельной адсорбции на границе раздела жидкость-газ (решение задачи): Методические указания к расчётной работе по дисциплинам «Коллоидная химия» и «Информационные технологии защиты окружающей среды» для студентов направления подготовки Техносферная безопасность. Профиль: "Инженерная защита окружающей среды" / Сост. Н.С.Громаков. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2017 – 29 с.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Казанского государственного архитектурно-строительного университета.

Методические указания составлены в соответствии с программами курса коллоидной химии, а также курса инновационных технологий инженерной защиты окружающей среды в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 20.03.01. «Техносферная безопасность» (уровень бакалавриата).

В методических указаниях даются наставления по решению задачи по коллоидной химии с применением средств информационных технологий.

Ил. 3, приложение 1.

Рецензент:

дхн, профессор кафедры ТСМИК КГАСУ Абдрахманова Л. А.

УДК 541.13

ББК 22.0

© Казанский государственный архитектурно-строительный университет, 2017.

© Громаков Н.С., 2017

## РУКОВОДСТВО ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ПО ИТ

Настоящее руководство содержит краткие методические указания и задания для самостоятельной работы студентов при выполнении расчётно-графической работы (РГР) совместно по дисциплинам «Коллоидная химия» и «Информационные технологии инженерной защиты окружающей среды». Работа посвящена расчёту удельной адсорбции различных поверхностно-активных веществ на границе раздела жидкость-газ (раствор-воздух).

В многокомпонентных гетерогенных системах у поверхности раздела фаз с участием жидкости и газа имеет место самопроизвольное изменение их состава по сравнению с составом этой же жидкой фазы в её объёме.

В общем случае явления, связанные с перераспределением веществ между различными частями гетерогенной системы, называют *сорбцией*. Поверхностное явление, сопровождающееся изменением концентрации вещества у поверхности раздела фаз по сравнению с объёмной фазой – это *адсорбция*. Адсорбционные явления многообразны, так как многообразны возможные сочетания агрегатного состояния и состава пограничных фаз. При этом *адсорбентом* принято считать тот компонент гетерогенной системы, который определяет форму поверхности раздела граничащих фаз. *Адсорбция* с термодинамической точки зрения является самопроизвольным процессом. Причиной адсорбции является стремление к минимуму поверхностной энергии или свободной энергии всей системы, которое сопровождается в зависимости от условий либо понижением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ) либо энергии Гельмгольца ( $\Delta F < 0$ ). При этом происходит не выравнивание концентрации сорбируемых веществ по всему объёму системы, а выравнивание химических потенциалов этих веществ в объёме и межфазном (поверхностном) слое, что, напротив, приводит к увеличению разности концентраций между раствором (или газовой фазой) и его поверхностью.

Многие закономерности адсорбции справедливы для любых составов и любой природы поверхности раздела фаз (это должно облегчить усвоение учебного материала), но при рассмотрении разных пограничных ситуаций имеет место специфика, достаточно полный учёт и отражение которой является до настоящего времени нерешённой задачей. В силу этого единой теории сорбционных процессов не выработано. Помимо чисто научного интереса адсорбция находит широкое практическое применение в самых различных областях, например, при очистке, осушке, разделении газов и жидкостей, в том числе при решении различных экологических проблем.

Многочисленные исследования, проведённые в конце XIX - начале XX века ещё до создания первой научной теории адсорбции, позволили установить некоторые экспериментальные зависимости. Например, было установлено, что разные химические вещества (и растворимые, и нерастворимые) в зависимости от их природы могут менять поверхностное натяжение раствора

по-разному (рис. 1). В зависимости от их способности изменять поверхностное натяжение растворов  $\sigma$  все вещества делят на:

- поверхностно-активные (ПАВ), снижающие  $\sigma$ ;
- поверхностно-инактивные (ПИАВ), увеличивающие  $\sigma$ ;
- поверхностно-инертные (ПИВ), не изменяющие  $\sigma$ .

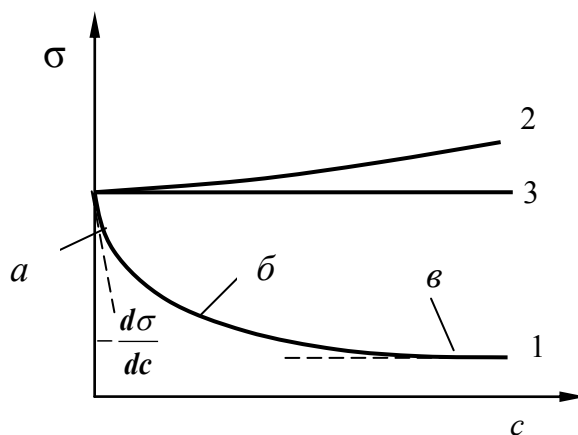


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения растворов  $\sigma$  от концентрации  $c$ :  
 1 – раствор ПАВ; 2 – раствор ПИАВ; 3 – раствор ПИВ.  
 а – область соответствия закону Генри; б – область соответствия уравнению Шишковского; в – область насыщения, создания сплошного мономолекулярного слоя ПАВ.

Величину  $g = -d\sigma/dc$  (1) называют поверхностной активностью вещества. Поверхностную активность ПАВ при некоторой концентрации  $c_i$  определяют графически, проводя касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке при той или иной концентрации (например, при  $c = c_i$ ); при этом поверхностная активность численно равна тангенсу угла наклона касательной к оси концентраций:  $g = -\frac{d\sigma}{dc} = tg\alpha$ . Нагляднее это показано на рис.5.

Наибольшей поверхностной активностью обладают, как показали в 1916-17 И. Ленгмюр и У. Харкинс, вещества, молекулы которых дифильны, т. е. состоят из полярных и неполярных частей. Такие вещества стали называть *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Наличие в их молекулах полярных групп ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COONa}$ ,  $-\text{NH}_3\text{X}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$  и т. д.), обеспечивает сродство к воде (т. е. более или менее приемлемую растворимость), а неполярного радикала (алифатического, ароматического и др.), обеспечивает меньшую, чем у воды, полярность вещества, и следовательно, меньшую величину поверхностного натяжения границы этого вещества с газовой средой, что необходимо для того, чтобы адсорбция этого вещества на границе раствор—газ привела к снижению натяжения раствора по сравнению с натяжением растворителя. Дифильные молекулы принято изображать символом  $\sim\sim\sim\sim\text{O}$ , где кружочек обозначает полярную или ионогенную группу («головку»), а  $\sim\sim\sim\sim$  – неполярный углеводородный радикал («хвост»). В ряде

случаев неполярный радикал может изображаться также и в виде прямой или волнистой черты.

При любом изменении поверхностного натяжения происходит перераспределение концентрации ПАВ между объёмом и поверхностью раствора. Этим удовлетворяется стремление системы к снижению поверхностной энергии. Например, при уменьшении поверхностного натяжения снижение поверхностной энергии происходит в результате *адсорбции* молекул ПАВ на поверхности раздела жидкость – пар, при этом концентрация поверхностно-активного вещества в поверхностном слое раствора оказывается больше, чем в глубине раствора, и наоборот (рис.2). Установлено, что поверхностная активность ПАВ зависит от их природы и концентрации, природы растворителя и температуры.

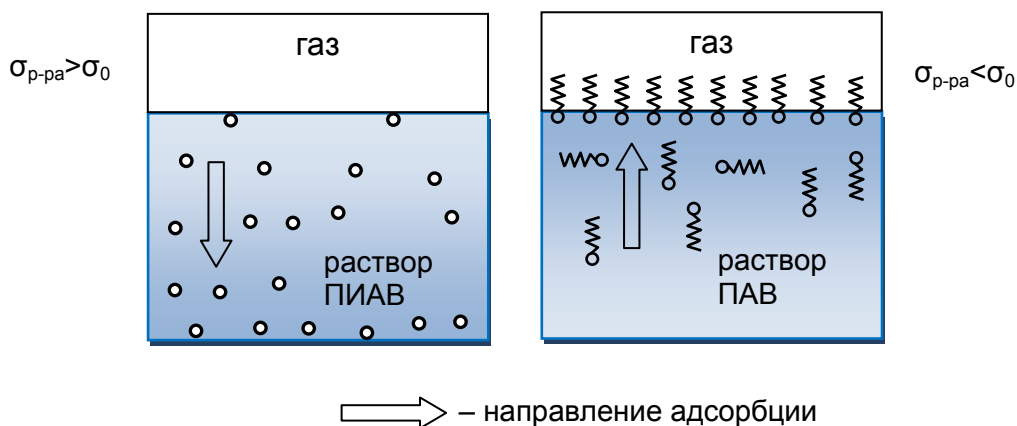


Рис. 2. Изменение концентрации растворённого вещества у поверхности раздела: раствор – газ.

