

На правах рукописи

ФЕДОРОВА Анастасия Александровна

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, ВОЗНИКАЮЩИХ В
ПРОЦЕССАХ АДсорбЦИИ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ**

02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Иваново - 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель

Доктор химических наук,
профессор

Улитин Михаил Валерьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

Абросимов Владимир Ксенофонович

доктор физико-математических наук

Фомкин Анатолий Алексеевич

Ведущая организация

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
"Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова", химический факультет

Защита состоится «7» декабря 2009 г. в часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу 153000 г.Иваново, пр.Ф.Энгельса, 7 ауд. Г 101

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре "Ивановского государственного химико-технологического университета" по адресу: 153000 г.Иваново, пр.Ф.Энгельса, 10.

Автореферат разослан « 29 » октября 2009 г.

Ученый секретарь совета

Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Адсорбция на межфазных поверхностях различной химической природы представляет собой важную стадию разнообразных химико-технологических процессов. Адсорбционные взаимодействия определяют качество смачивания твердых поверхностей при их обработке, крашения и стирки текстильных материалов, скорость и селективность гетерогенно-каталитических реакций, эффективность разделения и флотации дисперсных фаз и пр. В частности, результаты экспериментальных исследований зависимости поверхностного натяжения водных и неводных растворов в присутствии растворенных веществ различной природы необходимы для целенаправленного регулирования поверхностной активности и адгезионных свойств жидкофазных материалов.

Несмотря на то, что теория адсорбции на поверхности жидкостей разработана, влияние природы и концентрации растворенных веществ на поверхностную активность растворов поверхностно-инактивных соединений нельзя считать полностью раскрытым. В частности, электролиты, большинство из которых относится к поверхностно-инактивным веществам, в области низких концентраций проявляют заметную поверхностную активность. Информация о структуре поверхностных слоев в большинстве случаев не выявляет особенностей их формирования и крайне противоречива.

Известно, что структура и сольватационные свойства растворов определяют вид диаграмм состав–свойство многокомпонентных жидкофазных систем. Вполне очевидно, что сольватация растворенных веществ должна оказывать наиболее значительное влияние на структуру поверхностных слоев в процессах адсорбции из растворов. Поэтому следует ожидать, что закономерности формирования адсорбционных слоев на жидких и твердых поверхностях, несмотря на разную природу границ раздела фаз, могут иметь определенные общие особенности. Установление взаимосвязи структурных и энергетических характеристик сольватации и свойств поверхностных слоев может служить направлением в создании обобщающих термодинамических моделей процессов адсорбции из растворов на межфазных поверхностях различной природы.

В связи с вышеизложенным, работы, направленные на экспериментальные исследования поверхностного натяжения растворов электролитов и неэлектролитов, структуры поверхностных слоев на жидких поверхностях, влияния сольватации на состояние адсорбированных веществ представляются *актуальными*, а полученные в ходе их выполнения результаты - имеющими как фундаментальное, так и прикладное значение.

Работа выполнена в рамках координационного плана Совета по адсорбции и хроматографии РАН (пункт Т.2.15.1 «Исследование адсорбционных состояний индивидуальных форм водорода, адсорбированных на поверхности никеля в одно- и многокомпонентных растворителях») и программы приоритетных направлений научных исследований ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» в 2006-2010 г.г. (тема: «Физическая и координационная химия растворов и жидкофазных процессов»), а также в соответствии с планом аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы в 2009/2010» рег. № 2.2.1.1/6088.

Цель работы – установление термодинамических закономерностей адсорбции на границах раздела фаз раствор/газ и роли сольватации в процессах формирования поверхностных слоев в растворах электролитов и неэлектролитов в широких интервалах концентраций растворенных веществ.

Для достижения поставленной цели работы необходимо было решить ряд экспериментальных и теоретических задач:

- получить изотермы поверхностного натяжения и адсорбции при 298 и 303 К, включая области низких – $0.005 \div 0.01$ *m* и высоких - $1 \div 2$ *m* концентраций растворенных веществ;
- разработать термодинамические модели процессов адсорбции, которые позволят физически обоснованно описать экспериментальные данные;
- разработать методы расчета термодинамических характеристик адсорбционных равновесий из результатов эксперимента;

- установить взаимосвязь термодинамических характеристик адсорбционных равновесий на границах раздела фаз жидкость/газ с параметрами структуры и сольватации исследуемых растворов;
- на основании сопоставления полученных закономерностей адсорбции на границах раздела фаз жидкость/газ с данными литературы о характеристиках адсорбционных взаимодействий с поверхностью твердых тел выявить особенности процессов формирования поверхностных слоев.

Научная новизна работы. Впервые проведено экспериментальное исследование процессов адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия, иодида натрия, малеата натрия и стирола из водных растворов и бинарных растворителей алифатический спирт-вода в широких интервалах концентраций растворенных веществ. Установлено, что в области низких концентраций – до $0.2 \div 0.3 \text{ м}$ – независимо от природы растворителя электролиты проявляют поверхностно-активные свойства.

Разработана термодинамическая модель молекулярной адсорбции с избирательной растворимостью адсорбата в компонентах бинарного растворителя.

Разработаны термодинамические модели совместной адсорбции аниона и катиона и преимущественной адсорбции ионов, которые использованы при обработке экспериментальных данных. Установлено, что формирование поверхностных слоев на границе раздела фаз жидкость/газ протекает по смешанному механизму с увеличением вклада преимущественной адсорбции с ростом концентрации растворенных веществ.

Показано, что экстремальный характер изотерм избыточной и полной адсорбции электролитов полностью обусловлен десольватацией ионов при их переходе из раствора в поверхностный слой. Сопоставлением результатов исследований адсорбции на поверхности жидкости и в адсорбционном объеме скелетного никелевого катализатора обоснована определяющая роль сольватации в процессе формирования поверхностных слоев.

