

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСНОВИ КОНТРОЛЮ КОНЦЕНТРАЦІЙ МІКРОВКЛЮЧЕНЬ ПО ЗМІНІ МІЖФАЗНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

© Малько О. Г., 1999

Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу

*Розглянуті фізико-хімічні основи методу визначення концентрацій включень у гетерогенних системах за зміною характеристик міжфазного натягу на границі розділу рідина-газ, рідина-рідина. Це дало можливість встановити взаємозв'язок між об'ємною концентрацією, концентрацією у поверхневому шарі та міжфазним натягом.*

Одним з напрямків теоретичного обґрунтування методу визначення концентрації включень в систему поверхнево-активних речовин (ПАР) за зміною поверхневого натягу на границі розділу фаз рідина - газ, рідина - рідина є наступні термодинамічні моделі. Модель, яка встановлює залежність між величиною адсорбції в поверхневому шарі і концентрацією включень у об'ємній фазі гетерогенних систем, і модель, яка встановлює залежність між концентрацією в поверхневому шарі ПАР і величиною поверхневого натягу.

Одну з моделей адсорбції на границях розділу рідина - газ і рідина - рідина яка запропонована Генрі [1], можна отримати, якщо розглянути розподіл речовини між об'ємною фазою і її поверхневим шаром, де активності окремих частин адсорбційного поля однакові. Якщо поверхневий шар представити як окрему фазу, то процес перерозподілу речовин можна розглядати як вирівнювання хімічних потенціалів речовини у адсорбційному шарі  $M_1$  і в об'ємній фазі  $M_2$  до  $M_1 \rightarrow M_2$ .

З визначення термодинамічної активності [1]

$$M_1 = M_{01} + RT \ln a_1 \quad \text{і} \quad M_2 = M_{02} + RT \ln a_2$$

впливає, що

$$\frac{a_1}{a_2} = \exp\left(-\frac{M_{01} - M_{02}}{RT}\right) = K_G, \quad (1)$$

де  $M_{01}$  і  $M_{02}$  - хімічний потенціал речовини у адсорбційному шарі і об'ємній фазі в стандартному стані;  $a_1$ ,  $a_2$  - активності речовин в адсорбційному шарі;  $K_G$  - константа Генрі, яка не залежить від концентрації.

Припустивши, що  $a=C\sigma$ , що справедливо для неелектролітів, отримаємо:

$$\frac{A\sigma_1}{C\sigma_2} = K_G, \quad A = K_G \cdot \frac{C\sigma_2}{\sigma_1}, \quad D = \frac{A}{C} = K_G \cdot \frac{\sigma_2}{\sigma_1}, \quad (2)$$

де  $A$  - величина адсорбції (концентрація адсорбенту у адсорбційному шарі);  $\sigma_1$  і  $\sigma_2$  - коефіцієнт активності адсорбенту у адсорбційному шарі і об'ємній фазі

відповідно;  $D$  - коефіцієнт розподілу.

Рівняння (2) в загальному відображає ізотерму адсорбції, однак коефіцієнти активності, як і величина адсорбції, залежить від концентрації включень.

Так як при нескінченному розчиненні коефіцієнти активності прямують до одиниці, то на основі (2) можна сказати, що при розчиненні системи коефіцієнт розподілу прямує до сталої, яка дорівнює константі розподілу Генрі.

Відносно адсорбції  $A$  можна записати:

$$A = K_G^P \cdot C \quad \text{або} \quad A = K_G^F \cdot p, \quad (3)$$

де  $K_G^P$  - для рідини;  $K_G^F$  - для газу;  $p$  - тиск газу, який пов'язаний з концентрацією, згідно рівняння Менделєєва-Клапейрона  $p = C \cdot R \cdot T$ , тобто

$$K_G^P = K_G^F \cdot RT. \quad (4)$$

Із (4) видно, що величина адсорбції при малих концентраціях речовини (малих потенціальних тисках у газах) прямо пропорційна концентрації (тиску) в об'ємній фазі.

Іншу мономолекулярну модель адсорбції запропонував Ленгмюр. Вона дозволяє врахувати найбільші відхилення моделі Генрі, які пов'язані з обмеженістю адсорбційного об'єму або поверхні адсорбції. Обмеженість призводить до адсорбційного насичення поверхні по мірі збільшення концентрації в ній речовини (ПАР). При цьому прийняті такі допущення:

- 1) адсорбція локалізована (молекули не зміщуються по поверхні) на окремих адсорбційних центрах, кожен з яких взаємодіє лише з однією молекулою адсорбенту - утворюється мономолекулярний шар;
- 2) адсорбційні центри енергетично еквівалентні - поверхня адсорбенту еквіпотенційна;
- 3) адсорбовані молекули не взаємодіють одна з одною;
- 4) при адсорбції відбувається квазіхімічна реакція між компонентами, що розподіляються між адсорбційними центрами поверхні:

$$A + B = AB,$$

де  $A$  - адсорбційні центри поверхні;  $B$  - речовина, що розподіляється у поверхневому шарі;  $AB$  - комплекс, що утворюється на поверхні.

