

54
К12



СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ

Л. Ф. КАБАНОВА, И. А. ПАУЛИ

АДСОРБЦИЯ, ХРОМАТОГРАФИЯ И КАТАЛИЗ

Методические указания для лабораторно-практических
занятий и самостоятельной работы

УДК 501
К12

Кабанова Л.Ф., Паули И.А. **Адсорбция, хроматография и катализ**: Метод. указ. для лабораторно-практических занятий и самостоятельной работы. – Новосибирск: Изд-во СГУПСа, 2006. – 35 с.

Содержат введение, описание лабораторных работ по адсорбции, хроматографии и катализу, контрольные вопросы и задачи.

Указания соответствуют программам курсов «Химия», «Химия воды и микробиология» высших учебных заведений и предназначены для студентов технических специальностей дневного и заочного отделений.

Рассмотрены и рекомендованы к печати на заседании кафедры «Химия».

Ответственный редактор
д-р хим. наук, проф. *С.А. Кутолин*

Рецензенты:
д-р техн. наук, проф. *В.И. Медведев* (НВСЦ «Трансгруз»)
канд. хим. наук, доц. кафедры технической электроники
СибГУТИ *И.Г. Домахин*

© Кабанова Л.Ф., Паули И.А., 2006
© Сибирский государственный университет
путей сообщения, 2006

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция находит широкое применение в разных областях науки и техники. Адсорбция на границе «твердое тело–жидкость» лежит в основе, например, гетерогенного катализа, крашения, стирки. На явлении адсорбции основаны способы очистки газов и жидкостей от различных примесей, в том числе при подготовке питьевой воды, а также воды, подаваемой на электростанции и заводы по производству стройматериалов, при осушке газов, при получении чистых веществ (например, кислорода из воздуха). В медицине адсорбционные методы используются для извлечения вредных веществ из крови (гемосорбция). Особое значение приобретает адсорбционная техника в решении экологических задач, в частности, для очистки сточных вод, выбросов электростанций и различных предприятий.

Российские ученые П. Ребиндер, Ю. Горюнов и Е. Щукин установили, что адсорбция поверхностно-активных веществ (так называются вещества, понижающие поверхностное натяжение) снижает энергию химических связей в поверхностном слое твердого тела и соответственно прочность последнего. Использование этого эффекта позволяет ускорить механическую обработку металлов, бурение и разрушение горных пород.

Широкое применение в самых разных областях науки и практики, например в химии, биологии, медицине и криминалистике, находит метод хроматографии, основанный на динамической адсорбции.

1. АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

1.1. Общие понятия

Адсорбцией называется самопроизвольный процесс поглощения вещества на границе раздела фаз, являющийся одной из стадий поверхностного взаимодействия. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом* (рис. 1.1). Вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, называют *адсорбтивом*, уже адсорбированное вещество — *адсорбатом*.

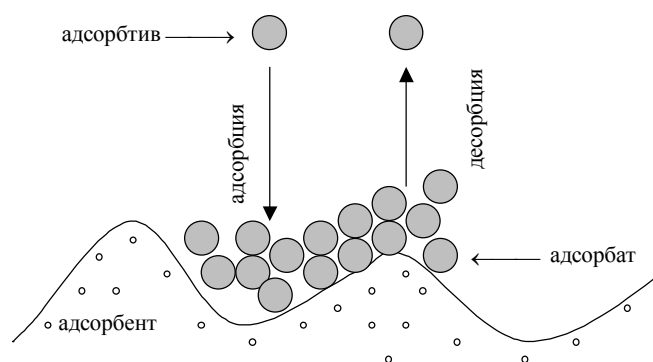


Рис. 1.1. Схема процессов адсорбции и десорбции

Процесс, обратный адсорбции, когда часть молекул с поверхности переходит обратно в объем, называется *десорбцией*. При равенстве скоростей адсорбционного и десорбционного процессов наступает состояние равновесия (равновесная адсорбция).

Часто применяющимися адсорбентами являются древесный или костяной уголь, некоторые сорта глин, силикагель (высушенный осадок кремниевой кислоты), гидроксид алюминия и т. п.

1.2. Поверхностная энергия

Способность поверхности тел адсорбировать различные вещества объясняется особым состоянием молекул или атомов, находящихся в поверхностном слое. Рассмотрим, например,

систему «жидкость – пар». На рис. 1.2 молекула *а* находится внутри жидкости, молекула *б* – в поверхностном слое, а сферы вокруг них – расстояния, на которые распространяются силы межмолекулярного притяжения окружающих молекул. На молекулу *а* равномерно действуют межмолекулярные силы со стороны окружающих молекул, поэтому силы межмолекулярного взаимодействия компенсируются, равнодействующая этих сил равна нулю ($f = 0$). Плотность пара значительно меньше плотности жидкости, так как молекулы удалены друг от друга на большие расстояния. Поэтому молекулы, находящиеся в поверхностном слое, почти не испытывают действия межмолекулярных сил со стороны пара. На них в основном действуют силы притяжения со стороны молекул, находящихся в жидкости. Равнодействующая всех этих сил (ее часто называют *внутренним давлением*) будет направлена внутрь жидкости и стремится втянуть молекулу *а* в глубь жидкой фазы, поэтому поверхность жидкости всегда стремится сократиться (например, капля жидкости всегда стремится принять форму шара, поскольку при данном объеме форма шара обладает минимальной поверхностью).

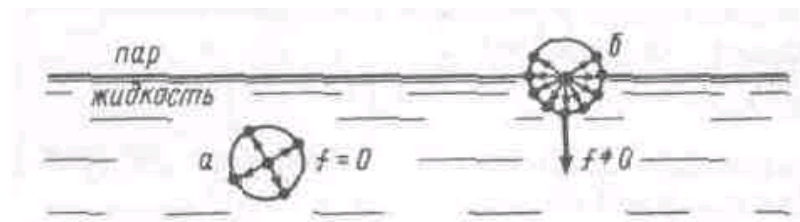


Рис. 1.2. Действие межмолекулярных сил на поверхности раздела и внутри жидкости

Чем сильнее различаются межмолекулярные взаимодействия в граничащих фазах, тем больше внутреннее давление. Для жидкостей на границе с воздухом внутреннее давление очень велико, например, для воды оно составляет 14992 кПа. Чтобы увеличить межфазную поверхность, необходимо перевести часть молекул из объема жидкости на поверхность. Для этого надо совершить работу против внутреннего давления.

Очевидно, чем оно больше, тем больше энергии требуется затратить. Эта энергия сосредотачивается в молекулах, находящихся на поверхности, и называется *поверхностной энергией*.

1.3. Поверхностное натяжение

Наиболее важной характеристикой поверхности является *поверхностное натяжение*, которое характеризует избыток поверхностной энергии, приходящийся на единицу межфазной поверхности (1 м^2), и равно работе, затраченной на образование единицы площади раздела фаз σ ($\text{Дж}/\text{м}^2$), т. е. поверхностное натяжение – это удельная свободная поверхностная энергия.

При постоянных температуре и давлении (чаще всего при таких условиях проводится большинство лабораторных опытов) под *поверхностной энергией* понимается изменение энергии Гиббса при образовании поверхности ΔG . Она равна произведению удельной поверхностной энергии σ на площадь поверхности раздела фаз S :

$$\Delta G = \sigma S. \quad (1.1)$$

Свободная энергия – это энергия, за счет которой можно произвести работу.

Удельная поверхностная энергия определяется природой того или иного вещества. Чем выше энергия взаимодействия между частицами вещества, тем выше удельная поверхностная энергия. Например, поверхностное натяжение на границе с воздухом для ртути составляет 49955, для воды – 7493, для бензола – 2977 $\text{Дж}/\text{м}^2$ при 20 °С.

С увеличением температуры удельная поверхностная энергия уменьшается. Для большинства неполярных жидкостей вдали от критической температуры удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) σ линейно убывает с увеличением температуры:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha (T - T_0), \quad (1.2)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение при температуре T_0 ; $\alpha \approx 0,1 \text{ мДж}/(\text{м}^2\text{К})$.

