

левого заряда, вызванное добавлением ПАВ. Графическим дифференцированием зависимости $\cos\theta$ от ϕ определяют знак заряда поверхности ртути при потенциалах более положительных и отрицательных по сравнению с точкой нулевого заряда.

Работа 5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПАВ НА ИХ ПОВЕРХНОСТНУЮ АКТИВНОСТЬ

Цель работы:

получение изотерм поверхностного натяжения и адсорбции для водных растворов ПАВ (алифатических спиртов); определение соотношения поверхностных активностей ПАВ в их гомологическом ряду; расчет толщины адсорбционного слоя и площади, занимаемой одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Адсорбционную способность ПАВ характеризуют величиной поверхностной активности g [см. уравнение (1.25)]. Ее можно найти графически по экспериментальной изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ как значение тангенса (взятого с обратным знаком) угла наклона касательной, проведенной к кривой в точке пересечения с осью ординат (рис. 1.12). При малых концентрациях ПАВ в растворе на границе раздела вода—воздух формируются разреженные адсорбционные слои. В этом случае зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ является линейной и производная ($d\sigma/dc$) имеет постоянное значение.

Величина g ПАВ, прежде всего, определяется длиной углеводородного радикала. Дюкло и Траубе экспериментально установили,

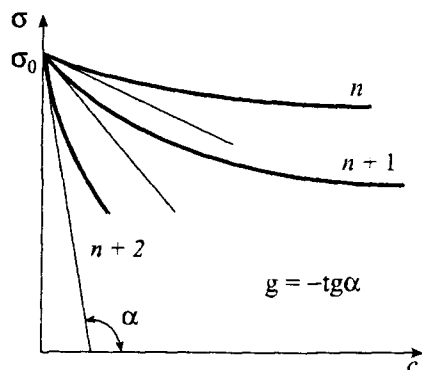


Рис. 1.12. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ с углеводородным радикалом, содержащим n , $n+1$, $n+2$ метиленовых групп

что поверхностная активность в гомологических рядах жирных кислот, спиртов, аминов и других истинно растворимых ПАВ возрастает приблизительно в 3,2 раза при увеличении углеводородной цепи на одну CH_2 -группу:

$$g_{n+1}/g_n \approx 3,2, \quad (1.64)$$

где n — число метиленовых групп в углеводородном радикале.

Это правило выполняется лишь для водных растворов ПАВ. Для растворов ПАВ в неполярных растворителях поверхностная активность при увеличении длины углеводородного радикала, наоборот, уменьшается (обращение правила Дюкло—Траубе).

Ленгмюр дал теоретическое обоснование правилу Дюкло—Траубе. Поскольку углеводородные цепи не имеют сродства к воде и практически не гидратируются, они вытесняются из водной фазы. В результате молекулы ПАВ концентрируются на границе раздела раствор—воздух и определенным образом ориентируются на ней. Адсорбция молекул ПАВ протекает самопроизвольно, так как энергия Гиббса системы при этом уменьшается. Термодинамическая невыгодность нахождения углеводородных радикалов в водном растворе и стремление их к выходу на границу раздела фаз определяются числом CH_2 -звеньев в цепи. В гомологическом ряду ПАВ при удлинении неполярной части молекул на одну CH_2 -группу растворимость линейно падает, примерно в 3—3,5 раза. В такое же число раз, но повышается адсорбционная активность молекул ПАВ. В соответствии с этим можно записать, что работа адсорбции $W_{\text{адс}}$ в расчете на 1 моль молекул ПАВ, каждая из которых содержит n CH_2 -звеньев, равна:

$$W_{\text{адс}} = -\Delta G = wN_A n, \quad (1.65)$$

где w — работа адсорбции, отнесенная к одной CH_2 -группе.

При адсорбции из разбавленных растворов на основе уравнений Генри (1.27) и изотермы Вант-Гоффа получаем следующее выражение для константы Генри K_{Γ} :

$$K_{\Gamma} = \frac{A}{c} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \text{ или } K_{\Gamma} = \exp\left(\frac{wN_A n}{RT}\right). \quad (1.66)$$

Уравнение (1.66) показывает, что значение константы K_{Γ} с увеличением числа CH_2 -групп в молекуле ПАВ растет в кратное число раз. Для двух соседних членов гомологического ряда ПАВ при условии постоянства концентрации и температуры можно записать:

$$K_{\Gamma(n)} = \exp\left(\frac{wN_A n}{RT}\right) \text{ и } K_{\Gamma(n+1)} = \exp\left(\frac{wN_A (n+1)}{RT}\right). \quad (1.67)$$