По мірі збільшення концентрації  $B$  в поверхневому шарі реакція зсувається в сторону утворення комплексу і вільних адсорбційних центрів в шарі стає менше. Константа адсорбційної рівноваги дорівнює

$$K = \frac{C_{AB}}{C_A \cdot C_B}, \quad (5)$$

де

$$C_{AB} = A_1; \quad C_A = A_0 = A_\infty - A, \quad (6)$$

де  $A_1$  - величина адсорбції;  $A_\infty$  - ємність адсорбційного моношару, або число адсорбційних центрів, яке приходить на одиницю площі поверхні;  $A_0$  - кількість вільних адсорбційних центрів, що залишилися на одиницю площі поверхні.

З (5) і (6) для рідини можна отримати:

$$K = \frac{A}{(A_\infty - A) \cdot C} \quad \text{або} \quad A = A_\infty \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (7)$$

Для газів відповідно

$$A = A_\infty \frac{K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p}. \quad (8)$$

Необхідно відмітити, що константи адсорбційної рівноваги Ленгмюра ( $K$  і  $K_p$ ) - характеризують енергію взаємодії адсорбати з адсорбентом. Чим сильніша взаємодія, тим більша константа адсорбційної рівноваги.

При малих концентраціях  $K \cdot C / (1 + K \cdot C) \approx K_C$  і

$$A = A_\infty \cdot K_C, \quad (9)$$

що відповідає закону Генрі. При великих концентраціях  $Kc \gg 1$  і рівняння (7) переходить у співвідношення

$$A = A_\infty.$$

Специфічною є модель адсорбції ПАР, яка полягає в їх великій поверхневій активності по відношенню до води. Велике значення поверхневої властивості в тому, що досить малі концентрації ПАР у об'ємній фазі супроводжуються значною їх адсорбцією на границі розчин - повітря. Ця особливість дає можливість нехтувати різницею між величиною адсорбції  $A$  і величиною гібсовської адсорбції  $\Gamma$ , тобто  $\Gamma \approx A$ .

Виходячи з цього стосовно ПАР закон Генрі можна записати таким чином:

$$A = \Gamma = K_r \cdot C. \quad (10)$$

Співставляючи (10) з адсорбційним рівнянням Гібса [1] отримуємо, що

$$A = \Gamma = K_r \cdot C = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial C},$$

де  $\gamma$  - поверхневий натяг на границі розділу фаз.

Розділяючи змінні і проводячи інтегрування в межах від  $\gamma_0$  (чистий розчинник) до  $\gamma$  і відповідно від  $C = 0$  до  $C$ , отримаємо, що

$$\int_{\gamma_0}^{\gamma} d\gamma = -\int_{C_0}^C K_r RT dc.$$

або

$$\gamma = \gamma_0 - K_r RT \cdot C.$$

Тобто в області дії закону Генрі поверхневий натяг лінійно зменшується з збільшенням концентрації ПАР. Тангенс кута нахилу прямої  $\gamma = f(C)$  визначає поверхневу активність  $g$ , тобто:

$$g = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C} \right) = K_r \cdot RT.$$

При збільшенні концентрації ПАР і приймаючи до уваги велику поверхневу активність ПАР слід застосувати таке рівняння Ленгмюра, при умові що  $\Gamma \approx A$ :

$$\Gamma = A \frac{KC}{1 + KC} = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial C},$$

звідси:

$$\int_{\gamma_0}^{\gamma} d\gamma = A \cdot R \cdot T \cdot \int_0^C \frac{K}{1 + KC} dc,$$

або

$$\gamma = \gamma_0 - A_0 \cdot R \cdot T \cdot \ln(1 + KC).$$

Шишковським [3] емпірично було отримане це рівняння, припущення показують, що воно справедливе тільки для ПАР. З нього функціонально випливає, що залежність  $\gamma$  від  $C$  обумовлена тими ж причинами, що і зниження приросту адсорбції внаслідок зменшення концентрації вільних від ПАР адсорбційних центрів. Однак це рівняння не враховує взаємодію молекул на поверхні.

Подальше збільшення концентрації ПАР (більш можливої розчинності) може привести до появи міцел у розчині і на міжфазній поверхні, що рівносильно виникненню нової фази. Тому подальша закономірність зміни величини адсорбції з збільшенням концентрації ПАР у поверхневому шарі міняється.

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. - М.: Мир, 1979. 2. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы) - М.: Химия, 1982. 3. Джейк М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз. Пер. англ. - М.: Мир, 1984.