Вблизи критической температуры поверхностное натяжение равно нулю.

1.4. Количественные характеристики адсорбции

Превышение концентрации i -го компонента в поверхностном слое, приходящегося на единицу площади поверхности, по сравнению с его количеством в объеме фазы, определяет избыточную (или гиббсовскую) адсорбцию Γ_i :

$$\tilde{A} = \frac{(c_i^0 - c_i)V_s}{S}, \quad (1.3)$$

где c_i^0 и c_i – молярная концентрация i -го компонента в поверхностном слое и в объеме фазы; V_s – объем поверхностного слоя; S – площадь поверхностного слоя.

В тех случаях, когда способность вещества к адсорбции резко выражена, адсорбцию характеризуют величиной абсолютной адсорбции A_i , определяемой количеством вещества v_i^0 , приходящегося на единицу поверхности S :

$$A_i = v_i^0/S \text{ моль/дм}^2, \quad (1.4)$$

где v_i^0 – количество вещества в поверхностном слое, S – площадь поверхностного слоя.

Если же площадь поверхности S измерить трудно (например, для пористых твердых тел), количество i -го компонента v_i^0 (или его массу m_i^0) относят к массе адсорбента m , используя величину удельной адсорбции α_i^0 :

$$\alpha_i = v_i^0/m \text{ моль/кг или } \alpha_i = m_i^0/m \text{ кг/кг.} \quad (1.5)$$

Если адсорбтивом является газ, вместо его количества или массы применяют его объем, исходя из того, что при нормальных условиях (0°C , $101,3 \text{ кПа}$) 1 моль любого газа занимает объем, равный $22,4 \text{ дм}^3$. Тогда α_i измеряется $\text{дм}^3/\text{кг}$.

Количество адсорбированного вещества зависит от величины поверхности адсорбента и внешних условий – температуры, давления и концентрации.

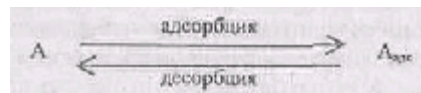
1.5. Термодинамика адсорбции

Поскольку адсорбция протекает самопроизвольно, то изменение энергии Гиббса при адсорбции имеет отрицательное значение $\Delta G_{\text{адс}} < 0$. Тепловой эффект адсорбции также имеет отрицательное значение $\Delta H_{\text{адс}} < 0$.

Так как адсорбция обычно протекает из газовой фазы на поверхность раздела фаз газ – жидкость, газ – твердое тело

либо из жидкой фазы на поверхность раздела фаз жидкость – твердое тело, то в процессе адсорбции происходит упорядочение адсорбированных частиц, и энтропия системы уменьшается, т. е. $\Delta S_{\text{адс}} < 0$.

Отсюда следует, что с увеличением температуры энергия Гиббса системы возрастает, и при некоторой температуре T_p наступает равновесие, когда скорость адсорбции равна скорости десорбции



В этом случае $\Delta G_{\text{адс}} = 0$ и $T_p \Delta S_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}}$.

При $T > T_p$ равновесие сдвигается в сторону десорбции, т. е. при увеличении температуры адсорбция уменьшается. Таким образом, вещество можно адсорбировать при невысокой температуре и десорбировать при более высокой температуре.

1.6. Классификация адсорбционных процессов

В зависимости от природы адсорбционных сил различают физическую и химическую адсорбции. При любой адсорбции происходит уменьшение энергии системы, т. е. выделяется теплота ($\Delta H_{\text{адс}} < 0$, процесс экзотермический).

Физическая адсорбция характеризуется слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами и энергией межмолекулярного взаимодействия частиц адсорбента и адсорбата и является обратимым процессом. Кроме того, физическая адсорбция малоспецифична (в незначительной степени зависит от природы адсорбата), не локализована (адсорбированные молекулы могут передвигаться по поверхности адсорбента), может приводить к образованию нескольких адсорбционных слоев и уменьшается с ростом температуры. В результате физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свои индивидуальные особенности.

При химической адсорбции (хемосорбции) между частицами адсорбента и адсорбата возникают химические связи, происходит перераспределение электронной плотности в адсорбированном комплексе, ведущее к ослаблению или разрыву

определенных связей в молекуле адсорбированного вещества, т. е. хемосорбция, по сути, есть химическая реакция на поверхности раздела фаз. Хемосорбция необратима, специфична (определяется свойствами взаимодействующих молекул) и локализована (положение адсорбированных молекул фиксировано в пределах одного адсорбционного слоя). С ростом температуры хемосорбция может увеличиваться. Процесс хемосорбции характеризуется большими величинами энтальпии ($|\Delta H_{\text{адс}}| = 25 \dots 450$ кДж/моль) по сравнению с физической адсорбцией ($|\Delta H_{\text{адс}}| = 10 \dots 25$ кДж/моль). Тепловой эффект хемосорбции близок к тепловому эффекту химических реакций.

1.7. Адсорбция на границе раздела фаз твердое тело – жидкость

Адсорбция углем органических веществ из раствора была открыта в 1785 г. Т.Е. Ловитцем (Россия). В зависимости от типа адсорбирующихся частиц различают молекулярную и ионную адсорбцию.

Молекулярная адсорбция осуществляется из растворов неэлектролитов. Особенности молекулярной адсорбции из раствора – наличие растворителя, его конкурентная адсорбция и взаимодействие с адсорбатом. Молекулы растворенного вещества могут взаимодействовать как с молекулами растворителя, так и с частицами на поверхности адсорбента. Поэтому адсорбция зависит от соотношения сил этих взаимодействий, а также сил взаимодействия растворителя с адсорбентом.

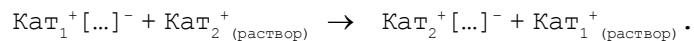
П.А. Ребиндер (Россия) предложил правило выравнивания полярностей, согласно которому на полярных адсорбентах лучше всего адсорбируются полярные адсорбаты из неполярных растворителей, а на неполярных адсорбентах – неполярные адсорбаты из полярных растворителей.

С повышением температуры адсорбция уменьшается, поскольку $\Delta H_{\text{адс}} < 0$, однако могут быть исключения для некоторых узких диапазонов температур, когда адсорбция с увеличением температуры возрастает. Это происходит в случае, если с увеличением температуры растворимость адсорбата значительно снижается. Зависимость адсорбции от концентрации адсорбата может иметь разную форму. Наиболее часто для

описания процессов используют уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха.

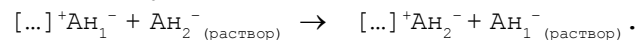
Ионная адсорбция на твердой поверхности наблюдается при соприкосновении этой поверхности с растворами электролитов. Ионы одного знака удерживаются на поверхности адсорбента сильнее, чем ионы другого знака. Это определяется электростатическими и химическими силами, которые зависят от свойств поверхности и ионов. При адсорбции ионов на кристаллических поверхностях соблюдается *правило Фаянса – Панета*: адсорбируются те ионы, которые способны дотраивать кристаллическую решетку твердого тела, находятся в избытке и дают труднорастворимые соединения. Например, на кристаллической поверхности AgI в растворе нитрата серебра AgNO₃ будут адсорбироваться ионы Ag⁺, способные дотраивать кристаллическую решетку, при этом поверхность твердого тела приобретет положительный заряд. В растворе KI на этой же поверхности будут адсорбироваться ионы I⁻, и поверхность зарядится отрицательно.

Ионообменная адсорбция – взаимный обмен ионами между раствором электролита и твердой поверхностью. При этом происходят адсорбция ионов из раствора электролита и десорбция ионов из твердой поверхности (ионита) в раствор. *Иониты* представляют собой вещества, способные к ионному обмену при контакте с растворами электролитов. По знаку обмениваемых ионов различают катиониты и аниониты. Они состоят из каркаса (матрицы), который обладает определенным зарядом и ионом, способным к обмену. *Катионит* имеет закрепленные анионогенные группы и катионы, способные к обмену с окружающей средой. Если обозначить каркас катионита через [...], то типичная реакция катионного обмена выглядит следующим образом:



Катиониты содержат катионы Kat₁⁺, которые способны обмениваться на такие ионы раствора, как H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и др.