Отсюда

$$K_{\Gamma(n+1)}/K_{\Gamma(n)} = \exp\left(\frac{wN_A}{RT}\right) = \text{const} \approx 3,2. \quad (I.68)$$

При малых концентрациях ПАВ в растворе абсолютная величина адсорбции A приблизительно равна гиббсовской адсорбции Γ . Поэтому при $c \rightarrow 0$, согласно уравнениям (I.24) и (I.27), имеем:

$$g = RTK_{\Gamma}. \quad (I.69)$$

Тогда, в соответствии с уравнением (I.68), получаем:

$$g_{n+1}/g_n = \exp\left(\frac{wN_A}{RT}\right) = \text{const}. \quad (I.70)$$

Выражения (I.68) и (I.70) отражают правило Дюкло—Траубе. Они показывают, что отношение поверхностных активностей для соседних гомологов ПАВ является постоянной величиной, определяемой только работой w , т. е. работой выхода одной CH_2 -группы из водной фазы в поверхностный слой, и температурой. При температуре 20°C эта константа равна 3,2. При повышении температуры ее значение уменьшается. Последнее обуславливается возрастанием десорбции молекул ПАВ при повышении температуры и снижением различия между поверхностной активностью гомологов.

По изотермам поверхностного натяжения и адсорбции можно определить некоторые параметры адсорбционных слоев, в частности, площадь s_0 , занимаемую одной молекулой, и толщину поверхностного слоя δ . Для расчета величин s_0 и δ необходимо определить значение предельной адсорбции A_∞ (емкости монослоя). Предельную адсорбцию A_∞ находят по изотермам адсорбции $\Gamma = f(c)$, для построения которых вычисляют несколько значений $d\sigma/dc$. Для веществ с ярко выраженными поверхностно-активными свойствами величину адсорбции A можно принять равной гиббсовской адсорбции Γ (в молях на 1 м^2 поверхности) в довольно широком интервале концентраций растворов. Максимальное значение Γ на изотерме гиббсовской адсорбции отвечает A_∞ .

Площадь s_0 , приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое, вычисляют по уравнению

$$s_0 = 1/(N_A A_\infty). \quad (I.71)$$

Толщину адсорбционных слоев δ рассчитывают по формуле

$$\delta = A_\infty M/\rho, \quad (I.72)$$

где M — молярная масса ПАВ; ρ — плотность ПАВ.

Сопоставление вычисленных значений толщины слоя δ с длинной углеводородной цепи молекул ПАВ дает возможность опреде-

лить их ориентацию в адсорбционном слое и оценить тип поверхностной пленки.

Порядок выполнения работы

Для проведения работы необходимы:

- установка для измерения поверхностного натяжения;
- бюретки;
- конические колбы емкостью 50 мл;
- фильтровальная бумага;
- 0,2М растворы пропилового, бутилового и пентилового спиртов.

Готовят 5 водных растворов пропилового, бутилового и пентилового спиртов разбавлением исходных растворов водой в соответствии с данными:

Объем исходного раствора спирта, мл	25	19	12,5	6,3	3,2
Объем добавляемой воды, мл	0	6	12,5	18,7	21,8
Концентрация раствора, моль/л	0,2	0,15	0,1	0,05	0,025

С помощью установки, указанной преподавателем, определяют поверхностное натяжение приготовленных растворов (методику измерений см. в работе 1).

По полученным данным для каждого спирта строят изотермы поверхностного натяжения и по ним находят поверхностную активность $g = -(d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$, а также значения $d\sigma/dc$ в нескольких точках изотерм.

По уравнению (I.24) вычисляют значения Γ и строят изотермы адсорбции $\Gamma = f(c)$. Данные расчета g , $d\sigma/dc$ и Γ для исследуемых спиртов записывают в таблицу (табл. I.5).

Таблица I.5. Экспериментальные и расчетные данные по адсорбции алифатических спиртов

Концентрация раствора, моль/л	Наибольшее давление в пузырьке Δp или сила отрыва F	Поверхностное натяжение σ_{x-r} , Дж/м ²	Поверхностная активность g , Дж·м/моль	$\frac{d\sigma}{dc}$, Дж·м/моль	Γ , моль/м ²

Затем рассчитывают соотношение поверхностных активностей для соседних гомологов:

$$\frac{g_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}}}{g_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}}} \text{ и } \frac{g_{\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}}}{g_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}}}$$

По изотермам $\Gamma = f(c)$ определяют значения Γ_{\max} и, приняв, что для ПАВ $\Gamma_{\max} = A_{\infty}$, по уравнениям (1.71) и (1.72) рассчитывают s_0 и δ .