Одной из первых попыток количественного описания изотермы поверхностного натяжения или адсорбции можно считать *закон Генри*. Этот закон был установлен в 1807 г. У.Генри, в соответствии с ним: «Растворимость газа прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором». Закон справедлив только для сильно разбавленных растворов и при условии, что газовая смесь над жидкостью является идеальной.

При малых концентрациях ПАВ, как видно из кривой 1 на рис. 1, поверхностное натяжение растворов  $\sigma$  уменьшается прямо пропорционально концентрации  $c$ , подчиняясь закону Генри лишь в очень узкой области концентраций (см. участок *a*):

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = k \cdot c \quad (2)$$

где  $\Delta\sigma$  – уменьшение поверхностного натяжения;  
 $\sigma_0$  – поверхностное натяжение чистого растворителя;  
 $k$  – константа.

При средних концентрациях ПАВ наблюдается криволинейный участок изотермы (рис. 1, участок *б*). Зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от концентрации на этом участке кривой уже не подчиняется закону Генри. Для её описания Б.А.Шишковским в 1908 г. было

получено эмпирическое уравнение, получившее его имя (*уравнение Шишковского*):

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \cdot \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right) \quad (3)$$

где  $B$  – константа для всего данного гомологического ряда,  
 $1/A$  – удельная капиллярная постоянная характеризующая природу ПАВ

Уравнение Шишковского справедливо только для ПАВ с небольшой молекулярной массой (с числом атомов углерода не более шести  $C_6$ ) и обладающих высокой поверхностной активностью.

Наконец, большим концентрациям ПАВ на изотерме отвечает участок, на котором поверхностное натяжение мало зависит от концентрации (рис.1, 1в).

Изучая поведение различных дифильных веществ нанесённых на поверхность воды, Ленгмюр и др. связали различные участки на кривой изотермы поверхностного натяжения с разной степенью заполнения поверхности. Так, в области малых концентраций наличие крутого практически прямолинейного участка изотермы объясняется тем, что небольшое количество молекул ПАВ находится на поверхности на значительном удалении друг от друга, практически не взаимодействуя между собой, поэтому увеличение их концентрации прямо пропорционально снижает  $\sigma$  (рис.3, а). Чем круче снижается поверхностное натяжение, тем выше поверхностная активность ПАВ.

Криволинейная часть изотермы объясняется тем, что в этих условиях значительная часть поверхности уже занята молекулами ПАВ, которые затрудняют его дальнейшую адсорбцию на границе раздела.

Наконец появление на изотерме при большом содержании ПАВ горизонтального участка «в» объясняется тем, что на поверхности жидкости образуется сплошной мономолекулярный слой ПАВ, вследствие чего дальнейшая адсорбция становится невозможной (рис. 3, б и в).

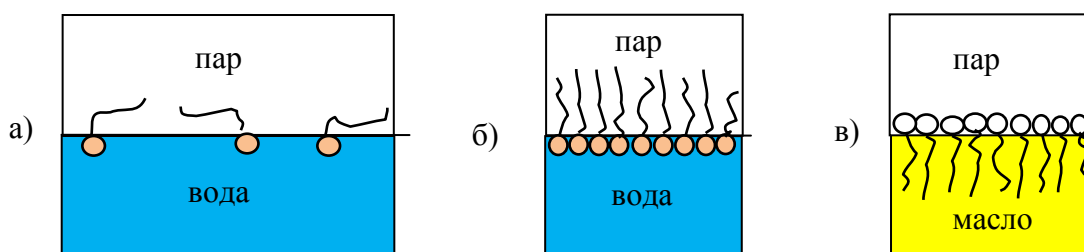


Рис. 3. Схема распределения молекул ПАВ в поверхностном слое:

а – двумерный газ; б и в – конденсированное состояние.

б – полярный растворитель; в – неполярный растворитель

Исследуя поверхностное натяжение водных растворов органических веществ, Траубе и Дюкло установили для гомологических рядов различных поверхностно-активных веществ (кислот, спиртов, аминов и др.) следующее эмпирическое правило:

В любом гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеродной цепи на одну группу  $\text{CH}_2$  увеличивает поверхностную активность в 3 – 3,5 раза (в среднем в 3,2 раза).

Причина зависимости, устанавливаемой данным правилом, заключается в том, что с увеличением длины цепи растворимость неионогенных ПАВ уменьшается и тем самым увеличивается стремление её молекул перейти из объёма в поверхностный слой. При замене полярного растворителя (воды) на неполярный правило Дюкло–Траубе обращается, так как с увеличением длины углеводородной цепи растворимость ПАВ в неполярных растворителях возрастает и вещество стремится перейти из поверхностного слоя в раствор (рис. 3, в).

Дальнейшее развитие представлений о поверхностных явлениях в различных дисперсных системах связано с многочисленными работами по адсорбции, которые позволили составить математическое описание процессов адсорбции и сформулировать их теоретическую основу.

Первое научное определение и теория адсорбции (термодинамическая) принадлежат американскому учёному Дж. Гиббсу.

*Адсорбцией* данного компонента на границе раздела двух фаз называется разность между фактическим количеством этого компонента в системе и тем его количеством, которое было бы в системе, если бы концентрации в обеих сосуществующих фазах были постоянны вплоть до некоторой геометрической поверхности, разделяющей их.

Уравнение Гиббса устанавливает связь между всеми параметрами процесса адсорбции – величиной поверхностного натяжения  $\sigma$ , концентрацией компонента  $c$  в одной из фаз, его адсорбцией  $\Gamma$ :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (4)$$

(Опубликованные Гиббсом в 1876 году в малоизвестном журнале, они стали известны только в XX веке благодаря другому американскому учёному Ир. Ленгмюру).

Уравнение Гиббса носит фундаментальный характер и является общим термодинамическим уравнением справедливым для любых составов и природы поверхности раздела фаз. Адсорбционное уравнение Гиббса – одно из важнейших уравнений, описывающих поверхностные явления.

Из уравнения Гиббса (4) видно, что если с ростом концентрации  $c$  поверхностное натяжение  $\sigma$  увеличивается, т.е. при  $d\sigma/dc > 0$ , то величина адсорбции  $\Gamma < 0$ . Это означает, что в этом случае концентрация растворённого вещества в поверхностном слое меньше, чем в объёме раствора (отрицательная адсорбция). Это соответствует поверхностно-инактивным веществам. Наоборот, если величина  $\sigma$  уменьшается с увеличением концентрации  $c$ , т.е.  $d\sigma/dc < 0$ , то величина  $\Gamma > 0$  и концентрация вещества в поверхностном слое больше, чем во всём объёме (положительная адсорбция). Это соответствует поверхностно-активным веществам.

На практике для количественного описания адсорбции используют два метода: метод избыточных величин Гиббса и метод слоя конечной толщины. Оба метода строятся на основе строгого определения понятия адсорбции, сформулированного Дж. Гиббсом. Хотя в этом определении адсорбция отнесена к геометрической поверхности, не имеющей толщины, фактически граница между фазами представляет собой очень тонкий слой (поверхностный слой), в котором все свойства отличаются от свойств объёмных фаз и изменяются не скачкообразно (как у Гиббса), а непрерывно. На рис. 4 показано возможное изменение концентрации вблизи границы раздела (РП): концентрация компонента может быть, как выше концентраций в обеих фазах (кривая 1), так и ниже (кривая 2) или иметь промежуточное значение (кривая 3). Область, внутри которой концентрация меняется от одного постоянного значения в фазе  $\alpha$  до другого постоянного значения в фазе  $\beta$  (на рис. 4 между вертикальными штрих-пунктирными линиями), рассматривается как поверхностный слой (П.с.).

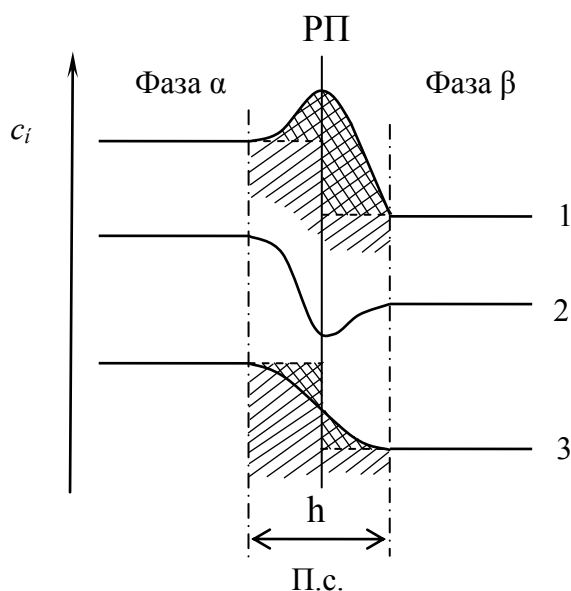


Рис. 4. Изменение концентрации  $c_i$  компонентов у границы раздела фаз  $\alpha$  и  $\beta$ :  
 РП – разделяющая поверхность,  
 П.с. – поверхностный слой.