Практическая значимость работы. Данные по поверхностным натяжениям водных и неводных растворов электролитов в широких интервалах концентраций могут служить справочной информацией при проведении разнообразных технологических расчетов, к примеру, в процессах разделения и очистки жидких смесей, при описании явлений переноса ионов в жидких средах. Разработанные модели адсорбции могут использоваться при описании адсорбционных взаимодействий в процессах адсорбции электролитов, в том числе и на твердых поверхностях. Кроме того, результаты исследований могут найти применение при подготовке химиков – исследователей и технологов в качестве материала для развития образовательных дисциплин, связанных с адсорбцией из растворов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 работ, в т.ч. 3 статьи в реферируемых журналах, 13 тезисов и текстов докладов.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на VIII, IX, X, XI, XII Всероссийском семинаре "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции", Иваново–Плес, 2004÷2009 г.г.; конференции «Фундаментальные науки–специалисту нового века», Иваново, 2006 г.; X международной конференции "Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии", Москва, 2006 г.; XVI, XVII Международной конференции по химической термодинамике в России, 2007 г., 2009 г.; XII Всероссийском симпозиуме "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности", Москва–Клязьма, 2008 г.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, раздела "Основные результаты работы и выводы", списка цитируемой литературы, включающего 162 источника отечественных и зарубежных авторов, и двух приложений. Диссертация содержит 27 таблиц, 49 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении сформулированы актуальность работы, ее цель, научная новизна и практическая значимость. Обоснован выбор объектов исследования. Хлориды водорода, натрия,

калия и иодид натрия служат основными объектами в экспериментальных исследованиях структуры и термодинамических свойств водных и неводных растворов электролитов. Для малеата натрия и стирола в литературе имеется достоверная информация о закономерностях их адсорбции на твердых поверхностях в условиях протекания реакций жидкофазной гидрогенизации, что удобно для выяснения общих особенностей формирования поверхностных слоев. Вода и бинарные растворители - алифатические спирты-вода находят широкое применение в химии и химической технологии, а их структура и сольватационные свойства достаточно хорошо изучены.

В Обзоре литературы приведена классификация растворенных веществ согласно их поверхностно-активным свойствам. Рассмотрены закономерности адсорбции ПАВ и ПИАВ на границах раздела фаз жидкость/газ и на поверхности твердых тел. Показано, что в зависимости от природы растворенного вещества и растворителя поверхностная активность веществ может меняться. Приведенная ранее классификация ПАВ разработана, в основном, для водных растворов и можно ожидать, что в неводных растворителях характер поверхностной активности вещества может отличаться от его поверхностной активности по отношению к воде. В то же время никакой классификации ПИАВ в настоящее время не существует.

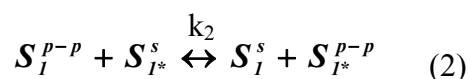
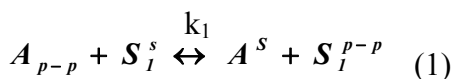
Обсуждено состояние адсорбированных веществ в поверхностных слоях границ раздела фаз жидкость/твердое и жидкость/газ. Сделан вывод о том, что закономерности адсорбции независимо от природы границы раздела фаз будут определяться сольватационными взаимодействиями в объеме раствора и состоянием растворенных веществ. В случае адсорбции ионов, энергия сольватации которых имеет высокие значения, вклад сольватации в термодинамические характеристики процесса адсорбции может быть весьма значителен. Можно ожидать изменения знака теплот и энтропий адсорбции с ростом концентрации растворенных веществ. Поэтому при раскрытии механизма адсорбции из растворов и интерпретации экспериментальных данных необходимо учитывать существенный вклад сольватации компонентов адсорбционной системы в процесс адсорбции.

Рассмотрены данные о сольватации электролитов, неэлектролитов в водных и водно-органических средах. Показано, что рассмотренные закономерности сольватации растворенных веществ будут оказывать существенное влияние на адсорбцию. Но такой вопрос в литературе не обсуждается и данных, подтверждающих это положение, в явном виде не найдено.

Приведены основные термодинамические модели адсорбции электролитов и неэлектролитов из растворов. Показано, что изотермы, использующиеся при описании адсорбции на поверхностях жидкость/газ и жидкость/твердое, часто носят формальный характер, не отражающий особенностей процесса. В частности, ни в одной из существующих моделей в явном виде вклад сольватации и роль растворителя не учитываются. Кроме того, практически все существующие модели адсорбции разработаны для ПАВ – адсорбатов. При адсорбции электролитов необходим учет изменения числа частиц в результате диссоциации молекулы электролита и возможность преимущественной адсорбции одного из образующихся ионов. Поэтому решение проблемы расчета термодинамических характеристик адсорбционных равновесий предусматривает разработку физически обоснованной термодинамической модели, учитывающей особенности формирования поверхностных слоев.

Вторая глава посвящена математическому описанию процессов адсорбции на границах раздела фаз жидкость/газ. Разработка термодинамических моделей проводилась с учетом особенностей адсорбции электролитов и различий сольватационной способности растворителей по отношению к растворенным веществам.

При математическом описании процессов молекулярной адсорбции с избирательной растворимостью адсорбата сделаны следующие допущения. Процесс адсорбции адсорбата А протекает из бинарного растворителя, составленного из компонентов S_1 и S_{1*} . Адсорбат характеризуется существенно отличающейся интенсивностью взаимодействий с S_1 и S_{1*} , различной растворимостью в чистых компонентах. Если адсорбат хорошо растворим в компоненте S_{1*} и полностью нерастворим в компоненте S_1 , то процесс адсорбции А из бинарного растворителя в рамках стехиометрической теории может быть описан уравнениями (1) и (2):



В (1) и (2): индекс s – частица в поверхностном слое, либо адсорбированная на границе раздела фаз жидкость/газ, p-p – частицы, перешедшие в раствор вследствие десорбции.

Уравнения (1) и (2) составляют основу предложенной модели. При описании состояния адсорбата в поверхностных слоях использована симметричная система стандартных состояний. На основании стехиометрической теории адсорбции в рамках данной модели получено уравнение изотермы молекулярной адсорбции с резко различающейся растворимостью растворенного вещества в компонентах бинарного растворителя:

$$\Gamma_2 = \frac{n^{\circ}}{S} \cdot \frac{x_2 \cdot \left[(K_1 - 1) - \left(K_1 x_2 + \frac{x_1}{K_2 x_{1*}} \right) \right]}{1 + K_1 x_2 + \frac{x_1}{K_2 x_{1*}}} \quad (3)$$

где x_i – мольные доли компонентов системы в поверхностном слое; индексы «1» и «1*» относятся к растворителю, «2» к растворенному веществу.