Аниониты содержат закрепленные катионогенные группы и способные к обмену анионы:



У анионитов обменными являются анионы: OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} и др.

1.8. Хроматография

Динамический метод разделения и анализа многокомпонентных систем как органической, так и неорганической природы, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции, получил название хроматографии.

Хроматография открыта в 1903 г. русским ученым М.С. Цветом. Сущность метода заключается в следующем. Раствор исследуемой смеси вводят в «хроматографическую колонку» – стеклянную трубку, заполненную адсорбентом, предварительно промытым, а затем пропитанным растворителем. Компоненты смеси адсорбируются в верхней части колонки, не разделяясь или разделяясь лишь частично; образуется первичная хроматограмма (рис. 1.3, а). Затем ее «проявляют». Для этого в колонку подают чистый растворитель (элюент), который десорбирует ранее адсорбированные вещества и перемещает их со своим потоком вниз по колонке. При движении по колонке происходят многократные акты адсорбции и десорбции, приводящие к разделению компонентов смеси в соответствии с законом адсорбционного замещения Цвета (1910 г.), который состоит в следующем: если растворенные вещества А, В, С, ... по своему относительному сродству к адсорбенту образуют адсорбционный ряд $A > B > C \dots$, тогда каждый из членов адсорбционного ряда вытесняет последующий и, в свою очередь, вытесняется предыдущими, более сильно адсорбируемыми. В результате на колонке образуется проявленная хроматограмма (рис. 1.3, б): в верхней части колонки находятся вещества, которые сильнее адсорбируются данным адсорбентом, а в нижней – менее. Цвет применил этот метод для разделения на адсорбентах белого цвета (мел, оксид кальция, крахмал, целлюлоза) смеси пигментов листьев растений. Проявленная хроматограмма расцветивалась зонами разнообразной окраски. Отсюда возникло название предложенного Цветом метода – хроматография («цветозапись» от греч. «хромос» – цвет, «графэ» – писать).

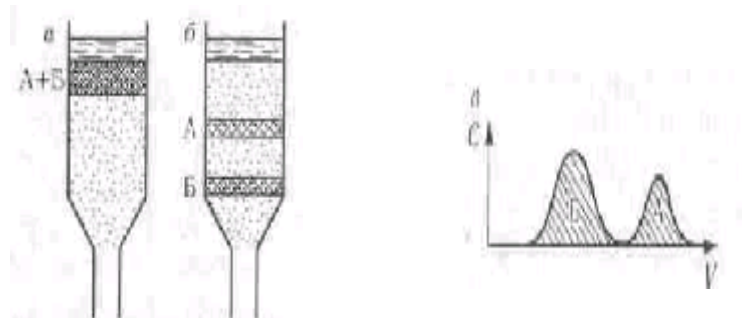


Рис. 1.3. Проявительная (элюентная) хроматография:
 а – первичная хроматограмма; б – проявленная хроматограмма; в –
 выходная кривая проявительного анализа

Продолжая промывание колонки растворителем, добиваются выхода из нее разделяющихся веществ, которые обнаруживают путем анализа последовательных порций вытекающего из колонки раствора (элюата). Если построить выходную кривую, т. е. график зависимости концентрации элюата (C) от объема пропущенного через колонку раствора (V), то на этой кривой выходу компонентов исходной смеси из колонки соответствуют хроматографические пики (рис. 1.3, в). Часто не происходит полного разделения компонентов и отдельные пики взаимно перекрываются. Построение выходных кривых является наиболее распространенной формой колоночной хроматографии, так как не связано ни с окраской разделяемых компонентов, ни с цветом адсорбента.

В зависимости от преобладающего физико-химического сорбционного процесса, определяющего разделение компонентов смеси, различают хроматографию адсорбционную, ионообменную, осадочную и распределительную. Например, вариант, предложенный и разработанный Цветом, называется адсорбционной хроматографией, так как основан на различии в адсорбируемости веществ, т. е. на различии в распределении вещества между поверхностью адсорбента и элюентом. Фильтровальная бумага также обладает адсорбционной способностью. Если на бумагу капнуть смесью красящих веществ, на ней

образуются цветные пятна (бумажная хроматограмма). Вещества с большей адсорбционной способностью окажутся в центре пятна, с меньшей – отойдут к периферии.

Ионообменная хроматография основана на обменной адсорбции: ионы, содержащиеся в хроматографируемом растворе, обмениваются на эквивалентное количество подвижных ионов, входящих в состав адсорбента. Хроматограммы образуются вследствие различной способности к обмену ионов хроматографируемого раствора.

Реакция ионного обмена обратима. Химически чистая окись алюминия практически не обладает способностью к ионному обмену. Для использования окиси алюминия в качестве ионита ее активизируют, т.е. придают ей ионогенную группу, способную к обмену. Для этого окись алюминия осаждают из раствора алюмината натрия. Такой препарат называется алюминатной окисью алюминия и имеет состав $\text{NaAlO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. В общем виде ионный обмен двух одновалентных катионов выразится уравнением



где M_1 – катион адсорбента (в рассматриваемом случае это ион Na^+), способный к обмену на катион M_2 , находящийся в растворе; X и Z – анионы адсорбента и раствора.

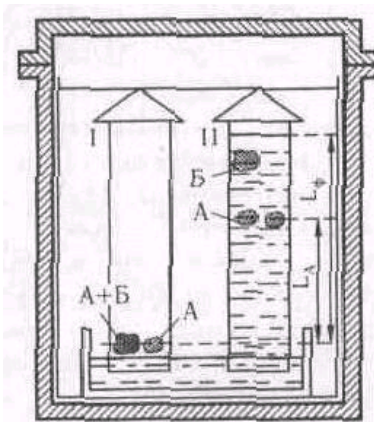


Рис. 1.4. Восходящая распределительная хроматография на бумаге

Большое значение для анализа очень малых объемов растворов (0,01–0,1 мл) приобрела распределительная хроматография на бумаге, предложенная Консденом в 1944 г. Она основана на том, что между двумя несмешивающимися жидкостями третий компонент распределяется в соответствии с характерным для этого вещества коэффициентом распределения, представляющим отношение его концентраций в граничащих жидкостях (закон распределения).

Для осуществления хроматографического процесса необходимо, чтобы один слой жидкости перемещался относительно другого. В этом случае распределение растворенных веществ между двумя слоями жидкости происходит многократно в динамических условиях. При хроматографии на бумаге одна, более полярная жидкость сорбируется волокнами бумаги, образуя фиксированную (неподвижную) жидкую фазу; другая, менее полярная жидкость, смачивая волокна бумаги, поднимается по листу в силу явления капиллярного поднятия.

На рис. 1.4 показана схема распределительной хроматографии на бумаге («восходящая хроматография»). На стартовую линию полости хроматографической бумаги раздельно наносят по капле исследуемого раствора смеси веществ (А + В) и предполагаемого компонента смеси – «свидетеля» (рис. 1.4, I). Нижний край полоски бумаги погружают в растворитель. Когда фронт растворителя почти достигнет верхнего края полоски бумаги, пройдя путь L_0 (рис. 1.4, II), компоненты исходной смеси при правильно подобранной системе растворителей разделяются на ряд пятен, которые выявляют соответствующими цветными реакциями на ожидаемые компоненты и сравнением с положением пятен «свидетелей». Путь, пройденный компонентом А исходной смеси (L_A), определяется коэффициентом распределения для данного вещества. Относительная величина этого пути L_A/L_0 , обозначаемая R_A , является характерной для каждого вещества в определенной системе растворителей:

$$R_A = \frac{\text{Расстояние, пройденное пятном}}{\text{Расстояние, пройденное растворителем}} = \frac{L_A}{L_0}. \quad (1.6)$$

Для разделения и идентификации неорганических ионов на бумаге обычно применяют методы хемосорбционной хроматографии. В этом случае бумага пропитывается (импрегнируется) раствором соответствующего реагента (осадителя, комплексообразователя, окислителя, восстановителя) и называется модифицированным сорбентом.