Наличие этих двух методов приводит к появлению двух величин, используемых для количественного измерения адсорбции. В первом методе величина адсорбции оценивается по избытку количества адсорбированного вещества в поверхностном слое по сравнению с его объёмной фазой, отнесённым к единице поверхности или массы адсорбента, и называется избыточной адсорбцией по Гиббсу или *гиббсовской адсорбцией* и обозначается прописной греческой буквой гамма  $\Gamma$ . Её размерность обычно моль/м<sup>2</sup> или моль/кг.



Во втором методе определяется не избыток, а всё количество адсорбата вблизи поверхности. Это количество обозначают символом «*a*» или «*A*» и называют *полным* содержанием или просто адсорбцией (без прилагательного Гиббсова). В связи с тем, что для пористых твёрдых тел бывает затруднительно знать реальную величину поверхности, величину адсорбции *A* часто относят не к единице поверхности, а к единице массы (моль/кг или моль/г).

Различие между *A* и  $\Gamma$  представлено на рис.4. Вся заштрихованная область под кривой концентрации в поверхностном слое (П.с.) соответствует величине *A*, а Гиббсовская адсорбция  $\Gamma$  составляет площадь с двойной штриховкой.

Для построения или расчёта самой изотермы адсорбции по адсорбционным уравнениям Гиббса требуется знание зависимости  $d\sigma/dc$  (производной поверхностного натяжения от концентрации или давления пара адсорбата). Поскольку экспериментальное измерение поверхностного натяжения возможно только для жидкостей, то изотермы адсорбции могут быть построены непосредственно только для растворов на основе их изотерм поверхностного натяжения. Существуют графические, численные или аналитические методы дифференцирования. Схема графического расчёта изотермы адсорбции по изотерме поверхностного натяжения показана на рис. 5. Для этого в нескольких точках кривой  $\sigma=f(c)$  проводят касательные и определяют тангенсы угла наклона  $\alpha_i$  их по отношению к оси абсцисс, которые соответствуют значениям производных  $d\sigma/dc$  в данных точках. Зная эти производные, по уравнению Гиббса можно рассчитать величину  $\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ , что позволяет построить изотерму адсорбции. Построение изотермы адсорбции с применением численного дифференцирования рассматривается на стр. 17, пункт 7.

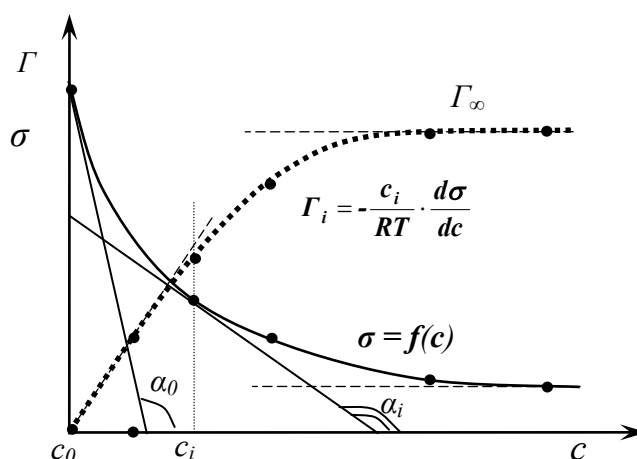


Рис. 5. Схема графического расчёта изотермы адсорбции по изотерме поверхностного натяжения.

Первое теоретическое уравнение изотермы адсорбции было предложено в 1915 г Ир. Ленгмюром. В зависимости от метода измерения адсорбции

уравнение Ленгмюра даётся в двух видах:  $A = A_{\infty} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}$  (5) и  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}$  (6)

и содержит два параметра, характеризующих адсорбцию. Оба параметра имеют определённый физический смысл.  $A_{\infty}$  и  $\Gamma_{\infty}$  – это полная ёмкость адсорбционного монослоя, а  $K$  – константа адсорбционного равновесия или адсорбционный коэффициент. Физический смысл  $K$  заключается в том, что его величина характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом (химическое сродство  $\Delta G^0$ ). Чем сильнее это взаимодействие, тем больше  $K$ .

Для получения обеих констант адсорбционной изотермы: предельной адсорбции  $A_{\infty}$  и адсорбционного коэффициента  $K$ , обработку экспериментальных данных проводят обычно с помощью линейной формы уравнения Ленгмюра. Для этого его преобразуют до одного из видов:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \frac{1}{c} \quad (7) \quad \text{или} \quad \frac{c}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{1}{A_{\infty}} c \quad (8) \quad \text{или} \quad \frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} c \quad (9)$$

В координатах  $1/A$  ( $1/\Gamma$ ) от  $1/c$  или  $c/A$  ( $1/\Gamma$ ) от  $c$  адсорбционная изотерма должна выражаться прямой линией. Это позволяет графически определить оба постоянных параметра. В качестве примера на рис. 6 представлена типичная изотерма адсорбции в координатах уравнения 8. Экстраполяция зависимости до оси ординат даёт отрезок, равный  $1/A_{\infty} \cdot K$ , а тангенс угла наклона прямой равен  $1/A_{\infty}$ . Считается, что экспериментальная изотерма адсорбции подчиняется уравнению Ленгмюра, если в указанных координатах получается прямая линия и если полученное значение  $A_{\infty}$  не зависит от температуры и оказывается одинаковым для разных адсорбатов.

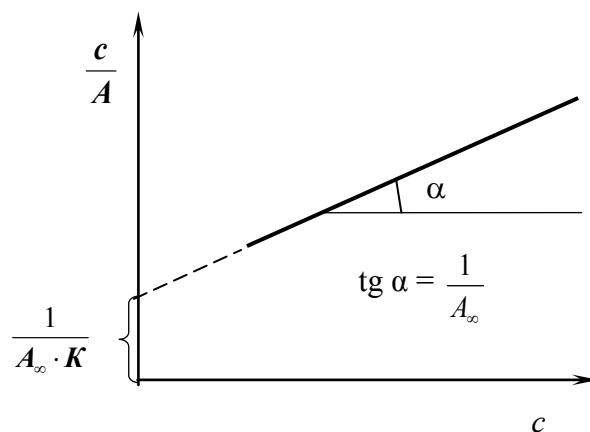


Рис. 6. Линейная форма изотермы адсорбции Ленгмюра.

Уравнение Ленгмюра было получено на основе модели локализованной адсорбции газов на поверхности твёрдого тела, но, тем не менее, оно часто хорошо описывает адсорбцию растворённых веществ на поверхности жидкости. Если в случае твёрдой поверхности предполагалось, что адсорбция локализована на неких активных центрах, то понятно, что на поверхности раздела: раствор – газ адсорбция не локализована, так как молекулы подвижны и образуют двумерную газовую или жидкую плёнку. Так в 1917 г. Ир. Лен-

гмюр показал, что уравнение изотермы нелокализованной адсорбции связано с уравнением состояния адсорбционной плёнки и уравнением Шишковского (3) при посредстве адсорбционного уравнения Гиббса (4). Поскольку адсорбция  $\Gamma$  по уравнению Гиббса выражается как:  $\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ , а по уравнению Ленгмюра  $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}$ , то можно записать как:  $-\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}$ . Откуда  $-d\sigma = \Gamma_{\infty} RT \frac{Kdc}{1+Kc}$ . После интегрирования в пределах от  $\sigma_0$  до  $\sigma$  и от 0 до  $c$ , получается:

$$(\sigma_0 - \sigma) = \Gamma_{\infty} RT \ln(1+Kc)$$

и, наконец,

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\infty} RT \ln(1+Kc).$$

Полученное уравнение и есть уравнение Шишковского (3), в котором константа  $B = \Gamma_{\infty} RT$ , а константа  $1/A = K$ . Это позволило определить физический смысл эмпирических констант  $B$  и  $1/A$ . Первая приблизительно постоянна в гомологическом ряду, так как для его членов величина  $\Gamma_{\infty}$  одинакова, другая имеет смысл константы адсорбционного равновесия  $K$ . При данном выводе уравнения Шишковского были приняты допущения, что  $\Gamma \approx A$ , т.е. концентрация ПАВ в объёме раствора пренебрежимо мала по сравнению с поверхностной концентрацией или величиной адсорбции. Это справедливо только для ПАВ с высокой поверхностной активностью, и в отличие от уравнений Гиббса и Ленгмюра ограничивает область применения уравнения Шишковского.