Изотерму (3) целесообразно использовать при обработке результатов экспериментальных исследований процессов адсорбции стирола на межфазной поверхности, разделяющей бинарный растворитель 2–пропанол–вода с газовой фазой.

На основании термодинамического анализа закономерностей адсорбции ионов электролитов на границе раздела фаз жидкость/газ предложены модели совместной адсорбции катиона и аниона и преимущественной адсорбции одного вида ионов. При построении моделей приняты следующие допущения:

- в поверхностном слое происходит конкурентная адсорбция сольватированных ионов, составляющих молекулу электролита, и растворителя;
- изменение поверхностной концентрации ионов вызывает изменение электрической составляющей энергии Гиббса процесса адсорбции, в результате чего константа адсорбционного равновесия и другие термодинамические характеристики адсорбции зависят от концентрации электролита;
- в ходе адсорбции происходит десольватация адсорбирующихся частиц, степень которой определяется концентрацией электролита в растворе;
- в результате зависимости степени десольватации адсорбированных ионов от концентрации в ходе адсорбции происходит изменение общего количества молей компонентов, составляющих поверхностный слой.

Используя сделанные допущения, процесс адсорбции ионов в поверхностном слое границы раздела фаз жидкость/газ представлен в рамках стехиометрической теории адсорбции. В случае, если адсорбция протекает по механизму совместной адсорбции как катиона, так и аниона, стехиометрическое уравнение процесса может быть записано в виде:



Если формирование поверхностного слоя происходит преимущественно в результате адсорбции одного из ионов молекулы электролита, то уравнение следует записать в виде:



В уравнениях (I) и (II): solv – сольватированная частица в объемной фазе, ads – адсорбированная частица на границе раздела фаз жидкость/газ, p-p – частицы, перешедшие в раствор при десорбции.

Уравнения (I) и (II) – основа альтернативных моделей процессов адсорбции электролитов. В рамках подходов стехиометрической теории адсорбции, с использованием несимметричной системы стандартных состояний, получены уравнения изотерм адсорбции ионов в модели совместной адсорбции катиона и аниона – выражение (4) – и преимущественной адсорбции одного из видов ионов – выражение (5):

$$\Gamma_2 = \frac{n^\circ}{S} \cdot \frac{x_1 x_2 \cdot (\sqrt{K_I} - 1)}{1 + 2 \cdot (\sqrt{K_I} - 1) \cdot x_2} \quad (4)$$

$$\Gamma_2 = \frac{n^\circ}{S} \cdot \frac{x_1 x_2 \cdot (K_{II} - 1) + K_{II} \cdot x_2^2}{1 + (K_{II} - 2) \cdot x_2} \quad (5)$$

В результате проведенного термодинамического анализа полученных изотерм сделан вывод, что в реальных адсорбционных системах формирование поверхностных слоев на границах раздела фаз жидкость/газ может протекать по смешанному механизму. Экспериментальные изотермы адсорбции в этом случае будет описывать комбинация уравнений (4), (5), как это наблюдается в случае процессов адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах с бипористой структурой, с переменным вкладом каждой из моделей процесса в различных областях концентраций растворенных веществ.

Кроме того, в процессах адсорбции электролитов из растворов на поверхности жидкости следует ожидать экстремального характера зависимости величин адсорбции и поверхностного натяжения растворов от концентрации электролита; существенного влияния природы и состава растворителя на характер зависимости поверхностного натяжения и адсорбции от концентрации растворенных веществ.

Такие выводы непосредственно вытекают из предложенных моделей, и в случае экспериментального подтверждения будут свидетельствовать о корректности последних.

В Экспериментальной части приведены описания методов измерения поверхностного натяжения растворов, методики проведения эксперимента, обработки экспериментальных данных и оценки погрешностей.

Поверхностные натяжения измеряли методом максимального давления газовых пузырьков с погрешностью не выше 0.67 % и методом капиллярного поднятия с погрешностью не выше 0.3 % от измеряемых величин. Высоту капиллярного поднятия определяли с помощью катетометра. Растворы готовили весовым методом с погрешностью не более 0.15 %. Эксперимент проводили при 298 и 303 К. Система термостатирования позволяла поддерживать температуру не хуже, чем 0.01 К.

На рис. 1 - 4 представлены зависимости поверхностного натяжения от концентрации и изотермы избыточной адсорбции хлоридов в воде и бинарных растворителях этанол-вода.

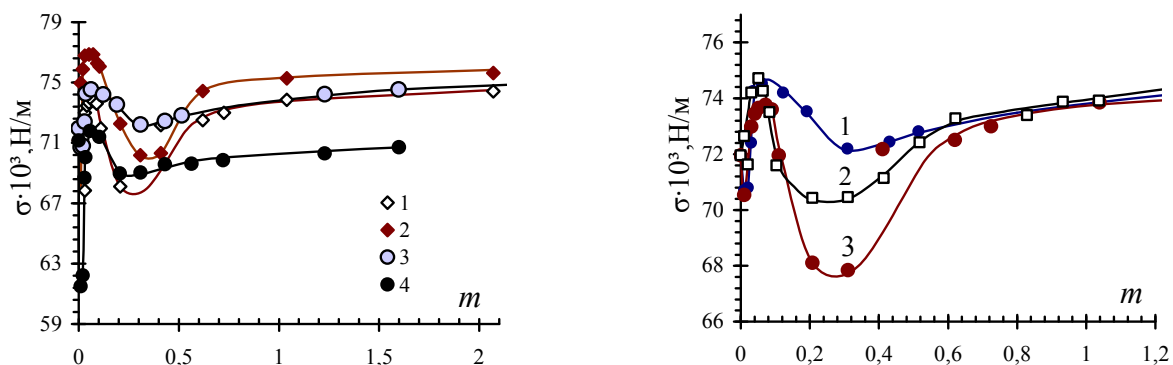


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов хлоридов от концентрации: 1- NaCl (303К), 2, 5 - HCl (298К), 3, 7- NaCl (298К), 4 - HCl (303К), 6- KCl (298К).