Разделяемые компоненты могут находиться в подвижной жидкой или газовой фазе, а неподвижная фаза может быть как твердой, так и жидкой. Зерна адсорбента или ионита могут заполнять колонну (колоночная хроматография) или составлять тонкий плотный слой на стеклянной пластинке (тонкослойная хроматография). Жидкий адсорбент может наноситься на стенки узкой длинной капиллярной трубки (капиллярная хроматография).

В основе качественного анализа лежит различное расположение зон, имеющих определенный цвет на хроматограмме. Если образующиеся осадки не окрашены, то для их обнаружения хроматограмму обрабатывают проявителями, т.е. веществами, дающими характерную окраску с осадками.

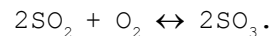
1.9. Катализ

Катализом называется явление увеличения скорости реакций под действием веществ-катализаторов, которые, принимая участие в процессе, при его окончании остаются химически неизменными. В настоящее время более 90 % всех новых внедряемых химико-технологических процессов проводится с участием катализаторов. Ежегодные объемы промышленного производства веществ с участием каталитических реакций достигают десятков и даже сотен миллионов тонн. Примерами реализованных в промышленности каталитических процессов являются синтез аммиака из азота и водорода на катализаторе из железа с добавками оксидов K_2O , Na_2O , MgO , Al_2O_3 и др; окисление аммиака $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$ на платиновом катализаторе, играющее главную роль в процессе получения азотной кислоты и азотных минеральных удобрений.

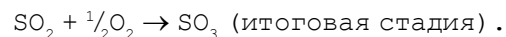
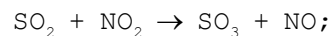
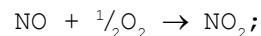
При увеличении скорости реакции под действием катализатора катализ называется *положительным*, при ее уменьшении – *отрицательным*. Иначе отрицательный катализ назы-

вают *ингибированием*, а вещество, уменьшающее скорость реакции, – *ингибитором*. Примером ингибирования является уменьшение скорости окисления сульфита натрия кислородом воздуха ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$) под действием этанола.

По фазовому принципу катализ разделяют на *гомогенный* и *гетерогенный*. При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу. Примером газофазного каталитического процесса может служить окисление диоксида серы до триоксида серы под действием катализатора – оксида азота:



Явление гомогенного катализа объясняется теорией промежуточных соединений, согласно которой в присутствии катализатора реакция протекает с его участием и в несколько стадий:



Схематично это может быть выражено так:



$\text{A} + \text{K} \leftrightarrow \text{AK}$ (K – катализатор, AK – промежуточное соединение);

$\text{AK} + \text{B} \leftrightarrow \text{AB} + \text{K}$ (катализатор K после реакции оказывается в химически неизменном виде).

Ускорение реакции достигается благодаря тому, что скорости отдельных стадий во много раз больше скорости реакции: $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{AB}$.

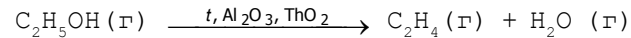
В гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в различных фазах, а процесс идет на границе раздела фаз. Примером гетерогенного катализа является окисление диоксида серы до триоксида серы $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ на катализаторе из оксида ванадия (V) в промышленном производстве серной кислоты.

Действие катализатора в гетерогенных процессах связано с адсорбцией реагирующих веществ на его поверхности. В этих случаях адсорбция носит явно выраженный специфический характер, т. е. в большой степени зависит от природы катализатора и реагирующего вещества. Под влиянием силового поля

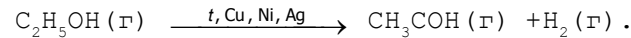
катализатора электронные оболочки адсорбированных молекул деформируются, а сами молекулы становятся более активными и реакционноспособными. Для того чтобы реакция началась, потребуется меньшая энергия активации, чем для той же реакции, но без катализатора.

Снижение энергии активации, необходимой для протекания реакции, является главной причиной ускоряющего действия катализаторов. Показателен тот факт, что с участием катализатора реакции протекают при температуре более низкой, чем без него.

Важным свойством катализаторов является *селективность* (избирательность) их действия, проявляющаяся в увеличении данным катализатором только одной из нескольких возможных реакций. Например, при 300...400 °С этанол разлагается на этилен и воду (катализаторы – оксиды алюминия или тория):



или на ацетальдегид и водород (катализаторы – медь, никель, серебро):



Вещества, ничтожно малые примеси которых могут сильно снижать или полностью подавлять активность катализатора, называются *каталитическими ядами*, а процесс – отравлением катализатора. К характерным каталитическим ядам относятся соединения серы, фосфора, мышьяка, цианиды, монооксид углерода и др. Например, содержание серы в железном катализаторе, применяемом при синтезе аммиака, в количестве около 0,01 % сильно снижает активность катализатора.

Другие вещества (промоторы), напротив, при введении в малых количествах увеличивают активность катализаторов, хотя сами таковыми не являются. В качестве промоторов применяют металлы и их оксиды и соли (например, K_2O , Na_2O , MgO , Al_2O_3 добавляют к железному катализатору при синтезе аммиака).

Контрольные вопросы

1. Какова причина возникновения избыточной поверхностной энергии?
2. Что называется поверхностным натяжением? От чего зависит величина σ ?
3. Что такое адсорбция? Какие причины обуславливают адсорбционную способность вещества?
4. Как можно сместить адсорбционное равновесие?
5. Чем отличается физическая адсорбция от хемосорбции? Какова природа сил, вызывающих физическую и химическую адсорбции?
6. Как зависит молекулярная адсорбция от природы растворенного вещества, растворителя и адсорбента?
7. Приведите примеры адсорбционных процессов в промышленности и технике.
8. В чем основное отличие хроматографии от других адсорбционных процессов?
9. Чем отличаются катализаторы от других веществ, влияющих на скорость реакции? Приведите примеры катализаторов.
10. Что такое гомогенный и гетерогенный катализ? Приведите примеры того и другого типа катализа.
11. Объясните роль адсорбции в процессах гетерогенного катализа.
12. Каково влияние катализаторов на энергию активации?

2. ЗАДАЧИ

2.1. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определение количества вещества, поглощаемого адсорбентом.

Активная площадь поверхности активированного древесного угля достигает 1000 м^2 на 10^{-3} кг угля. Сколько молекул фосгена поглотится $0,25 \text{ м}^2$ площади поверхности угля, если 10^{-3} кг угля может адсорбировать $0,440 \text{ л}$ фосгена?

Решение. Определяют число молекул, содержащихся в $0,440 \text{ л}$ фосгена. Моль любого газа (н. у.) занимает объем, равный $22,4 \text{ л}$, и содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул:

22,4 л газа – $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул;

0,44 л газа – x молекул;

$$x = \frac{0,44 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 0,118 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

Следовательно, 10^{-3} кг угля, т. е. 1000 м^2 его площади поверхности, поглощают $0,118 \cdot 10^{23}$ молекул фосгена. Затем определяют число молекул, поглощаемое $0,25 \text{ м}^2$ площади поверхности угля:

1000 м^2 угля – $0,118 \cdot 10^{23}$ молекул;

$0,25 \text{ м}^2$ угля – y молекул;

$$y = \frac{0,25 \cdot 0,118 \cdot 10^{23}}{1000} = 3 \cdot 10^{18} \text{ молекул.}$$

Ответ: $0,25 \text{ м}^2$ площади поверхности угля поглотит $3 \cdot 10^{18}$ молекул фосгена.

Пример 2. Вычисление теплоты адсорбции.

При поглощении мелкоизмельченным железом $42,5 \cdot 10^{-3}$ кг аммиака выделяется $177,8$ кДж теплоты. Рассчитайте теплоту адсорбции на мелкоизмельченном железе.