Уравнение Шишковского является, таким образом, переходным между уравнением Гиббса, выведенным исходя из чисто термодинамических представлений, и уравнением Ленгмюра, выведенным на основе молекулярно-кинетических представлений.

Подстановка в уравнение Гиббса (4) производной поверхностного натяжения по концентрации, найденной из уравнения Шишковского, приводит к уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \frac{c/A}{1+c/A} \quad (10)$$

Характерной особенностью изотермы адсорбции Ленгмюра является участок постоянной адсорбции  $\Gamma = B/RT$  (при  $c \rightarrow \infty$ ), соответствующий образованию на поверхности раздела насыщенного монослоя из молекул адсорбирующегося вещества ( $\Gamma_{\infty}$ ). Считается, что признаком мономолекулярного характера адсорбции является применимость к опытным данным как уравнения (10), так и Шишковского (3). При расчёте удельной адсорбции по уравнению (10) необходимо убедиться в том, что к экспериментальной зависимости  $\sigma = f(c)$  применимо уравнение (3).

Рассмотрим пример решения задачи из курса коллоидной химии с привлечением средств информационной технологии использования встроенных вычислительных функций Excel. Расчётная часть этого задания входит в курс информационных технологий инженерной защиты окружающей среды.

**Задача:** Рассчитать удельную адсорбцию и построить изотерму адсорбции 1,4-бутандиола на поверхности его водных растворов по зависимости  $\sigma = f(N)$  ( $N$  – мольная доля растворённого вещества в растворе) при  $T = 303$  К (табл. 1). Оценить, в какой мере к поверхностному слою этой системы применима гипотеза монослоя.

Таблица 1. Поверхностное натяжение водных растворов 1,4-бутандиола при  $T=303$ К.

$N \cdot 10^2$	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$N \cdot 10^2$	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$N \cdot 10^2$	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	71,2	0,8	65,9	2,9	59,4
0,15	68,8	1,2	64,3	3,3	58,6
0,4	67,6	1,7	62,6	3,7	58,0
0,5	67,2	2,4	60,6	4,4	57,3

**Решение.** Основные графические и расчётные действия при решении данной задачи необходимо произвести с помощью редактора электронных таблиц Microsoft Excel.

Сначала по данным экспериментально полученных значений поверхностного натяжения растворов с различной концентрацией (табл.1) необходимо построить изотерму поверхностного натяжения (рис.8).

- 1) Для этого запустите табличный редактор Excel и создайте новую электронную книгу (Пуск / Программы / Microsoft Excel).
- 2) По исходным данным, представленным в таблице 1, создайте такую же таблицу в Excel (образец показан на рис 7). Для этого сначала выделите и копируйте данные таблицы 1 в Word-документе, затем вставьте её в документ Excel. При вводе чисел помните, что в качестве разделителя десятичной и целой части Excel воспринимает десятичную запятую.
- 3) Далее необходимо построить график зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ:  $\sigma = f(c)$ . Для этого в созданном Excel-документе следует левой кнопкой мышки выделить таблицу данных, затем ей же нажав последовательно вкладки *Вставка*, *Диаграммы*, *Точечная* и, наконец, *Точечная с маркерами* получить рисунок, который следует оформить до вида, приведённого на рис.7.

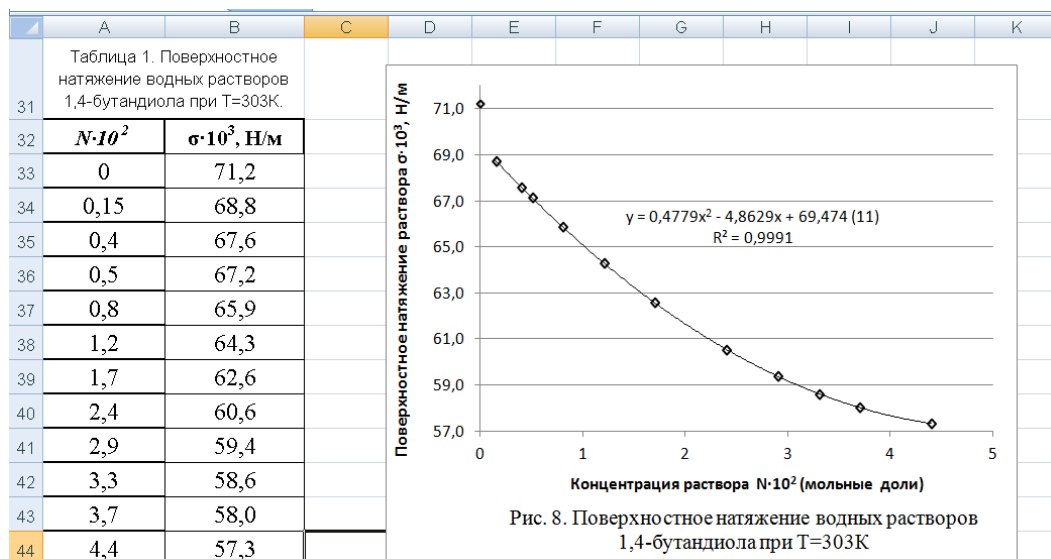


Рис. 7. Образец таблицы и рисунка, оформленных в документе Excel.

4) Уравнение линии тренда  $y = 0,4779x^2 - 4,8629x + 69,474$  (11)  $R^2 = 0,9991$  необходимо для построения изотермы адсорбции по адсорбционному уравнению Гиббса с применением численного дифференцирования. Для этого с его помощью рассчитываем значения поверхностного натяжения  $\sigma$  через равные отрезки  $\ell$  по оси абсцисс  $N$  (шаг  $\ell$  подбирается произвольно, но число значений  $\sigma$  не должно быть меньше пяти). Полученные расчётные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Поверхностное натяжение водных растворов 1,4-бутандиола (рассчитанное)

$N \cdot 10^2$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
0,5	67,3
1,0	65,0
1,5	63,1
2,0	61,6
2,5	60,4
3,0	59,3
3,5	58,3
4,0	57,7
4,5	57,2

Ниже приведены примеры алгоритма для расчёта величины поверхностного натяжения при разных концентрациях раствора:

а) при  $N = 0,5$  ...  $= 0,4779 \cdot 0,5^2 - 4,8629 \cdot 0,5 + 69,474$  (12)

б) при  $N = 1,0$  ...  $= 0,4779 \cdot 1^2 - 4,8629 \cdot 1 + 69,474$  (13)

По рассчитанным значениям на этом же рисунке (рис.8) необходимо построить график для равноотстоящих точек (на графике чёрные кружочки). Эти данные потребуются при расчёте производной  $d\sigma/dc$ .

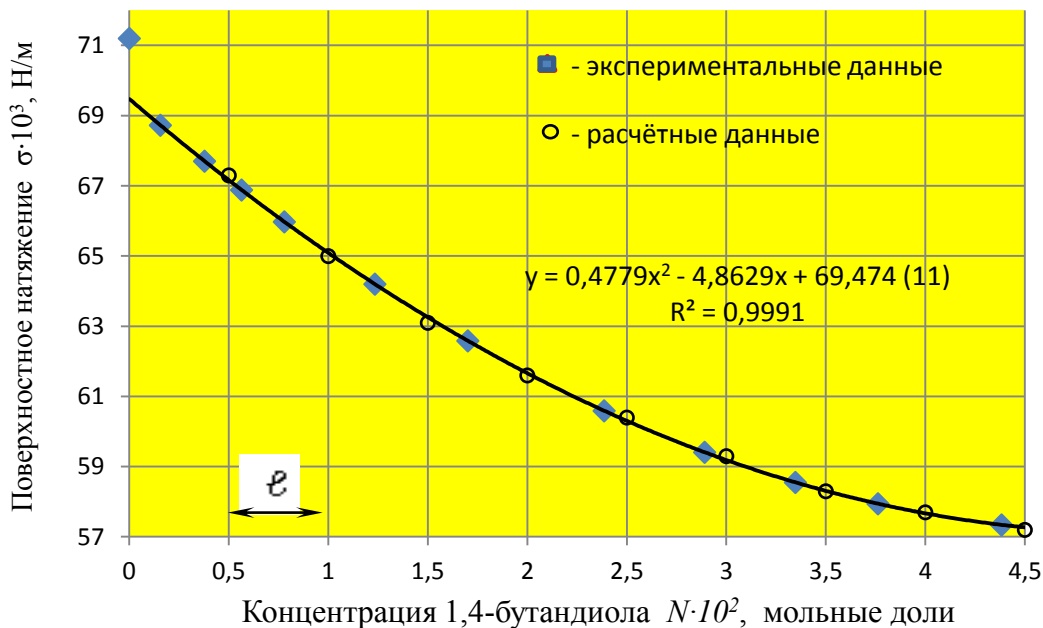


Рис. 8. Изотерма поверхностного натяжения водных растворов 1,4-бутандиола

5) Для проверки применимости уравнения Шишковского для расчёта удельной адсорбции на основе экспериментальных данных по измерению поверхностного натяжения на границе раздела: раствор – воздух вначале оценивается его применимость в области относительно высоких концентраций. Для этого уравнение Шишковского:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + c/A) \quad (14)$$