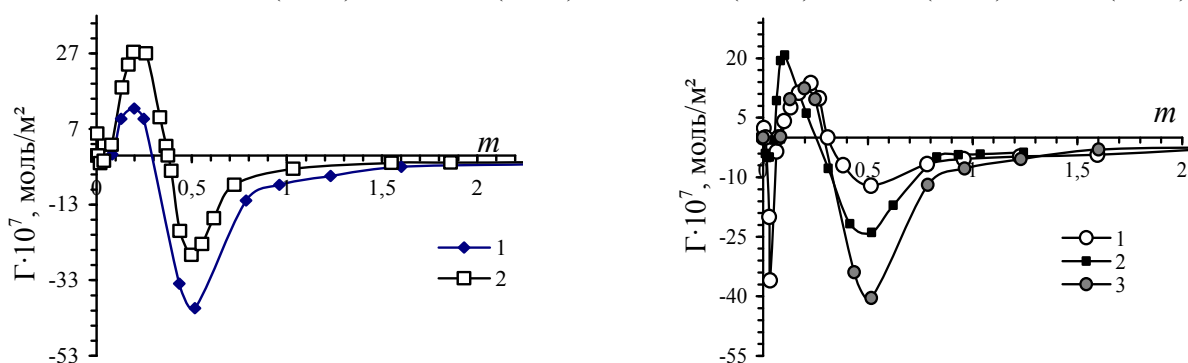


Рис. 2. Изотермы избыточной адсорбции водных растворов хлоридов: 1, 5 – NaCl (298 К), 2 - NaCl (303 К), 3 - HCl (298 К), 4- KCl (298 К).

Из полученных данных следует, что изотермы поверхностного натяжения водных и неводных растворов электролитов имеют сложный полиэкстремальный характер. Экстремумы проявляются в области низких и средних концентраций растворенных веществ. В разбавленных водных растворах электролиты ведут себя как ПАВ и снижают натяжение границы раздела фаз. Монотонный рост поверхностного натяжения с увеличением концентрации, соответствующий известным теоретическим положениям о поверхностно-инактивных свойствах электролитов, наблюдается лишь при концентрациях выше 0.35 *m*. При переходе от воды к бинарным растворам - рис. 3, 4 - происходит инверсия экспериментальных изотерм. Рост содержания этанола в растворах электролитов приводит к снижению поверхностного натяжения, сдвигу экстремумов в область разбавленных растворов.

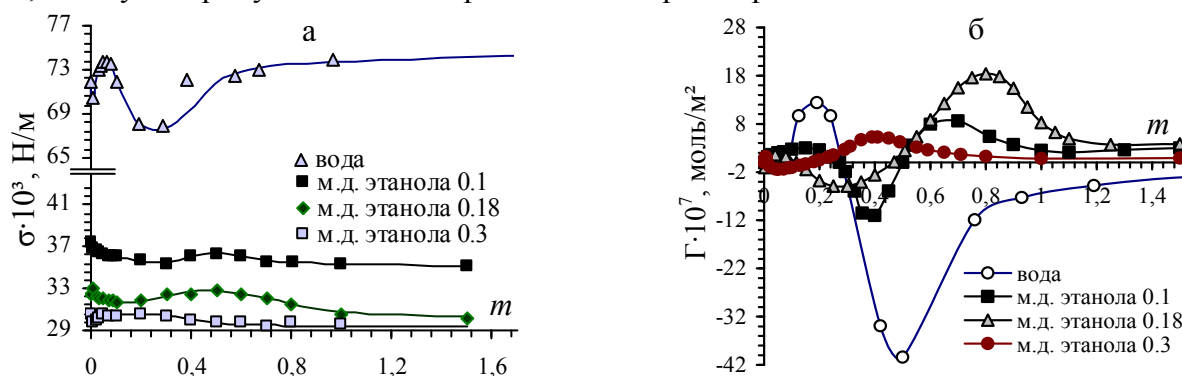


Рис. 3. а) зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации, б) изотермы избыточной адсорбции NaCl при 298 К в воде и растворителях этанол-вода (содержание спирта выражено в мольных долях (м. д.)).

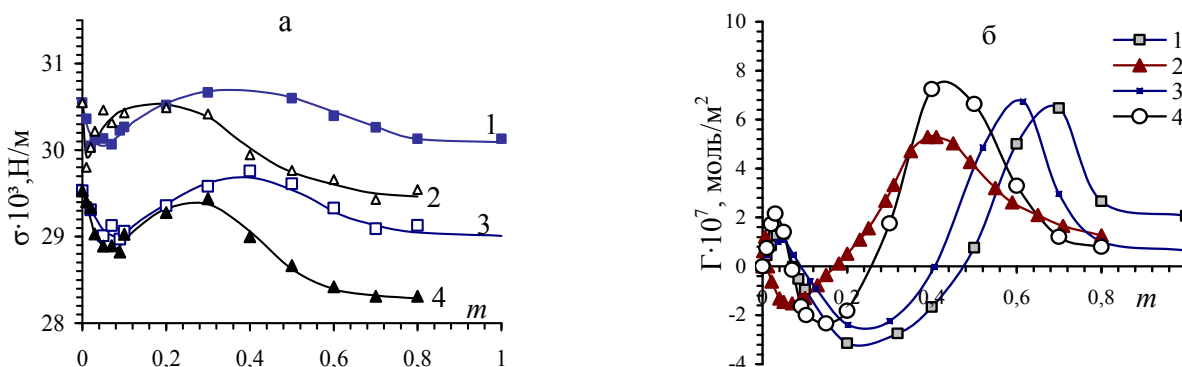


Рис. 4. а) зависимость поверхностного натяжения от концентрации, б) изотермы избыточной адсорбции водно-этанольных растворов (м. д. спирта 0.3) хлоридов:
1 - HCl (298K). 3 - HCl (303K). 2 - NaCl (298K). 4 - NaCl (303K)