Решение первым способом. Теплотой адсорбции называют количество теплоты, выделяемое при поглощении 1 моль вещества поверхностью адсорбента. $M(\text{NH}_3) = 17$ г/моль. Для определения теплоты адсорбции составляем пропорцию:

при поглощении $42,5 \cdot 10^{-3}$ кг NH_3 – $177,8$ кДж;

при поглощении $17 \cdot 10^{-3}$ кг NH_3 – x кДж;

$$x = \frac{17 \cdot 10^{-3} \cdot 177,8}{42,5 \cdot 10^{-3}} = 71,1 \text{ кДж.}$$

Ответ: теплота адсорбции NH_3 на мелкоизмельченном железе равна $-71,1$ кДж/моль.

Решение вторым способом. Количество моль аммиака, который адсорбировался в данном процессе, составило

$$n = m/M = 42,5/17 = 2,5 \text{ моль.}$$

Тепловой эффект адсорбции составит:

$$\Delta H_{\text{адс}} = -177,8/2,5 = -71,12 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 3. Определение активности катализатора.

Промышленная установка, работающая на ванадиевом катализаторе (V_2O_3), производит в сутки 30 000 кг моногидрата H_2SO_4 . Объем катализатора в установке 0,7 м³. Подсчитайте активность катализатора.

Решение. Мерой активности катализатора является изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора. Количественно активность катализатора оценивается производительностью катализатора (A_k). Под производительностью катализатора подразумевают количество вещества, выделяемое в единицу времени с единицы площади поверхности (S_k), массы (m_k) или объема (V_k) катализатора. Производительность катализатора (A_k) равна

$$A_k = \frac{m}{\tau V_k},$$

где m – масса получаемого вещества; τ – время протекания процесса.

Для определения производительности катализатора выразим время в часах:

$$A_k = \frac{30000}{24 \cdot 0,7} = 1785,7 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч}).$$

Таким образом, активность ванадиевого катализатора при получении моногидрата H_2SO_4 равна 1785,7 кг/(м³·ч).

2.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Активная площадь поверхности активированного древесного угля достигает 1000 м² на 1 г угля. Рассчитайте массу фосгена, которая должна поглотиться 0,10 м² площади поверхности угля, если 1 г угля адсорбирует 0,440 л фосгена.

Ответ: $0,19 \cdot 10^{-3}$ г.

2. Один грамм силикагеля имеет активную площадь поверхности, равную 465 м². Сколько молекул брома поглощается 1 м² площади поверхности адсорбента, если 10 г силикагеля могут адсорбировать $5 \cdot 10^{-6}$ кг брома?

Ответ: $4,05 \cdot 10^{15}$ молекул.

3. Площадь поверхности 10^{-6} м^2 активированного угля равна 1600 м^2 . Какой объем аммиака могут адсорбировать $25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ активированного угля, если принять, что вся поверхность полностью покрыта мономолекулярным слоем аммиака? Условно можно считать, что поперечное сечение молекулы NH_3 представляет собой квадрат с длиной стороны $2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, и что при полном заполнении поверхности соседние молекулы касаются друг друга.

Ответ: 37,2 л.

4. Тепловой эффект адсорбции аммиака мелкораздробленной медью $\Delta H_{\text{адс}} = -29,3 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте, какой объем аммиака поглотился медью (н. у.), если в процессе адсорбции выделилось $158,6 \text{ кДж}$ теплоты.

Ответ: 121,3 л.

5. Тепловой эффект адсорбции аммиака мелкораздробленным никелем $\Delta H_{\text{адс}} = -46 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте, сколько теплоты выделилось при адсорбции 2,8 л аммиака (н. у.).

Ответ: 5,75 кДж.

6. При адсорбции 2,8 г кислорода активированным углем выделилось $1,36 \text{ кДж}$ теплоты. Рассчитайте тепловой эффект процесса адсорбции.

Ответ: 15,54 кДж/моль.

7. При адсорбции 5,6 л аммиака (н. у.) мелкораздробленным никелем выделилось $11,5 \text{ кДж}$ теплоты. Рассчитайте тепловой эффект процесса адсорбции.

Ответ: 15,54 кДж/моль.

8. Теплота адсорбции аммиака на мелкораздробленной меди равна $29,3 \text{ кДж/моль}$. Какой объем аммиака поглотился медью, если при этом выделилось $158,6 \text{ кДж}$ теплоты?

Ответ: 121,3 л.

9. Активная площадь поверхности активированного угля достигает 1000 м^2 на 1 г угля. Сколько молекул фосгена поглощается 5 м^2 площади поверхности угля, если адсорбционная способность угля составляет для фосгена COCl_2 0,440 л газа на 1 г угля?

Ответ: $0,59 \cdot 10^{20}$ молекул.

10. При адсорбции аммиака мелкодробленым никелем выделяется 46 кДж/моль теплоты. Сколько теплоты выделяется, если никелем поглотится 2,8 л аммиака?

Ответ: 5,75 кДж.

11. При адсорбции 2,8 г кислорода активированным углем при 68 К выделяется 1,36 кДж теплоты. Вычислите теплоту адсорбции кислорода на угле.

Ответ: 15,54 кДж/моль.

12. При окислении NH_3 на платиновом катализаторе было получено в течение суток 1440 кг HNO_3 . Для окисления было использовано 0,064 кг катализатора. Рассчитайте активность катализатора.

Ответ: 937,5 кг/(кг·ч).

13. За 12 ч было синтезировано 45 000 кг NH_3 . Объем использованного катализатора 1,2 м³. Определите производительность катализатора.

Ответ: 3125 кг/(м³·ч).

14. Найдите объем катализатора для синтеза NH_3 , если производительность установки 5000 м³ аммиака в час. Производительность используемого катализатора 2000 кг/(м³·ч).

Ответ: 1,9 м³.

15. Рассчитайте удельную поверхность твердого тела, раздробленного на кубики с размером ребер 10^{-7} м.

16. Сколько частиц кубической формы с ребром, равным $2 \cdot 10^{-8}$ м, и плотностью $8 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ может получиться при измельчении 0,2 кг вещества? Определите удельную и общую поверхность полученного измельченного вещества.

17. Какова удельная поверхность 1 кг адсорбента с диаметром частиц, равным $0,08 \cdot 10^{-3}$ м? Плотность адсорбента 0,01 кг/м³.

18. Сколько частиц содержится в адсорбенте массой $2 \cdot 10^{-3}$ кг, плотностью $1,3 \cdot 10^3$ кг/м³ и средним диаметром частиц $5 \cdot 10^{-8}$ м?

19. Рассчитайте удельную и общую поверхность $2 \cdot 10^{-3}$ кг металла, раздробленного на правильные кубики с длиной ребра $2 \cdot 10^{-8}$ м. Плотность металла равна $1,3 \cdot 10^3$ кг/м³.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 1. Адсорбция и десорбция.

Избирательность адсорбции

Цель работы: проверить адсорбционную способность угля, качественно проследить адсорбцию нескольких слабоокрашенных растворов и возможность обратного процесса десорбции; избирательность адсорбции.

Приборы и реактивы: пробирки, воронки, фарфоровые ступки с пестиком, колбы на 50–100 мл, фильтровальная бумага, активированный уголь, разбавленные растворы (0,05 %) фуксина, йода, метиленового синего, сульфата меди, дихромата калия, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, берлинской лазури, эозина (или флуоресцеина), метилвиолета; 2 М растворы HCl , NaOH ; 0,05 %-ные растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,1 М раствор изоамилового спирта, этиловый спирт, каолин, шерсть.

Выполнение работы

Опыт 1. Адсорбция углем различных веществ из растворов.

А. В пробирки наливают по 5 мл, в первую – 0,1 М раствор изоамилового спирта, во вторую – слабый раствор фуксина, в третью – раствор йода. В каждую пробирку вносят 0,5 г истолченного активированного угля, взбалтывают в течение 5 мин и фильтруют. Сохраняются ли запах изоамилового спирта и окраска фуксина и йода?

Б. В две пробирки наливают по 10 мл 0,05 %-ного раствора нитрата свинца. В первой пробирке при действии раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуется объемистый осадок PbCrO_4 . Во вторую пробирку вносят 0,5 г растертого активированного угля, взбалтывают в течение 3–5 мин, затем фильтруют в чистую пробирку; при действии на фильтрат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ осадок не образуется. Следовательно, вследствие адсорбции ионов свинца в растворе практически нет.