при высоких концентрациях, когда  $C \gg 1$ , можно упростить до вида:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(c/A). \quad (15)$$

Это уравнение прямой в координатах  $\Delta\sigma = f(\ln c)$ . В случае линейности этой зависимости можно определить константы уравнения А и В.

Данные для построения графика необходимо занести в таблицу 3.

Таблица 3. Данные для графического построения уравнения Шишковского (рис.9).

$c$	$\ln c$	$\Delta\sigma$
1,5	0,41	8,05
2,0	0,7	9,55
2,5	0,9	10,75
3,0	1,1	11,85
3,5	1,25	12,85
4,0	1,39	13,45
4,5	1,5	13,95

После этого строим точечный график зависимости и находим уравнение прямой линии тренда (рис. 9).

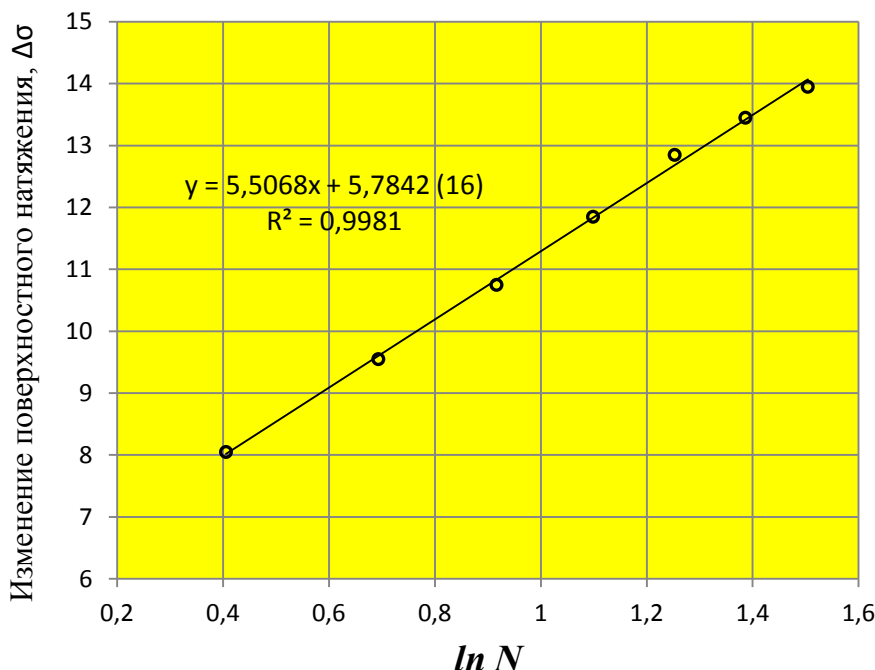


Рис. 9. Проверка применимости уравнения Шишковского для высоких концентраций

Полученная линейная зависимость с величиной достоверности аппроксимации близкой к единице ( $R^2 = 0,9981$ ) свидетельствует о возможности применения уравнения (16) в области относительно высоких концентраций адсорбата. Это позволяет рассчитать константы  $A$  и  $B$ , и по ним проверить применимость данного уравнения в области *малых* концентраций адсорбата.

б) Константы уравнения Шишковского определим исходя из уравнения прямой (16):  $y = 5,506x + 5,784$  (приведено на полях рис. 9), где  $y = \Delta\sigma$ , а  $x = c$ .

Поскольку:  $\Delta\sigma = 5,506 \ln c + 5,784$ , то  $B = 5,506$ , а  $B \ln A = 5,784$ , откуда  $\ln A = 5,784/B$  или  $\ln A = 5,784/5,506 = 1,0505$ ; т.е.  $A = 2,859$ .

Проверим выборочно точность расчёта величины поверхностного натяжения в области *малых* концентраций, например, для  $c = 0,5$

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + c/A) = 5,506 \ln(1 + c/A)$$

$$\sigma = \sigma_0 - \Delta\sigma = 71,15 - 5,506 * \ln(1 + 0,5 * 2,859) = 66,26 \quad (\sigma_{\text{эксперим}} = 67,3)$$

Алгоритм для расчёта  $\sigma$ :  $[66,26] = 71,15 - 5,506 * \text{LN}(1 + 0,5 * 2,859)$

Рассчитаем ошибку при расчёте величины поверхностного натяжения по сравнению с экспериментальным значением при этой же концентрации:

$$\%_{\text{ошибки}} = (\sigma_{\text{эксп}} - \sigma_{\text{расчет}})100/\sigma_{\text{эксп}} = (67,3 - 66,26)100/67,3 = 1,54\%$$

Как видно различие между экспериментальными и рассчитанными значениями  $\sigma$  незначительно (менее 5 %), что позволяет применить полученные кон-

станты для расчёта значений поверхностного натяжения по уравнению Шишковского при малых концентрациях и на их основе для расчёта удельной адсорбции по уравнению Ленгмюра.

7) Для расчёта и построения изотермы адсорбции по адсорбционным уравнениям Гиббса требуется знание зависимости  $d\sigma/dc$  (производной поверхностного натяжения) от концентрации адсорбата. Для этого воспользуемся способом предложенным в работе \*.

\*Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка физико-химических данных. М., Изд-во МГУ, 1970, с. 142.

Для определения производной требуется не менее пяти точек. Первым четырём точкам приписываем значения  $x = 0, l, 2l, 3l$ . Производные в точках  $x = 0$  и  $x = l$  рассчитываем по формулам:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = \frac{-21f(x_0)+13f(x_0+l)+17f(x_0+2l)-9f(x_0+3l)}{20l}, \quad (17)$$

и

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=l} = \frac{-11f(x_0)+3f(x_0+l)+7f(x_0+2l)+f(x_0+3l)}{20l}, \quad (18)$$

Для определения производной в двух последних точках производят те же операции, начиная с последней ( $n$ -ой) точки, которой приписывают значение  $x = 0$ , а величины  $f(x_0), f(x_0+l), f(x_0+2l), f(x_0+3l)$  заменяют, соответственно, на  $f(x_n), f(x_n - l), f(x_n - 2l), f(x_n - 3l)$ . Кроме того, знак производной изменяют на противоположный.

Производные в остальных точках определяются следующим образом. Пяти выбранным точкам условно приписывают значения  $x$ , соответственно:  $-2l, -l, 0, l, 2l$ , а производную находят в точке  $x = 0$ .

Значение производной в точке  $x = 0$  рассчитывают по формуле

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = \frac{-2f(x-2l)-f(x-l)+f(x+l)+2f(x+2l)}{10l}, \quad (19)$$

8) Пользуясь рассмотренным выше численным методом по формулам (17), (18) и (19) на основе данных таблицы 2 находим величину  $\frac{d\sigma}{dN}$  при разных концентрациях.

При  $N = 0,5 \cdot 10^{-2}$  расчёт проводим по формуле (17):

$$\frac{d\sigma}{dN} = \frac{(-21 \cdot 67,3 + 13 \cdot 65,0 + 17 \cdot 63,1 - 9 \cdot 61,6)10^{-3}}{20 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2}} = -0,496 \text{ Н / м}$$

При  $N = 1 \cdot 10^{-2}$  – по формуле (18)

$$\frac{d\sigma}{dN} = \frac{(-11 \cdot 67,3 + 3 \cdot 65,0 + 7 \cdot 63,1 + 61,6)10^{-3}}{20 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2}} = -0,420 \text{ Н / м}$$



Для остальных точек, кроме двух последних, расчёты проводим по формуле (19).