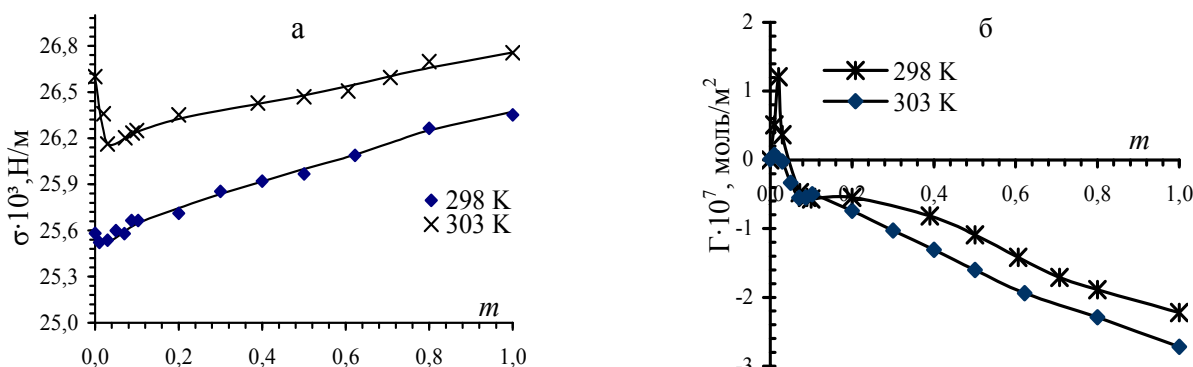


Рис. 5. а) зависимость поверхностного натяжения, б) изотермы избыточной адсорбции водно-этанольных (0.5 м. д. этанола) растворов KI от концентрации.

На зависимостях поверхностного натяжения KI от концентрации в водно-этанольном растворе с содержанием спирта 0.5 м. д. - рис.5 и малета натрия в водно-щелочных растворах - рис.6 наблюдается лишь один экстремум в области низких концентраций электролита, и далее поверхностное натяжение монотонно растет. Нужно отметить, что для малеата нат-

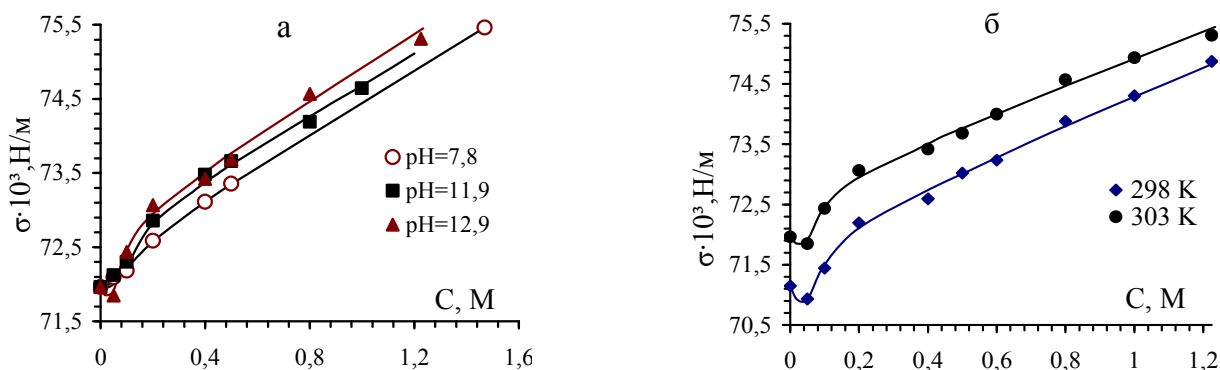


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов малеата натрия от концентрации: а) при 298 К; б) при pH= 12.9

рия глубина экстремума увеличивается с ростом pH раствора.

На рис. 7 приведены зависимости поверхностного натяжения и изотермы избыточной адсорбции стирола в бинарных растворителях 2-пропанол–вода, из которых следует, что с ростом концентрации стирола поверхностное натяжение возрастает во всех изученных системах. Увеличение содержания спирта в системе, приводит к снижению величин поверхностного натяжения растворов во всем интервале концентраций растворенных веществ.

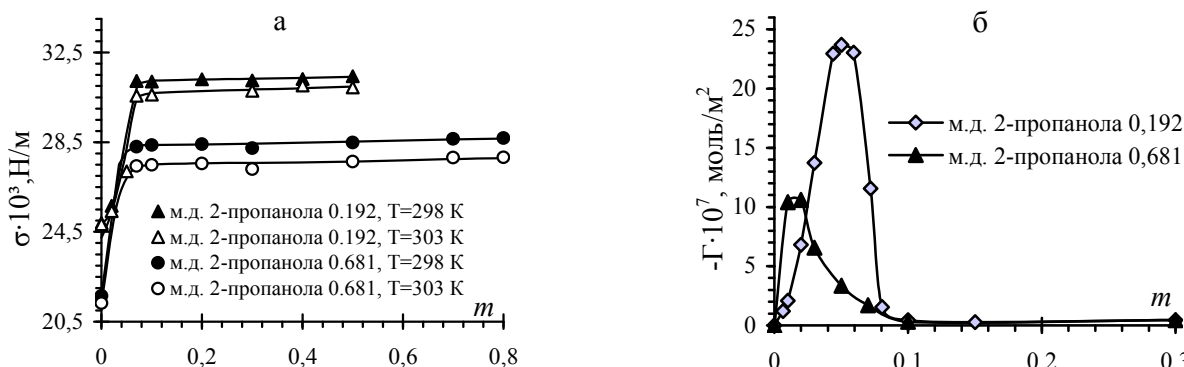


Рис. 7. а) зависимость поверхностного натяжения стирола от концентрации, б) изотермы избыточной адсорбции стирола из бинарного растворителя вода-2-пропанол.

Повышение температуры независимо от природы растворенного вещества и растворителя не влияет на вид изотерм поверхностного натяжения. Однако численные значения поверхностных натяжений растворов NaCl и KCl в воде возрастают во всем интервале концентраций растворенных веществ, а HCl - снижаются. В растворителях спирт-вода и вода-NaOH независимо от природы адсорбата величины σ падают с ростом температуры.

Для обсуждения особенностей и сходства формирования поверхностных слоев в процессах адсорбции из растворов на поверхности жидкостей и твердых тел привлечены экспериментальные изотермы адсорбции и дифференциальные теплоты адсорбции малеата натрия из водных растворов с pH 7.8, 12.0, 12.9, и стирола из растворов 2-пропанол-вода на скелетном никелевом катализаторе при 303 К - рис. 8, 9 (данные литературы).