Опыт 2. Для каждой концентрации адсорбата (при данной температуре) существует адсорбционное равновесие «адсорбция ↔ десорбция».

А. В пробирки наливают по 5 мл сильно разбавленных окрашенных растворов фуксина, метиленового синего, сульфата меди, дихромата калия, гидроксида железа, берлинской

лазури, эозина (или флуоресцеина), метилвиолета. В каждую пробирку вносят по 0,25 г растертого активированного угля. После взбалтывания в течение 5–10 мин смеси фильтруют через обыкновенные фильтры. Получают бесцветные фильтраты, если растворы не были слишком концентрированными.

Б. Часть угля с фильтра, через который отфильтровывалась смесь угля с фуксином, переносят в пробирку с водой, а другую часть – в пробирку со спиртом и взбалтывают. Вода в первой пробирке остается бесцветной, во второй – спирт окрасится. Таким образом, фуксин сохранился на поверхности угля, откуда и был извлечен подходящим растворителем; произошла десорбция фуксина.

Опыт 3. Избирательность адсорбции можно проследить:

а) на адсорбции кислых и основных красок каолином. Для этого в пробирки соответственно наливают по 5 мл разбавленных растворов эозина (или флуоресцеина) и метиленового синего. В каждую пробирку вносят по 0,5 г каолина, взбалтывают и фильтруют. Эозин (или флуоресцеин) не адсорбируется каолином, а метиленовый синий – адсорбируется;

б) на окрашивании шерсти в разных средах. В три пробирки наливают соответственно по 10 мл 0,05 %-го раствора метиленового синего, только во вторую прибавляют 10 капель 2 М раствора HCl, а в третью – 10 капель 2 М раствора NaOH. В каждую пробирку вносят по несколько белых шерстяных ниток, оставляют их на 20–30 мин при комнатной температуре, а затем нити тщательно отполаскивают в воде. Шерсть интенсивно окрашивается в щелочном растворе, слабо – в нейтральном и не окрашивается в кислом. Что происходит с шерстью в пробирках?

Лабораторная работа 2. Хроматографический анализ

Цель работы: анализ смесей растворов методами адсорбционной, ионообменной и бумажной хроматографии.

Приборы и реактивы: колонки (стеклянные трубочки или пробирки с отверстием у дна длиной 70–80 мм и диаметром 6–8 мм), заполненные адсорбентом на высоту примерно $\frac{2}{3}$ пробирки и прикрытые ватными тампонами; фарфоровые ванночки, стеклянные палочки для перемешивания смесей,

пипетки; фильтровальная бумага; 1 %-ные растворы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 1,5 %-ные растворы FeCl_3 , CuSO_4 , CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; 2 %-ные растворы $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, KI , K_2CrO_4 ; 10 %-ные растворы солей Na_2HPO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_3$.

Адсорбционная хроматография

Опыт 1. Определение ионов Cr^{3+} , Co^{2+} .

В чистой фарфоровой ванночке приготовить смесь 2 %-ных растворов $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (по 10 капель каждого раствора). Набрать пипеткой 1 мл и осторожно вылить в колонку с адсорбентом. Наблюдать образование цветных колец. Зарисовать, сделать вывод.

Опыт 2. Адсорбция на твердых адсорбентах в колонках.

Приготовьте две адсорбционные колонки. Из растворов 1,5 %-ной концентрации приготовьте две смеси: одну составьте из 1 мл $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 1 мл $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ другую – из 1 мл $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и 1 мл $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. В одну из адсорбционных колонок налейте 1 мл первой смеси. Колонка должна находиться в штативе вертикально (не наклонять). Происходит свободная фильтрация раствора, и когда верхний мениск жидкости опустится до верхнего тампона, тотчас прилейте примерно 1 мл воды. Наблюдайте образование окрашенных зон в колонке.

Точно так же проделайте анализ второй приготовленной смеси. Распределите ионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} по их способности к адсорбции в данных условиях, обратив внимание на местоположение розовой зоны, содержащей ионы Co^{2+} , в первой и во второй колонках.

Опыт 3. Определение ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} . В фарфоровой ванночке приготовить смесь 1,5 %-ных растворов FeCl_3 , CuSO_4 , CoCl_2 (по 10 капель каждого раствора), перемешать, набрать пипеткой 1 мл смеси и медленно, по каплям, вылить в колонку с адсорбентом Al_2O_3 .

Через некоторое время на адсорбенте появляются отчетливые цветные кольца адсорбированных веществ. По окраске зон определить порядок адсорбции взятых катионов. Зарисовать, сделать вывод.

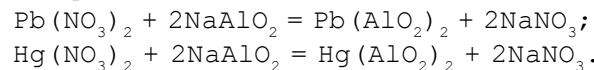
Опыт 4. Определение ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} в растворах солей низкой концентрации.

Через колонку с сухой окисью алюминия (высота столба адсорбента 2,5 см, диаметр колонки 0,8 см) пропускают 3 мл раствора, содержащего 0,05 % CuSO_4 и 0,05 % FeCl_3 . Скорость вытекания должна составлять 1 мл за 10 мин. Качественной реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ подтверждают отсутствие в элюате ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} . В зависимости от адсорбируемости и скорости движения железо и медь распределяются на разных уровнях колонки. Для их выявления через колонку пропускают со скоростью 1 мл за 10 мин 1 %-ный раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Проявляется синяя зона берлинской лазури и коричневая зона железосинеродистой меди.

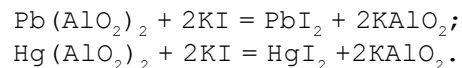
Ионообменная хроматография

Опыт 5. Установление сорбируемости ионов свинца и ртути на алюминатной окиси алюминия.

В фарфоровой ванночке приготовить смесь солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (по 10 капель каждого раствора). В колонку налить пипеткой 5 капель смеси этих солей. В результате происходит ионообменный процесс:



Продукты обмена, как и взятые вещества, бесцветны, поэтому, чтобы наблюдать образование цветных колец, надо хроматограмму проявить. Для этого подбирают такой реагент, который давал бы с ионами хроматографируемого раствора цветные окрашивания. В нашем опыте можно взять KI , 2–3 капли которого добавляют в колонку. Вверху колонки образуется желтая зона — PbI_2 , внизу — красная зона HgI_2 , исчезающая при избытке KI .



Зарисовать, сделать вывод.

Опыт 6. Установление сорбируемости ионов свинца и серебра.

Приготовить смесь солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 . В колонку капнуть 4–5 капель раствора смеси. Хроматограмму проявить

7–8 каплями 2 н. раствора K_2CrO_4 . Вверху образуется желтая зона $PbCrO_4$, внизу – коричневая зона Ag_2CrO_4 .

Написать уравнения реакций ионного обмена и проявления хроматограммы. Зарисовать, сделать вывод.

Хроматография на бумаге

Опыт 7. Разделение смеси красителей эозина и метилвиолета.

Если нанести на фильтровальную бумагу каплю раствора красящего вещества, то посередине капли образуется сильно окрашенное пятно, к которому примыкает бесцветная зона растворителя. Окрашенный центральный кружок образуется вследствие адсорбции бумагой растворенного вещества. Когда же в растворе имеется несколько веществ, то вследствие различной способности этих веществ к адсорбции на бумаге можно произвести их разделение. Вещества с большей адсорбционной способностью окажутся в центре пятна, с меньшей – ближе к периферии.

В фарфоровой ванночке приготовить смесь из трех капель эозина и трех капель метилвиолета (органические красители). Смесь перемешать и пипеткой перенести одну каплю на фильтровальную бумагу. В центр полученного пятна капнуть каплю воды. Наблюдать появление зон различной окраски. Зарисовать, сделать вывод.

Лабораторная работа 3. Распределительная хроматография на бумаге

Цель работы: знакомство с техникой получения бумажных хроматограмм и разделения смесей различных веществ.