Полученные значения сравнивают с табличными и делают вывод об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Работа 6

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДОМ АДсорбЕНТЕ

Цель работы:

получение изотерм поверхностного натяжения растворов ПАВ на границе с воздухом; определение предельной адсорбции ПАВ из водного раствора на угле; вычисление удельной поверхности адсорбента.

Молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной гидрофильной группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COONa}$ и др.) и неполярной гидрофобной группы — углеводородного радикала.

Такие дифильные молекулы, способные взаимодействовать одновременно с полярными и неполярными средами, самопроизвольно накапливаются на границах раздела фаз, понижая энергию Гиббса поверхности и образуя адсорбционный слой определенной структуры. В адсорбционных слоях молекулы ПАВ ориентируются полярными группами в сторону полярной среды (воды), а гидрофобной частью — в сторону менее полярной фазы (воздуха, углеводородной жидкости). По мере заполнения поверхности раздела вода—воздух молекулами ПАВ поверхностное натяжение на этой границе снижается. В разреженных адсорбционных слоях молекулы ПАВ располагаются параллельно поверхности. Такое расположение ПАВ приводит к наибольшему экранированию молекул воды и обеспечивает минимальное поверхностное натяжение раствора.

С ростом концентрации раствора число молекул ПАВ в адсорбционном слое увеличивается. При некоторой концентрации раствора может образоваться предельно насыщенный адсорбционный слой, так называемый «частокол Ленгмюра». В этом случае поверхностный слой отвечает конденсированной пленке, и поверхность воды оказывается сплошь покрытой углеводородными участками молекул ПАВ. Поверхностное натяжение растворов при этих концентрациях приближается к значению поверхностного натяжения самих поверхностно-активных веществ на границе с воздухом.

При введении адсорбентов в растворы ПАВ молекулы поверхностно-активных веществ могут адсорбироваться и на границе жидкости с твердой фазой. Согласно правилу Ребиндера в результате адсорбции ПАВ разность полярностей на границе раздела фаз уменьшается. Все полярные гидрофильные поверхности адсорбируют ПАВ из неполярных и слабополярных жидкостей. неполярные адсорбенты, такие, как уголь или некоторые полимерные материалы, наоборот, хорошо адсорбируют ПАВ из полярных жидкостей.

На адсорбцию ПАВ из растворов существенное влияние оказывает также пористость адсорбента. Влияние пористости определяется соотношением размеров пор и молекул ПАВ. С уменьшением размеров пор адсорбция небольших молекул ПАВ, как правило, возрастает. Однако это наблюдается в тех случаях, когда молекулы ПАВ имеют размеры, позволяющие проникнуть в поры адсорбента.

По истечении определенного времени в системе адсорбент—раствор ПАВ устанавливается равновесие между количеством A молекул ПАВ, перешедших на поверхность адсорбента, и их объемной равновесной концентрацией c . Это равновесие может быть описано уравнением Ленгмюра (1.26), при этом емкость монослоя A_{∞} отвечает предельной адсорбции. Для более точного определения величины A_{∞} предпочтительнее использовать уравнение Ленгмюра в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{c} \quad (1.73)$$

Графически зависимость $1/A = f(1/c)$ выражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя. Тангенс угла наклона прямой позволяет найти константу адсорбционного равновесия K .

Величину адсорбции A для ПАВ обычно рассчитывают, определяя концентрацию раствора до и после адсорбции:

$$A \approx \Gamma = \frac{c_0 - c}{m} V, \quad (1.74)$$

где c_0 , c — начальная и равновесная концентрации ПАВ в растворе; m — масса адсорбента; V — объем раствора ПАВ, в который введен адсорбент.

Разность концентраций поверхностно-активного вещества ($c_0 - c$) удобно определять по изменению поверхностного натяжения раствора.

Определив экспериментально емкость монослоя A_{∞} , по формуле (1.30) можно рассчитать удельную поверхность адсорбента $s_{\text{уд}}$, т. е. поверхность, приходящуюся на единицу массы адсорбента. Для этого необходимо знать площадь s_0 , занимаемую одной молекулой ад-