Рост pH раствора - рис. 8 - приводит к сдвигу первого плато на изотермах адсорбции малеата натрия в область низких, а второго - высоких концентраций адсорбата. Зависимость $\Delta_a H(R) = f(a)$ имеет сложный характер. При адсорбции ниже $(3 \div 4) \cdot 10^{-4}$ моль/г Ni теплоты в пределах погрешности измерений не зависят от a , однако в дальнейшем возрастают до максимальных значений; в области адсорбций выше $7 \cdot 10^{-4}$ моль/г Ni - резко падают и при концентрациях адсорбата в растворе $(0.7 \div 1) \cdot 10^{-2}$ М, становятся эндотермичными.

Адсорбция стирола в растворах 2-пропанол-вода - а рис. 9 - падает с ростом содержания спирта в растворе. Изменения дифференциальных теплот адсорбции стирола экзотермичны при всех значениях a для всех растворителей имеют экстремальный характер. При величинах адсорбции ниже $(0.8 \div 1) \cdot 10^{-3}$ моль/г Ni теплоты возрастают до максимальных значений, а при дальнейшем росте a резко снижаются до значений, близких к теплотам сме-

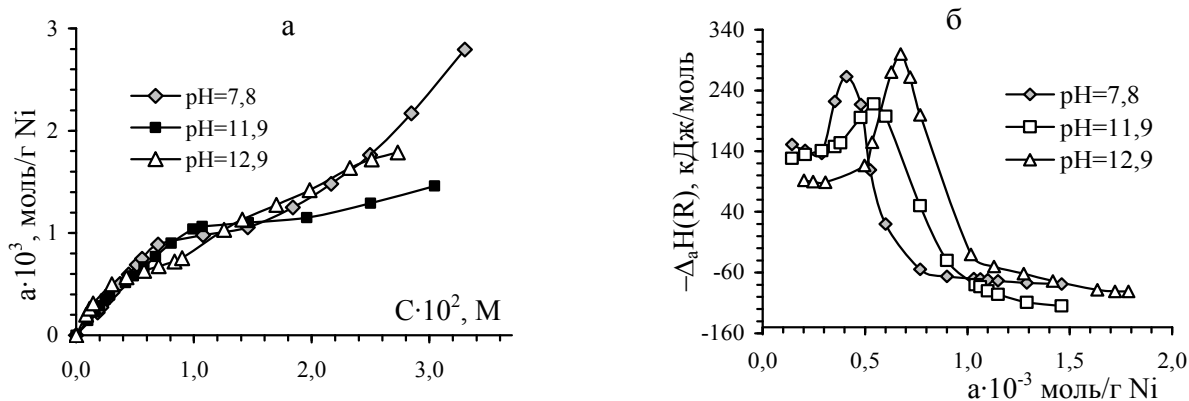


Рис. 8. а) изотермы адсорбции и б) зависимости дифференциальных теплот адсорбции малеата натрия на скелетном никеле от величин адсорбции при 303 К из водных растворов NaOH.

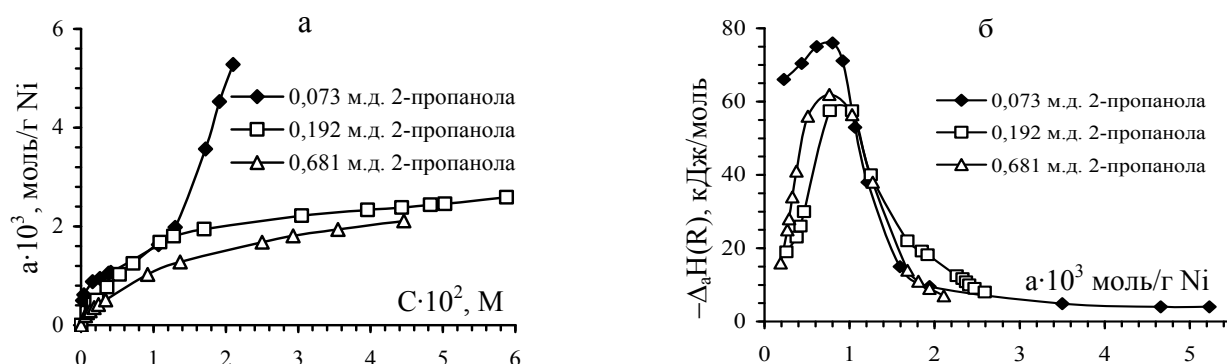


Рис. 9. а) изотермы адсорбции и б) зависимости дифференциальных теплот адсорбции стирола на скелетном никеле от величин адсорбции при 303 К из водных растворов 2-пропанола.

шения стирола с данным растворителем, взятым с обратным знаком.

Таким образом, независимо от природы растворенного вещества адсорбция органических соединений из растворов на скелетном никелевом катализаторе протекает по общим закономерностям, причем характер изменения величин и теплот адсорбции с ростом концентрации адсорбата определяется природой и составом растворителя.

В четвертой главе проведено обсуждение полученных результатов.

Экспериментальные изотермы избыточной адсорбции были обработаны в рамках предложенных моделей адсорбции. Расчеты показали, что в водных растворах электролитов при концентрациях выше $0.6 \div 0.75 \text{ м}$ при 298 К и выше $0.25 \div 0.5 \text{ м}$ при 303 К процесс адсорбции описывает модель преимущественной адсорбции одного иона, а при более низких концентрациях – комбинация моделей (I) и (II). В бинарных растворителях интервал реализации комбинации моделей возрастает, и, к примеру, для NaCl при 303 К реализуется уже при всех концентрациях электролита. В растворах KJ, а также малеата натрия независимо от pH среды и температуры процесс описывает модель преимущественной адсорбции одного иона.

Полученные результаты позволили определить константы адсорбционного равновесия, числа моль компонентов в поверхностном слое и рассчитать величины полной адсорбции электролитов. Примеры изотерм полной адсорбции показаны на рис. 10, 11. Все изотермы экстремальны, и формально относятся к типу 5S Гильса, реализующемуся в случае, если адсорбат связывается на межфазной поверхности в виде кластеров или цепей, интенсивность взаимодействий адсорбат–адсорбат высока, а адсорбционные способности растворителя и адсорбата имеют сравнимые значения.