Приборы и реактивы: фильтровальная бумага, часовые стекла; 0,05 %-ные растворы $K_4[Fe(CN)_6]$, KI, KCNS, KBr, Na_2S ; 1 %-ные растворы $AgNO_3$, $Co(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$; 10 %-ный раствор Na_2HPO_4 ; 3 %-ный раствор K_2CrO_4 ; 3,5 %-ный раствор $FeCl_3$; 0,5 М HCl; 0,5 %-ный раствор крахмала, дистиллированная вода.

Техника получения бумажных хроматограмм. Для получения первичной хроматограммы каплю исследуемого раствора наносят капиллярной пипеткой на реактивную бумагу. Для этого капле дают свободно падать на поверхность бумаги с высоты ~5 мм. После распространения раствора в радиальном

направлении образуется первичная хроматограмма в виде круглого пятна. Промывание хроматограммы осуществляют путем последовательного нанесения капель дистиллированной воды или иной промывной жидкости в центр влажного пятна приемом, описанным выше. Для полного формирования зоны необходимо нанести 5–6 капель промывной жидкости. Каждую новую каплю наносят лишь после полного впитывания предыдущей.

Промытая хроматограмма является одновременно и проявленной, если образующийся осадок имеет собственную окраску. Если осадок бесцветен, то хроматограмму проявляют. Для этого хроматограмму закрепляют на планшете и обрабатывают проявителем из пульверизатора, нанося его малыми порциями путем тонкого равномерного опрыскивания. Следует избегать чрезмерного увлажнения хроматограммы, нанося новую порцию проявителя после полного впитывания предыдущей.

При выполнении работы обращают особое внимание на места расположения хроматографических зон, их окраску и интенсивность, а также на то, появляются ли аналитические сигналы сразу после получения хроматограммы или только после ее проявления.

Опыт 1. Получение хроматограммы катионов Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} на фильтровальной бумаге.

Приготовьте на часовом стекле смесь однопроцентных растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ по 5 капель каждого. Тщательно перемешав смесь, пипеткой перенесите одну ее каплю на фильтровальную бумагу. Когда вся капля впитается, нанесите по радиусу пятна 2–3 капли 10 %-ного раствора Na_2HPO_4 . Фиолетовая окраска характеризует зону, содержащую $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$; зеленая окраска вызвана образованием CrPO_4 , желтая – FePO_4 . Убедитесь в этом, получив указанные соли в пробирках. Какие из ионов Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} лучше адсорбируются на бумаге?

Опыт 2. Получение хроматограммы катионов Fe^{3+} и Pb^{2+} на фильтровальной бумаге.

Приготовьте на часовом стекле смесь 10 %-ных растворов солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (по 5 капель каждого). Тщательно перемешав смесь, пипеткой перенесите одну каплю на фильт-

ровальную бумагу. Когда капля впитается, нанесите в центр пятна каплю раствора KI. Желтая окраска возникает из-за образования PbI_2 , буроватая – из-за выделения I_2 .

На зону буроватой окраски нанесите каплю раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Наблюдайте образование берлинской лазури. Какие ионы, Pb^{2+} или Fe^{3+} , лучше адсорбируются на бумаге?

Опыт 3. Разделение смеси органических веществ (красителей).

На часовом стекле приготовьте смесь из трех капель эозина и трех капель метиленовой голубой (метиленблау). Перемешав, перенесите пипеткой одну каплю смеси на фильтровальную бумагу. В центр полученного пятна внесите каплю воды. Наблюдайте появление зон различной окраски.

Так же получите хроматограмму смеси красителей конго красного и индиго кармина.

Опыт 4. Разделение смеси гексацианоферрат (II)–, йодид- и роданид-ионов проводят на бумаге, пропитанной 3,5 %-ным раствором хлорида железа (III).

Готовят в маленькой пробирке смесь анионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I^- , SCN^- , сливая по 1 капле растворов соответствующих солей. На бумагу, модифицированную $FeCl_3$, наносят каплю смеси и промывают первичную хроматограмму 3 каплями 0,5 M HCl. Влажную хроматограмму проявляют 0,5 %-ным раствором крахмала.

Таблица 3.1

Характеристика хроматографических зон смеси $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I^- , SCN^- на бумаге, модифицированной $FeCl_3$

Анион и предел его обнаружения, г/мл	Характеристика хроматографической зоны	Уравнения реакций
$Fe(CN)_6^{4-}$, $7,5 \cdot 10^{-4}$	Темно-синее пятно в центре (берлинская лазурь)	$Fe^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} \leftrightarrow Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-}$ $Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-} + K^+ \leftrightarrow KFe[Fe(CN)_6] \downarrow$
I^- , $3,7 \cdot 10^{-2}$	Синее кольцо после проявления	$2Fe^{3+} + 2I^- \leftrightarrow 2Fe^{2+} + I_2 \downarrow$
SCN^- , $7,7 \cdot 10^{-3}$	Красно-бурое пятно на периферии	$Fe^{3+} + n SCN^- \leftrightarrow [Fe(SCN)_n]^{3-n}$

Опыт 5. Разделение смеси сульфид-, йодид- и бромид-ионов проводят на бумаге, пропитанной 1 %-ным раствором нитрата серебра и 3 %-ным раствором хромата калия.

Готовят в небольшой пробирке смесь анионов S^{2-} , I^- , Br^- , сливая по 1 капле соответствующих солей. На бумагу, модифицированную Ag_2CrO_4 , наносят каплю смеси и промывают первичную хроматограмму 5–6 каплями дистиллированной воды.

Таблица 3.2

Характеристика хроматографических зон смеси S^{2-} , I^- , Br^- на бумаге, модифицированной Ag_2CrO_4

Анион и предел его обнаружения, г/мл	Характеристика хроматографической зоны	Уравнения реакций
S^{2-} , $1,1 \cdot 10^{-4}$	Черное пятно в центре	$2Ag^+ + S^{2-} \leftrightarrow Ag_2S \downarrow$
I^- , $1 \cdot 10^{-3}$	Желтое кольцо	$Ag^+ + I^- \leftrightarrow AgI \downarrow$
Br^- , $5 \cdot 10^{-3}$	Бледно-сиреневое пятно на периферии после высыхания	$Ag^+ + Br^- \leftrightarrow AgBr \downarrow$

Лабораторная работа 4. Адсорбция и катализ

Цель работы: изучение процессов адсорбции и катализа.

Приборы и реактивы: колбы с пробками на 50 мл, воронки, пробирки, бюретки, фильтровальная бумага; активированный уголь, оксиды марганца (IV), кремния, железа (III), хрома (III); порошок и гранулы цинка, нитрат калия кристаллический, сахарный песок; разбавленные чернила; 0,001 н. раствор нитрата свинца, 0,1 н. и 2 н. растворы перманганата калия, 1 н. растворы сульфата меди (II) и хлорида железа (III), 2 н. растворы серной, щавелевой кислот; разбавленный раствор йодида калия, 3 %-ный раствор перекиси водорода.

Адсорбция активированным углем из растворов

Опыт 1. Адсорбция красителя активированным углем из раствора.

Налейте в колбу 20–25 мл разбавленного раствора чернил, насыпьте 2–3 г активированного угля и, закрыв колбу пробкой, энергично встряхните ее несколько раз. Затем через складчатый фильтр отфильтруйте смесь, поместив конец воронки в пробирку. Объясните, почему фильтрат оказался бесцветным.

Опыт 2. Адсорбция ионов свинца из раствора активированным углем.

А. Прделайте реакцию на ионы свинца, налив в пробирку немного 0,001 н. раствора $Pb(NO_3)_2$, и подействуйте на него разбавленным раствором йодида или хромата калия. Заметьте цвет осадка и напишите уравнение реакции.

Б. Налейте в пробирку на $\frac{1}{3}$ ее объема 0,001 н. раствора нитрата свинца и введите туда же немного активированного угля. Пробирку закройте пробкой и сильно взболтайте несколько раз. Отфильтруйте содержимое пробирки через складчатый фильтр, поместив конец воронки в чистую пробирку. Испытайте фильтрат, подействовав на него раствором йодида или хромата калия. Если в фильтрате имеются ионы свинца, должен появиться желтый осадок. Появляется ли он на самом деле?