При  $N = 1,5 \cdot 10^{-2}$

$$\frac{d\sigma}{dN} = \frac{(-2 \cdot 67,3 - 65,0 + 61,6 + 2 \cdot 60,4)10^{-3}}{10 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2}} = -0,332 \text{ Н/м}$$

Производные в двух последних точках вычисляем так же, как и в первых, но знак производной заменяем на противоположный.

При  $N = 4,0 \cdot 10^{-2}$  и  $N = 4,5 \cdot 10^{-2}$  получаем, соответственно,

$$\frac{d\sigma}{dN} = \frac{(-11 \cdot 57,2 + 3 \cdot 57,7 + 7 \cdot 58,3 + 59,3)10^{-3}}{20 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2}} = -0,113 \text{ Н/м}$$

$$\frac{d\sigma}{dN} = \frac{(-21 \cdot 57,2 + 13 \cdot 57,7 + 17 \cdot 58,3 - 9 \cdot 59,3)10^{-3}}{20 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2}} = -0,061 \text{ Н/м}$$

9) Полученные значения производной подставляем в уравнение Гиббса (4) и рассчитываем величину адсорбции  $\Gamma$  для соответствующих концентраций  $c$  (или  $N$ ). Все рассчитанные значения нужно свести в таблицу 4.

Таблица 4. Результаты расчёта адсорбции  $\Gamma$  с применением численного дифференцирования

$N \cdot 10^2$	$d\sigma/dc, \text{ Н/м}$	$\Gamma \cdot 10^6, \text{ моль/м}^2$
0,5	0,496	0,985
1,0	0,420	1,667
1,5	0,332	1,977
2,0	0,282	2,239
2,5	0,238	2,362
3,0	0,198	2,358
3,5	0,160	2,223
4,0	0,113	1,794
4,5	0,061	1,090

По данным вычислений, приведённым в таблице 4, построим график изотермы адсорбции  $\Gamma = f(c)$  или  $\Gamma = f(N)$  (рис. 10).

10) По Ленгмюру теоретически правильный вид зависимости адсорбции  $\Gamma$  от концентрации адсорбента должен иметь вид пунктирной линии, т.е. выходить на предел насыщения или предельную адсорбцию  $\Gamma_{\infty}$ . На практике лишь для некоторых систем определение удельной адсорбции по уравнению Гиббса (4) приводит к результатам, согласующимся с представлениями о мономолекулярной толщине поверхностного слоя. Возможно, на это влияют неточности принятые при цифровом расчёте величины поверхностного натяжения. Если обработка опытной изотермы  $\sigma = f(c)$  показывает применимость уравнения Шишковского (3) во всем диапазоне концентраций, то удельную адсорбцию можно вычислить по уравнению Ленгмюра (10) и константам  $A$  и

В. Для этого надо заполнить таблицу 5 и на основе её данных построить рис. 11.

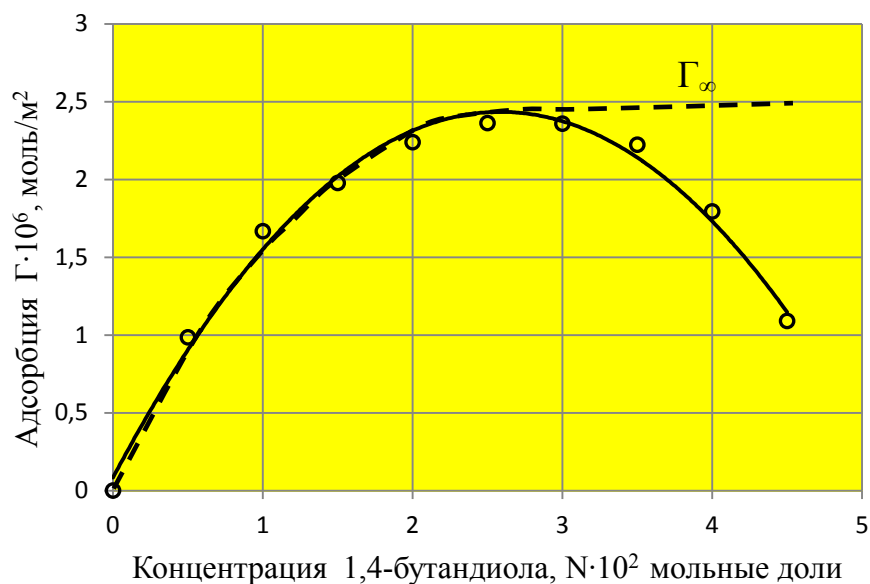


Рис. 10. Изотерма адсорбции 1,4-бутандиола на поверхности его водного раствора

Таблица 5. Результаты расчёта адсорбции  $\Gamma$  по уравнению Ленгмюра (10) и константам А и В

$N \cdot 10^2$	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
$\Gamma \cdot 10^5$	0	0,325	0,566	0,752	0,9	1,02	1,119	1,203	1,275	1,337

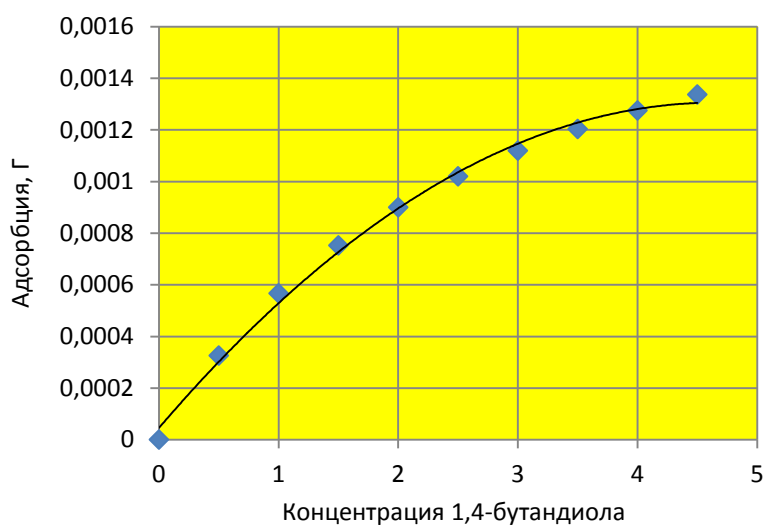


Рис. 11. Гиббсовская адсорбция по Ленгмюру

Видно, что в этом случае график имеет теоретически правильную форму. Считается, что уравнение Шишковского позволяет определять поверхностную активность веществ более строго, чем уравнение Ленгмюра, из-за отсутствия концентрационных ограничений.

11) Для проверки применимости экспериментальных данных к теории Ленгмюра заполняется таблица 6, на основе которой строится график (рис. 12) в линейной форме уравнения Ленгмюра ( $N/\Gamma$  от  $N$ ).

Обратная форма уравнения Ленгмюра является уравнением прямой в координатах  $1/\Gamma$  от  $1/c$  или  $N/\Gamma$  от  $N$  и позволяет определить оба постоянных параметра адсорбционной изотермы ( $\Gamma_\infty$  и  $K$ ). Это уравнение приводят по-разному, например:

$$\frac{N}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty K} + \frac{1}{\Gamma_\infty} N \quad \text{или} \quad \frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty K} + \frac{1}{\Gamma_\infty} c. \quad (20)$$

Таблица 6. Данные для проверки применимости уравнения Ленгмюра

$N \cdot 10^2$	$\Gamma \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$\frac{N}{\Gamma} \cdot 10^{-4}$	$N \cdot 10^2$	$\Gamma \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$\frac{N}{\Gamma} \cdot 10^{-4}$
0,5	0,985	0,508	3,0	2,358	1,272
1,0	1,667	0,600	3,5	2,223	1,574
1,5	1,977	0,759	4,0	1,794	2,230
2,0	2,239	0,893	4,5	1,090	4,128
2,5	2,362	1,058			