С ростом содержания этанола в системе величины полной адсорбции всех электролитов снижаются, а для стирола увеличение концентрации 2-пропанола в водных растворах приводит к повышению адсорбции. В щелочных растворах малеата натрия адсорбция растворенного вещества увеличивается с ростом pH раствора.

Обсуждать влияние температуры на величины адсорбций можно лишь для конкретного концентрационного интервала.

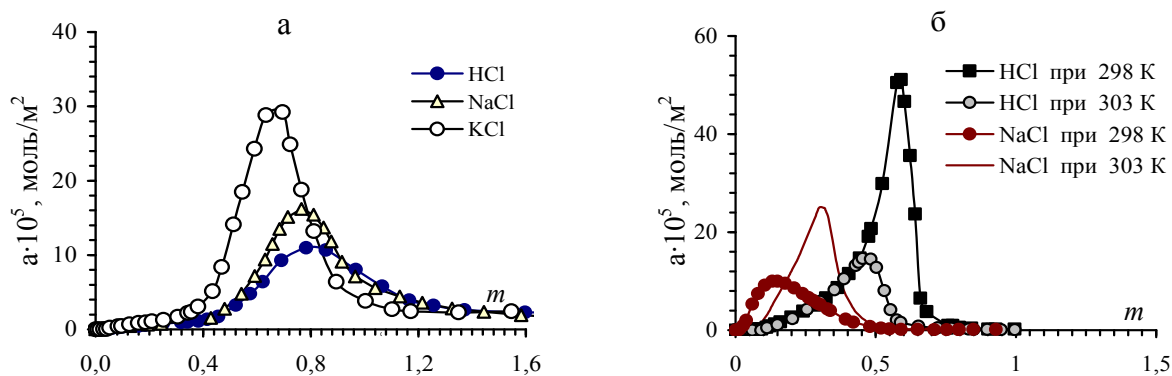


Рис. 10. Изотермы полной адсорбции хлоридов а) в воде при 298 К и б) бинарном растворителе этанол-вода при 0.3 м. д. этанола

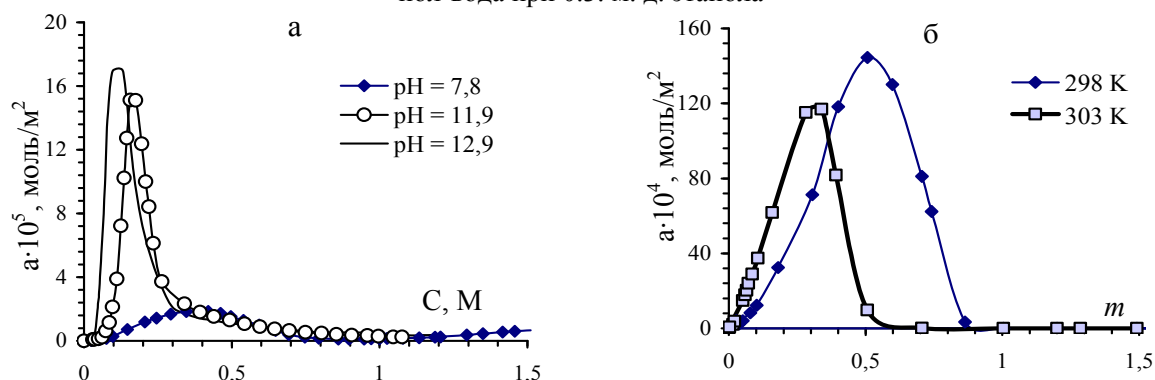


Рис. 11. Изотермы полной адсорбции а) малеата натрия при 298 К; б) стирола в бинарном растворителе 2-пропанол-вода при 0.681 м. д. 2-пропанола.

Из изотерм полной адсорбции рассчитаны изостерические теплоты адсорбции, а на основании модельных представлений по соотношениям (6) – модель совместной адсорбции катиона и аниона, модель молекулярной адсорбции с избирательной растворимостью адсорбата в компонентах бинарного растворителя, (7) – модель преимущественной адсорбции одного вида ионов - изменения дифференциальных энтропий адсорбции.

$$\Delta \bar{H}^0 = \frac{\Delta G^0 - \left[RT \ln \left[\frac{x_i^S (1 - 2x_{i\text{cm}}^{p-p})}{x_{i\text{cm}}^{p-p} (1 - 2x_i^S)} \right]^2 \right]}{T} \quad (6)$$

$$\Delta \bar{S}^0 = \frac{\Delta H^0 - \left[\Delta G^0 + RT \ln \frac{x_i^S (1 - 2x_{i\text{cm}}^{p-p})}{x_{i\text{cm}}^{p-p} (1 - x_i^S)} \right]}{T} \quad (7)$$

где x_i – мольная доля растворенного вещества, индекс cm – стандартное состояние.

Примеры значений термодинамических характеристик приведены в таблицах 1÷4.

Таблица 1.

Теплоты и энтропии адсорбции хлоридов в водном растворе при 298 К

m , моль/кг	HCl		NaCl		KCl	
	$\Delta_{\text{адс}} H^0$, кДж/моль	$\Delta_{\text{адс}} \bar{S}^0$, Дж/(моль·К)	$\Delta_{\text{адс}} H^0$, кДж/моль	$\Delta_{\text{адс}} \bar{S}^0$, Дж/(моль·К)	$\Delta_{\text{адс}} H^0$, кДж/моль	$\Delta_{\text{адс}} \bar{S}^0$, Дж/(моль·К)
0.06	-51±2.55	-130±13	104±5.20	380±40	45±2.25	190±19
0.14	-68±3.40	-210±21	112±5.60	400±40	44±2.20	180±18
0.43	34±1.70	130±13	53±2.64	190±19	43±2.15	160±17
0.50	43±2.13	150±15	43±2.13	160±16	26±1.28	130±13
0.70	64±3.21	220±22	77±3.83	270±27	13.5±0.65	51±5
1.03	48±2.40	170±17	9.0±0.545	37±4	-22±1.10	-69±7

Из табл. 1 следует, что теплоты адсорбции хлоридов на межфазных поверхностях жидкость/газ изменяются в широких пределах и в зависимости от концентрации растворенного вещества и природы растворителя могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. В частности, при адсорбции NaCl и KCl из воды процесс эндотермичен

практически во всей области концентраций. В то же время для разбавленных растворов HCl теплоты адсорбции и имеют отрицательные значения. Изменения дифференциальных энтропий адсорбции хлоридов в водных растворах имеют положительные значения, и лишь у HCl ниже 0.15 m и у KCl в области $>0.95 m$ становятся отрицательными.