Влияние катализаторов на скорость химических реакций

Опыт 3. Каталитическое действие оксидов кремния, железа и марганца.

Налейте в три пробирки по 2–3 мл 3 %-ного раствора перекиси водорода. Одновременно введите на кончике шпателя несколько крупинок оксида кремния в первую пробирку, оксида железа (III) – во вторую и оксида марганца (IV) – в третью. С помощью тлеющей лучины убедитесь в выделении кислорода в результате разложения перекиси водорода. Обратите внимание на различную скорость процесса. Напишите уравнения реакций и сделайте заключение о механизме катализа и эффективности действия катализаторов.

Опыт 4. Каталитическое действие оксида хрома (III).

Взвесьте на технических весах примерно 6–9 г Cr_2O_3 и 2–3 г сахарного песка, тщательно смешайте в фарфоровой чашечке и высыпьте смесь на асбестовую сетку, расположив ее в виде небольшой горки. Внесите в смесь горящую лучинку и подержите там недолго. Лучинку уберите и наблюдайте за раскаливанием всей массы. Окисление сахара происходит на поверхности оксида хрома (III) и носит каталитический характер. Если в смеси значительно больше сахара, чем оксида хрома (III), то сахар загорается.

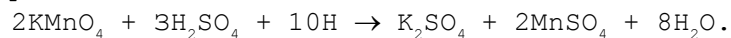
Опыт 5. Каталитическое действие ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} .

Налейте в три пробирки по 2–3 мл 3 %-ного раствора перекиси водорода. Добавьте по 5–6 капель 1 н. растворов CuSO_4 во вторую пробирку и FeCl_3 – в третью. С помощью тлеющей лучины убедитесь в выделении кислорода в результате разложения перекиси водорода. Обратите внимание на различную скорость процесса. Напишите уравнения реакций и сделайте заключение о механизме катализа и эффективности действия катионов железа и меди.

Опыт 6. Каталитическое действие иона NO_3^- .

Налейте в колбочку 0,5 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 и 15 мл 2 н. раствора серной кислоты. Полученный раствор разлейте примерно поровну в две пробирки. В одну из них насыпьте немного нитрата калия KNO_3 и встряхните пробирку для более быстрого растворения соли. Затем прибавьте в обе пробирки по два–три кусочка гранулированного цинка. Убедитесь в том, что обесцвечивание раствора происходит значительно скорее в той пробирке, в которую был добавлен катализатор.

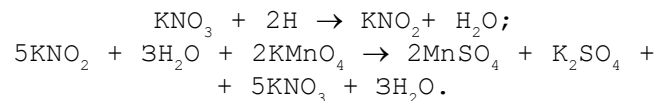
Уравнение реакции, идущей в отсутствие катализатора, изображается так:



Появляющийся в результате реакции сульфат марганца практически бесцветен.

Участвующий в данной реакции атомарный водород образовался при взаимодействии цинка с серной кислотой.

Механизм каталитического действия KNO_3 схематически представляется так:

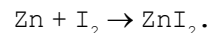


Роль промежуточного соединения играет в данном случае нитрит калия KNO_2 . Проверьте его реакционную способность: налейте в пробирку немного раствора KNO_2 , подкислите его серной кислотой и добавьте немного раствора KMnO_4 .

Опыт 7. Каталитическое действие воды (**опыт проводите под тягой!**).

В фарфоровый тигель или чашку насыпьте небольшое количество сухого порошка цинка и примерно такое же количество мелко растертого йода. Смесь перемешайте стеклянной

палочкой. Убедитесь, что при этом реакция соединения цинка с йодом практически не протекает. Перенесите сосуд со смесью под тягу и добавьте из пипетки 1–3 капли воды. Наблюдайте бурно протекающую экзотермическую реакцию



При этой реакции наблюдаются испарение части йода и над чашкой (тиглем) появляются пары йода.

Аналогичный опыт можно проделать, заменив порошок цинка порошком магния.

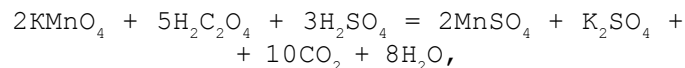
Опыт 10. Автокатализ.

В три бюретки налить следующие растворы: в одну – 2 н. раствор щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, во вторую – 2 н. раствор H_2SO_4 и в третью – 2 н. раствор перманганата калия KMnO_4 .

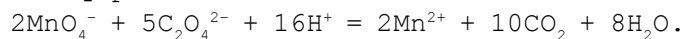
В коническую колбу налить 5 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, затем 5 мл раствора H_2SO_4 , перемешать, взбалтывая колбу, и добавить 0,5 мл раствора KMnO_4 , одновременно заметив время на часах. Непрерывно взбалтывая колбу, следить за изменением окраски раствора. Отметить время, потребовавшееся для исчезновения окраски.

Добавить в ту же колбу еще 0,5 мл раствора KMnO_4 и снова измерить время, потребовавшееся для исчезновения окраски. Добавить в третий и четвертый раз по 0,5 мл раствора KMnO_4 , каждый раз измеряя время, в течение которого исчезает окраска раствора. Определите, как это время изменяется.

В этом опыте протекает реакция восстановления перманганата калия щавелевой кислотой:



а в ионной форме



Установлено, что катализатором этой реакции являются ионы Mn^{2+} , которые образуются в ней, т. е. реакция является автокаталитической.

Рекомендуемая литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Интеграл-Пресс, 2004. 727 с.
2. Кутолин С.А., Кирикова Р.Е. Адсорбция и катализ: Метод. указ. к лабораторной работе. Новосибирск: Изд-во НИИЖТа, 1987. 8 с.
3. Методические указания к лабораторным работам по курсу физической и коллоидной химии. Ч. III / Отв. ред. С.А. Кутолин. Новосибирск: Изд-во НИИЖТа, 1993. 37 с.
4. Левант Г.Е., Райцын Г.А. Практикум по общей химии. М.: Высш. шк., 1971. 336 с.
4. Рубина Х.М., Добринская М.А., Романчук Л.А. Практикум по физической и коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1972. 152 с.
5. Притчина Е.А., Бенедиктов А.Б. Химические методы идентификации и определения: Метод. пособ. Новосибирск: НГУ, 2001. 113 с.

Оглавление

Введение	3
1. Адсорбционное равновесие	4
1.1. Общие понятия	4
1.2. Поверхностная энергия	4
1.3. Поверхностное натяжение	6
1.4. Количественные характеристики адсорбции	7
1.5. Термодинамика адсорбции	7
1.6. Классификация адсорбционных процессов	8
1.7. Адсорбция на границе раздела фаз твердое тело – жидкость	9
1.8. Хроматография	11
1.9. Катализ	15
2. Задачи	18
2.1. Примеры решения типовых задач	18
2.2. Задачи для самостоятельного решения	20
3. Экспериментальная часть	23
Лабораторная работа 1. Адсорбция и десорбция. Избирательность адсорбции	23
Лабораторная работа 2. Хроматографический анализ	24
Лабораторная работа 3. Распределительная хроматография на бумаге	27
Лабораторная работа 4. Адсорбция и катализ	30
Рекомендуемая литература	34

Учебное издание

*Кабанова Лидия Федоровна,
Паули Ирина Анатольевна*

АДСОРБЦИЯ, ХРОМАТОГРАФИЯ И КАТАЛИЗ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ
И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

Редактор *Н.П. Клубкова*
Компьютерная верстка *Ю.В. Борцова*

Изд. лиц. ЛР № 021277 от 06.04.98.

Подписано в печать 13.07.06.

2, 25 печ. л.

1, 8 уч.-изд. л.

Тираж 300 экз.

Заказ № 1602

Издательство Сибирского государственного университета путей сообщения
630049 Новосибирск, ул. Д. Ковальчук, 191
Тел./факс. (383) 228-73-81. E-mail: press@stu.ru