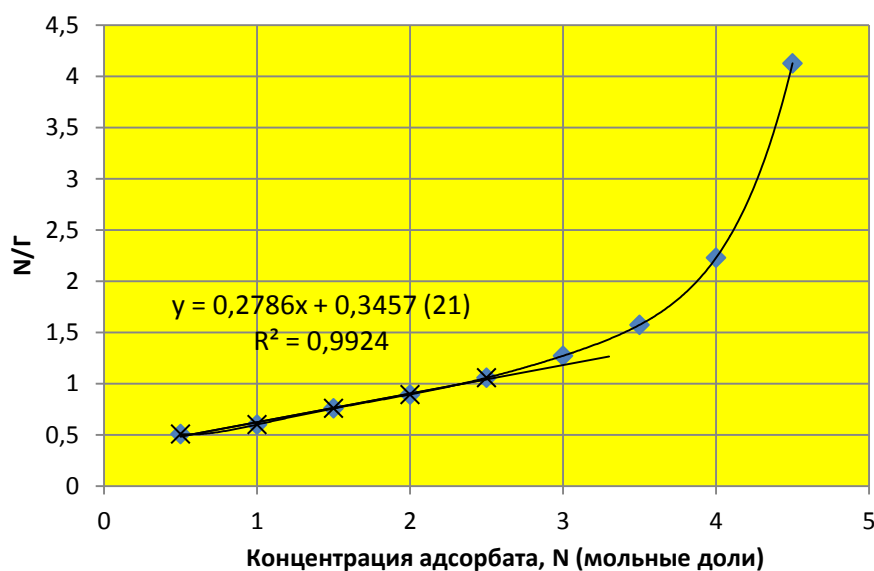


Рис. 12. Изотерма адсорбции в линейной форме уравнения Ленгмюра

Видно, что не все экспериментальные точки ложатся на прямую линию, а только точки с крестовидным маркером (их надо выделить и только для них получить линейное приближение и уравнение этой прямой). Это означает,

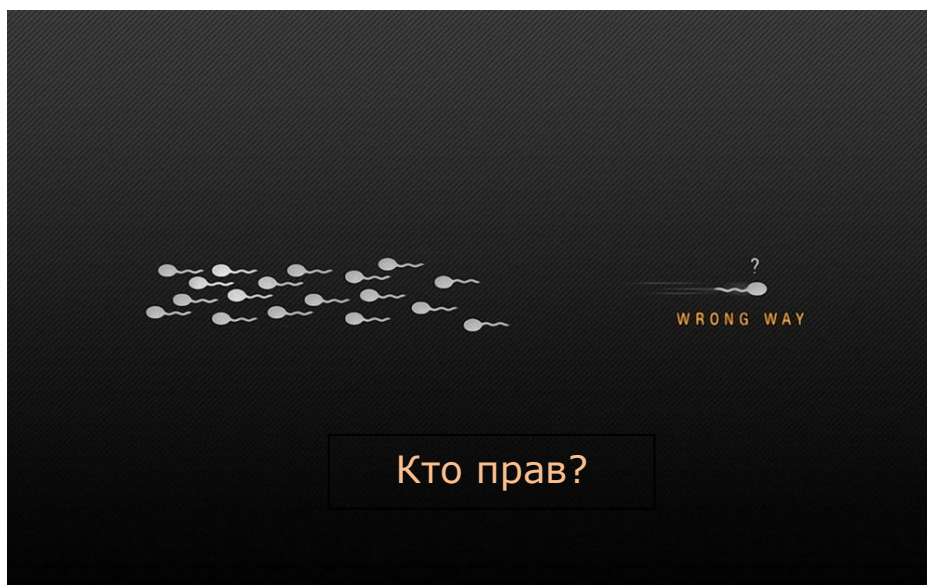
мономолекулярная теория Ленгмюра для данного эксперимента применима только при относительно низких концентрациях.

По угловому коэффициенту наклона линейного участка зависимости  $N/T = f(N)$  рассчитываем предельную адсорбцию  $\Gamma_\infty$ . В приведённом на рис. 12 уравнении прямой:  $y = 0,2786x + 0,3457$  (21) **угол наклона  $1/\Gamma_\infty = 0,2786$** . Расчёт показывает, что  $\Gamma_\infty = 3,54 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>. Если предположить, что при  $\Gamma = \Gamma_\infty$  образуется насыщенный монослой из молекул 1,4-бутандиола, то площадь, занимаемая одной молекулой, равна

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A} = \frac{1}{3,54 \cdot 10^{-6} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 46,9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

В адсорбционном слое обе полярные группы молекулы 1,4-бутандиола должны располагаться в жидкой фазе и поэтому площадь, занимаемая одной такой молекулой, должна быть несколько больше удвоенной площади гидроксильной группы ОН. По литературным данным, площадь, занимаемая одной группой ОН, равна  $(20 \div 22) \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>.

Таким образом, в области малых концентраций к поверхностному слою изученного раствора в первом приближении применима теория мономолекулярной адсорбции.



#### Вопросы из рабочей программы

- 1) Поверхностные плёнки. Понятие о поверхностно-активных веществах ПАВ и поверхностной активности.
- 2) Поверхностное натяжение растворов, влияние природы растворённых веществ.
- 3) Поверхностное натяжение растворов ПАВ. Закон Генри. Уравнение Шишковского. Правило Дюкло-Траубе.
- 4) Понятие о сорбции, её видах и природе сорбционных сил.
- 5) Адсорбция. Фундаментальное уравнение адсорбции Гиббса.
- 6) Поверхностный слой. Полная и гиббсовская адсорбция. Адсорбенты.

- 7) Изотерма адсорбции, её экспериментальное построение и математическое описание. Закон Генри.
- 8) Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, её основные положения. Уравнение изотермы, его связь с законом Генри и уравнением Шишковского.

#### Вопросы для самоконтроля

1. Какова причина возникновения избыточной поверхностной энергии?
2. Какие процессы на границе конденсированных фаз с воздухом могут вызывать понижение энергии гетерогенной системы?
3. Что называется поверхностным натяжением? Его единицы измерения?
4. Что такое изотерма поверхностного натяжения?
5. От чего зависит величина поверхностного натяжения?
6. Что такое поверхностная активность? Как ее определяют по экспериментальным данным?
7. Какие вещества называют поверхностно-активными? Примеры ПАВ.
8. Какие вещества называют поверхностно-инактивными? Примеры ПИАВ.
9. Какие величины в выполненной вами работе являются экспериментальными (справочными, расчётными)?
10. Дайте определение процессу адсорбции. Виды адсорбции?
11. Что называют адсорбатом, адсорбтивом, адсорбентом?
12. В чём принципиальное отличие адсорбции на твёрдых поверхностях от адсорбции на поверхности жидкости?
13. Приведите примеры адсорбентов.
14. Какие уравнения используются для описания процессов адсорбции?
15. Какие уравнения характеризуют адсорбцию?
16. Какие величины используются для количественного описания адсорбции?
17. Что отличает полную адсорбцию от гиббсовской?
17. Как рассчитать гиббсовскую адсорбцию из раствора и построить изотерму адсорбции?
19. Какие факторы влияют на величину гиббсовской адсорбции?
20. Как определить параметры молекул ПАВ?
21. Взаимосвязь между какими характеристиками поверхностного слоя устанавливает уравнение Шишковского?
22. Какое уравнение описывает зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от их концентрации?
23. Каким образом, зная параметр  $A_{\infty}$ , можно определить длину и площадь поперечного сечения молекулы ПАВ?
24. Какое уравнение связывает величину поверхностного натяжения с гиббсовской адсорбцией?
25. Каким образом адсорбция растворенного вещества влияет на поверхностное натяжение на границе раствор – газ?

### Задачи для самостоятельного решения.

1. Рассчитать удельную адсорбцию и построить изотерму адсорбции пентанола по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 293$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	3,98	68,60	12,6	63,60
1,00	70,20	6,31	67,20	15,8	62,40
1,58	69,90	7,95	66,00		
2,51	69,40	10,00	64,80		

2. Рассчитать удельную адсорбцию гексанола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 293$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	0,631	69,40	6,31	55,40
0,100	71,30	1,260	67,90	10,00	50,20
0,200	70,80	2,510	64,40		
0,398	70,00	3,980	60,50		

3. Рассчитать удельную адсорбцию гептанола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 293$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	0,200	70,00	0,794	67,20
0,040	71,40	0,316	69,20	1,000	66,80
0,100	70,90	0,500	68,20		

4. Рассчитать удельную адсорбцию октанола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 293$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	0,100	69,00	0,398	64,20
0,016	71,60	0,158	67,80	0,631	62,40
0,040	70,60	0,251	66,00	1,000	60,60

5. Рассчитать удельную адсорбцию нонанола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при 293 К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	0,0251	68,40	0,0631	63,50
0,0100	71,40	0,0398	66,00	0,0794	62,30
0,0158	70,40	0,0500	64,70	0,1000	61,10

6. Рассчитать удельную адсорбцию этандиола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T=303$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	71,15	0,309	66,84	0,923	61,58
0,084	69,33	0,406	65,04	1,118	60,25
0,145	68,58	0,550	64,19	1,351	59,54
0,246	67,54	0,671	63,37	1,624	58,28

7. Рассчитать удельную адсорбцию 1,2-пропандиола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 303$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	71,15	0,203	61,92	0,619	53,92
0,043	68,43	0,297	59,41	0,934	50,56
0,122	65,00	0,398	57,75	1,222	48,13
0,170	63,32	0,497	55,88	1,924	44,46

8. Рассчитать удельную адсорбцию себаценовой кислоты и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  для её водных растворов при  $T = 293$  К.

