

Практическое занятие № 6

Адсорбция на границе твердое тело – газ. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра

Адсорбция – процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Количественно величину адсорбции выражают двумя способами:

- абсолютная адсорбция (A) – количество вещества (моль) в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента;
- гиббсовская (избыточная) адсорбция (Γ) – избыточное число моль адсорбата в поверхностном слое (на единицу площади поверхности) по сравнению с тем числом моль, который бы находился в адсорбционном объеме в отсутствие адсорбции.

При больших избытках адсорбата в поверхностном слое величины A и Γ приблизительно равны. Если адсорбентом является твердое пористое тело, общую поверхность которого определить невозможно, то адсорбцию Γ относят к единице массы адсорбента.

Поверхностный слой на границе раздела фаз обладает избыточной энергией. Количественной мерой избытка энергии, отнесенной к единице площади поверхности, является поверхностное натяжение.

Накопление вещества на границе раздела фаз может происходить в результате адсорбции. Под адсорбцией понимают процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой.

Различают два случая адсорбции: адсорбцию на жидкой поверхности (границы раздела фаз: жидкость–газ и жидкость–жидкость), адсорбцию на твердой поверхности (границы раздела фаз: твердое вещество–газ и твердое вещество – жидкость). Адсорбция на жидкой поверхности для разбавленных растворов может быть вычислена по уравнению изотермы адсорбции Гиббса:

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

где Γ_i – избыточная адсорбция i -го компонента, c_i – молярная концентрация i -го компонента, T – температура, при которой происходит адсорбция, R – газовая постоянная, $\frac{d\sigma}{dc_i}$ – изменение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации.

Для концентрированных растворов концентрация заменяется активностью.

Относительной характеристикой адсорбируемости является величина, называемая поверхностной активностью:

$$g = \left(- \frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-инактивными (ПИВ): $\left(- \frac{d\sigma}{dc} \right) > 0$, и адсорбция $\Gamma < 0$. На границе раздела вода – воздух (пар) или вода – масло поверхностно-инактивными веществами являются сильные электролиты: минеральные соли, кислоты, основания.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными (ПАВ): $\left(- \frac{d\sigma}{dc} \right) < 0$ и адсорбция $\Gamma > 0$, то есть происходит накопление молекул этого вещества на данной поверхности раздела.

По отношению к водным растворам поверхностно-активными являются спирты, жирные кислоты и их соли, амины, белки, мыла и другие вещества, имеющие дифильное строение, то есть полярную часть (функциональные группы) и неполярную часть (углеводородный радикал).

Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации поверхностно-активных веществ отражается в уравнении Б.А. Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc) \quad , \quad (2)$$

где σ – поверхностное натяжение раствора, σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя, a и b – константы.

Адсорбция поверхностно-активных веществ подчиняется уравнению мономолекулярной адсорбции И. Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc} \quad , \quad (3)$$

где $\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT}$ – максимальная адсорбция ($\Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty}$ при $c \rightarrow \infty$).

Для нахождения констант уравнения Ленгмюра строится график в координатах $\frac{1}{\Gamma}$ и $\frac{1}{c}$. Величина $\frac{1}{\Gamma_\infty}$ представляет собой отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, а угловой коэффициент этой прямой равен $\frac{1}{\Gamma_\infty} \cdot \frac{1}{b}$.

Если мономолекулярная адсорбция протекает из газовой фазы, то в уравнении Ленгмюра вместо концентрации используется давление:

$$A = A_\infty \frac{bp}{1 + bp} \quad (4)$$

Дюкло и Траубе установили экспериментальное правило, согласно которому поверхностная активность жирных кислот, спиртов, аминов и других веществ в гомологических рядах на границе раствор-воздух возрастает в 3,2 раза, при увеличении углеводородной цепи на каждую CH_2 - группу:

$$\frac{b_{n+1}}{b_n} = 3,2, \quad (5)$$

где n – число метиленовых групп.

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 Траубе) [3].

Примеры решения задач

Пример 1. Работа адгезии на границе т–ж равна 49 мДж/м^2 , а поверхностное натяжение $\delta = 35 \text{ мДж/м}^2$. Вычислите работу когезии и краевого угол смачивания θ т–ж.

Решение. Используя уравнение: $W_{\text{а т-ж}} = \delta_{\text{т-ж}} (1 + \cos \theta)$, определяют $1 + \cos \theta = \frac{49}{35} = 1,4$, тогда $\cos \theta = 1,4 - 1 = 0,4$, а угол $\theta = 66,4^\circ$. Вычисляют работу когезии: $W_{\text{к}} = 2\delta_{\text{ж-г}} = 2 \cdot 35 = 70 \text{ мДж/м}^2$.