$c$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,90	0,07	63,56	0,25	57,06
0,01	71,70	0,08	62,33	0,30	56,19
0,02	68,37	0,09	62,05	0,35	55,31
0,03	67,42	0,10	61,91	0,40	54,11
0,05	64,93	0,15	59,44	0,45	52,90
0,06	63,84	0,20	58,14		

9. Рассчитать удельную адсорбцию 1,3-пропандиола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 303$  К.

$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	71,15	0,250	62,72	0,743	57,10
0,070	68,18	0,326	61,74	0,929	55,60
0,088	67,38	0,435	60,25	1,091	54,97
0,154	65,23	0,651	57,75	1,259	54,11

10. Рассчитать удельную адсорбцию 1,3-бутандиола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 303$  К.

$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	71,15	0,337	54,56	0,822	48,49
0,065	64,27	0,395	52,87	0,978	47,04
0,144	60,10	0,536	50,91	1,242	45,51
0,224	57,85	0,610	49,79	1,655	43,94

11. Рассчитать удельную адсорбцию гептановой кислоты и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  для её водных растворов при  $T = 293$  К.

$c \cdot 10$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c \cdot 10$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c \cdot 10$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	1,585	69,70	5,012	61,80
0,100	72,40	1,995	68,40	6,310	60,10
0,398	72,00	2,512	67,00	7,943	58,40
1,000	71,20	3,162	65,30	10,000	56,70
1,259	70,60	3,981	63,60		

12. Рассчитать удельную адсорбцию нонановой кислоты и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  для её водных растворов при  $T = 293$  К.

$c \cdot 10$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c \cdot 10$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c \cdot 10$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	0,501	68,40	1,585	60,90
0,100	70,50	0,631	67,60	1,995	58,50
0,159	70,00	0,794	66,40	2,512	55,90
0,251	69,40	1,000	64,80	3,981	50,20
0,398	68,90	1,259	63,00	6,310	44,60

13. Рассчитать удельную адсорбцию гептановой кислоты и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  для её водных растворов при  $T = 293$  К.

$c \cdot 10$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c \cdot 10$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c \cdot 10$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	1,395	70,20	5,012	61,80
0,100	72,40	1,755	69,20	7,010	58,90
0,298	72,20	2,502	67,10	8,513	57,90
0,589	71,70	2,992	65,70	10,000	56,70
0,897	71,30	3,981	63,60		

14. Рассчитать удельную адсорбцию нонановой кислоты и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  для её водных растворов при  $T = 293$  К.

$c \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c \cdot 10^{-3}$ , моль/л	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	0,501	68,40	1,755	59,60
0,053	71,52	0,653	67,40	1,995	58,50
0,152	70,25	0,756	66,70	2,982	53,90
0,293	69,20	1,000	64,80	3,981	50,20
0,354	68,90	1,249	63,10	6,010	45,10



15. Рассчитать удельную адсорбцию себациновой кислоты и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  для её водных растворов при  $T = 293$  К.

$c \cdot 10^4$ , моль/л	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c \cdot 10^4$ , моль/л	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c \cdot 10^4$ , моль/л	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	2,0	66,13	9,0	58,58
0,5	71,02	2,5	65,11	13	56,95
1,0	68,92	3,5	63,48	17	55,43
1,5	67,35	4,5	62,29	20	54,09

16. Рассчитать удельную адсорбцию декандикарбоновой кислоты и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  для её водных растворов при 293К.

$c$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,90	0,07	63,56	0,25	57,06
0,01	71,70	0,08	62,33	0,30	56,19
0,02	68,37	0,09	62,05	0,35	55,31
0,03	67,42	0,10	61,91	0,40	54,11
0,05	64,93	0,15	59,44	0,45	52,90
0,06	63,84	0,20	58,14		

17. Рассчитать удельную адсорбцию и построить изотерму адсорбции пентанола по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 293$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	1,98	69,65	4,03	68,60
0,05	71,42	2,5	69,40	4,58	68,35
1,00	70,50	2,95	69,15	5,12	68,20
1,50	69,95	3,50	68,87		

18. Рассчитать удельную адсорбцию гексанола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 293$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	0,601	69,50	3,980	60,50
0,050	72,00	1,060	68,40	6,010	55,90
0,150	71,10	1,751	66,40	8,00	52,70
0,308	70,40	3,080	63,10	10,00	50,20

19. Рассчитать удельную адсорбцию гептанола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 293$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	0,200	70,00	0,754	67,35
0,040	71,40	0,416	68,70	0,905	66,95
0,100	70,90	0,600	67,82	1,000	66,80

20. Рассчитать удельную адсорбцию октанола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 293$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	0,100	69,00	0,498	63,42
0,021	71,40	0,178	67,08	0,731	61,60
0,054	69,90	0,291	65,30	1,000	60,50

21. Рассчитать удельную адсорбцию этандиола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 303$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	71,15	0,309	66,84	0,993	61,08
0,054	69,93	0,406	65,04	1,181	59,85
0,105	69,05	0,600	64,00	1,406	58,95
0,206	67,84	0,810	62,27	1,602	58,19

22. Рассчитать удельную адсорбцию гексанола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 293$  К.

$c$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	72,75	0,075	69,10	0,508	58,20
0,010	71,30	0,125	67,90	0,650	55,00
0,025	72,60	0,189	65,80	0,750	53,40
0,050	69,80	0,358	61,60	0,950	50,70

23. Рассчитать удельную адсорбцию 1,2-пропандиола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 303$  К.

$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	$c$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma \cdot 10^3$ , Н/м
0	71,15	0,253	60,52	0,821	51,55
0,054	68,13	0,398	57,75	0,994	49,65
0,103	65,50	0,497	55,88	1,482	46,28
0,150	63,62	0,619	53,92	2,124	43,86

24. Рассчитать удельную адсорбцию 1,3-пропандиола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 303$  К.

$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
0	71,15	0,250	62,72	0,704	57,40
0,040	70,10	0,376	61,04	0,870	56,05
0,078	68,58	0,515	59,52	1,091	54,97
0,154	65,23	0,601	58,35	1,259	54,11

25. Рассчитать удельную адсорбцию 1,3-бутандиола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 303$  К.

$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$N \cdot 10$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
0	71,15	0,305	55,46	0,902	47,69
0,051	65,02	0,395	52,87	1,098	46,24
0,104	62,10	0,503	51,09	1,242	45,51
0,224	57,85	0,690	49,19	1,550	44,24

26. Рассчитать удельную адсорбцию 1,3-бутандиола и построить изотерму адсорбции по зависимости  $\sigma = f(c)$  его водных растворов при  $T = 303$  К.

$N$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$N$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$N$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
0	71,15	0,030	55,40	0,090	47,69
0,005	65,02	0,040	53,07	0,110	46,15
0,010	62,10	0,050	51,29	0,140	45,751
0,020	57,20	0,070	49,05	0,170	43,94

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии и инженерной экологии в строительстве (ХИЭС)

**РАСЧЁТНАЯ РАБОТА**

по дисциплине «Информационные технологии в защите окружающей среды»

на тему: **"Решение задачи по расчёту удельной адсорбции  
на границе раздела жидкость-газ"**

ОБРАЗЕЦ

Выполнил(а) студент(ка) гр. МИЗ-01

Фамилия И.О.

Преподаватель: Громаков Н.С.

Защитил(а): \_\_\_\_\_

дата

Казань

2017

**Расчёт удельной адсорбции на границе раздела  
жидкость-газ (решение задачи)**

Методические указания  
к расчётной работе по коллоидной химии  
и информационным технологиям в защите окружающей среды  
для студентов ИЗОС

Составитель Громаков Николай Семенович

Редактор Г.А.Рябенкова

Издательство  
Казанского государственного архитектурно-строительного университета  
Лицензия ЛР N 020379 от 22.01.92 г.

Подписано в печать

Заказ

Тираж 50 экз

Бумага тип N2

Печать офсетная

Формат 60 × 84/16

Усл.-печ.л. 2.0

Учетн.-изд.л. 2.0

Отпечатано в полиграфическом секторе  
Издательства КГАСУ.  
420043, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1