Пример 2. Работа адгезии на границе т–ж равна 15 мДж/м^2 , синус угла смачивания $\sin \theta = 0,5$. Определите поверхностное натяжение на границе т–ж и работу когезии.

Решение. Применяют уравнение: $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$, из которого находят $\cos \theta$:

$$\cos^2\theta = 1 - \sin^2\theta,$$

$$\cos\theta = \sqrt{1 - \sin^2\theta} = \sqrt{1 - 0,25} = 0,87.$$

Для определения работы когезии используют формулу:

$$W_a = \delta_{\text{г-ж}} (1 + \cos\theta),$$

из которой $\delta_{\text{г-ж}} = \frac{W_a}{1 + \cos\theta} = \frac{15}{1 + 0,87} = 8 \text{ мДж/м}^2$, тогда работа когезии $W_k = 2\delta$
 $= 2 \cdot 8 = 16 \text{ мДж/м}^2$

Пример 3. Краевой угол смачивания $\theta = 53^\circ$, работа когезии $W_k = 23 \text{ мДж/м}^2$. Вычислите поверхностное натяжение и работу адгезии на границе г-т.

Решение. По уравнению $W_k = 2\delta$ определяют поверхностное натяжение $\delta = \frac{W_k}{2} = \frac{23}{2} = 11,5 \text{ мДж/м}^2$. Для нахождения работы адгезии на границе г-т используют уравнение: $W_a = \delta (1 - \cos\theta) = 11,5 (1 - \cos 53^\circ) = 11,5 (1 - 0,6) = 4,6 \text{ мДж/м}^2$.

Пример 4. Работа когезии на границе твердое тело – твердое тело (т-т) $= 18 \text{ мДж/м}^2$; угол смачивания $\theta = 31^\circ$. Вычислите работу адгезии на границе ж-т и поверхностное натяжение δ .

Решение. По уравнению $W_k = 2\delta$ определяют $\delta = \frac{W_k}{2} = \frac{18}{2} = 9 \text{ мДж/м}^2$.

Для нахождения работы адгезии применяют формулу:

$$W_a = \delta (1 + \cos\theta) = 9 (1 + \cos 31) = 9 (1 + 0,86) = 16,74 \text{ мДж/м}^2.$$

Пример 5. Краевой угол смачивания $\theta = 12^\circ$, поверхностное натяжение $\delta_{\text{ж-т}} = 23 \text{ мДж/м}^2$. Рассчитайте работу когезии W_k и работу адгезии W_a .

Решение. Работу когезии определяют по уравнению 4.3:

$$W_k = 2 \cdot 23 = 46 \text{ мДж/м}^2$$

Работу адгезии рассчитывают:

$$W_a = \delta_{ж-г} (1 + \cos \theta), \text{ тогда}$$

$$W_a = 23 (1 + \cos 12) = 23 (1 + 0,98) = 45,5 \text{ мДж/м}^2.$$

Пример 6. Вычислите поверхностное натяжение на границе раздела бензол–вода после взбалтывания бензола с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение бензола и воды на границе с воздухом соответственно равны 0,0288 и 0,0727 Дж/м².

Решение. Вычислим поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей по правилу Антонова:

$$\sigma_{ж_1ж_2} = \sigma_{ж_1г} - \sigma_{ж_2г} = 0,0727 - 0,0288 = 0,0439 \text{ Дж/м}^2.$$

Пример 7. Вычислите коэффициент растекания и определите, будет ли гексан растекаться по поверхности воды, если работа когезии для гексана равна 0,0328 Дж/м², а работа адгезии гексана к воде равна 0,0401 Дж/м²?

Решение. Вычислим коэффициент растекания по правилу Гаркинса:
 $\Delta\phi = W_a - W_k = 0,0401 - 0,0328 = 0,0073 \text{ Дж/м}^2 > 0$, следовательно гексан будет растекаться по поверхности воды.

Пример 8. При какой концентрации поверхностное натяжение валериановой кислоты будет равно 52,1 мДж/м², если при 273 К коэффициенты уравнения Шишковского равны $a = 14,72 \cdot 10^{-3}$, $b = 10,4$?

Решение. Задача решается по формуле (10.2):

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = 2,3a \lg(1 + bc),$$

Преобразуя уравнение Шишковского, получим:

$$\lg(1 + bc) \frac{\Delta\sigma}{2,3a} = \frac{(72,75 - 52,1)10^{-3}}{2,3 \cdot 14,72 \cdot 10^{-3}} = 0,61,$$

$$1 + bc = 4,07.$$

$$c = \frac{4,07 - 1}{10,4} = 0,295.$$