Таблица 2.
Теплоты и энтропии адсорбции NaCl при 298 К

m , моль/кг	вода		этанол-вода $x_2=0.1$		этанол-вода $x_2=0.3$	
	$\Delta_{адс} H^0$, кДж/моль	$\Delta_{адс} \bar{S}^0$, Дж/(моль·К)	$\Delta_{адс} H^0$, кДж/моль	$\Delta_{адс} \bar{S}^0$, Дж/(моль·К)	$\Delta_{адс} H^0$, кДж/моль	$\Delta_{адс} \bar{S}^0$, Дж/(моль·К)
0.09	63±3.14	240±24	89±4.45	330±33	-86±4.27	-260±26
0.20	102±5.09	360±36	111±5.49	390±39	-99±4.95	-310±31
0.33	103±5.15	360±36	174±8.70	600±60	-39±1.96	-110±11
0.44	58±2.92	210±21	115±5.75	399±40	-15±0.76	-37±4
0.53	42±2.09	150±15	46±2.27	164±16	-1.50±0.07	7.0±0.7
0.58	51±2.52	180±18	7.8±0.39	38±4	-4.2±0.21	-2.0±0.2

При переходе от воды к смешанным растворителям – табл. 2 – теплоты и изменения дифференциальных энтропий адсорбции возрастают, но увеличение содержания этанола в растворе приводит к падению величин и смене их знака для всех исследуемых электролитов. В системе KJ – вода – этанол с м.д. спирта 0.5 экзотермичные теплоты наблюдаются для высокоразбавленных растворов $\sim 0.05 m$ и в области $>0.3 m$, $\Delta_{адс} \bar{S}^0$ отрицательны лишь $>0.3 m$.

Таблица 3.
Теплоты и энтропии адсорбции малеата натрия в водном растворе при 298 К

C , моль/л	pH = 7.8		pH = 11.9		pH = 12.9	
	$\Delta_{адс} H^0$, кДж/моль	$\Delta_{адс} \bar{S}^0$, Дж/(моль·К)	$\Delta_{адс} H^0$, кДж/моль	$\Delta_{адс} \bar{S}^0$, Дж/(моль·К)	$\Delta_{адс} H^0$, кДж/моль	$\Delta_{адс} \bar{S}^0$, Дж/(моль·К)
0.04	-109±5.42	-330±33	72±3.6	270±27	-22±1.08	-40±4
0.2	-4.8±0.24	3.0±0.3	6.5±0.33	41±4	-16.3±0.82	-36±4
0.3	-51±2.54	-160±15	10.9±0.55	51±5	-0.60±0.03	13±1
0.4	-31±1.55	-91±9	24±1.19	87±9	18.1±0.91	74±7
0.48	-18.9±0.94	-52±5	45±2.25	160±16	23±1.14	88±9
0.61	-28±1.40	-84±8	67±3.34	230±23	-3.2±0.16	-1.0±0.1

Таблица 4.
Теплоты и энтропии адсорбции стирола из растворов 2-пропанол-вода при 298 К

m , моль/кг	$x_{2-пропанол}=0.192$		m , моль/кг	$x_{2-пропанол}=0.681$	
	$\Delta_{адс} H^0$, кДж/моль	$\Delta_{адс} \bar{S}^0$, Дж/(моль·К)		$\Delta_{адс} H^0$, кДж/моль	$\Delta_{адс} \bar{S}^0$, Дж/(моль·К)
0.015	0.0	35±4	0.015	152±7.62	550±55
0.037	-0.9±0.05	25±3	0.2	94±4.68	330±33
0.040	-1.6±0.08	23±2	0.399	76±3.82	260±26
0.061	-19.4±0.97	-41±4	0.622	103±5.14	350±35
0.072	-29±1.44	-73±7	0.802	84±4.20	280±28
0.087	-28±1.41	-73±7	1	49±2.46	170±17

В растворах малеата натрия с pH=7.8 – табл. 3 - теплоты адсорбции экзотермичны, а изменения дифференциальных энтропий адсорбции отрицательны практически при всех концентрациях растворенного вещества. При переходе к растворам с pH = 11.9 энтальпийные и

энтропийные характеристики процесса меняют знак. С ростом щелочности до 12.9 величины $\Delta_{\text{адс}}H^0$, $\Delta_{\text{адс}}\bar{S}^0$ вновь падают и частично переходят в отрицательную область значений.

Адсорбция стирола – табл. 4 – из бинарного растворителя 2-пропанол–вода с м. д. спирта 0.192 экзотермична. Значения $\Delta_{\text{адс}}\bar{S}^0$ отличаются знакопеременностью. С ростом содержания 2-пропанола процесс становится эндотермичным при всех концентрациях растворенного вещества, а изменения дифференциальных энтропий положительны и велики.

Изменение энергий Гиббса процесса независимо от природы растворителя и растворенного вещества имеют отрицательные значения, что согласуется с положением о самопроизвольности процесса адсорбции в выбранной системе стандартных состояний.

Закономерности формирования поверхностных слоев и особенности поведения индивидуальных ионов на границе раздела фаз определяют характер зависимостей поверхностного натяжения растворов электролитов от концентраций растворенных веществ, вид изотерм адсорбции и значения термодинамических характеристик адсорбционных равновесий.

Вероятно, при низких концентрациях электролита первый минимум на зависимостях поверхностного натяжения хлоридов от концентрации и изотермах избыточной адсорбции связан с разрушением сетки водородных связей в области поверхностного слоя. Дальнейший рост концентрации растворенного вещества способствует изменению ориентации диполей воды на границе раздела фаз: соседние молекулы воды в ходе гидратации ориентируются атомами кислорода к катиону, а атомами водорода – к периферии гидратной оболочки. Энергия таких взаимодействий превышает энергию водородных связей, возникающих при взаимодействии свободных молекул воды, и приводит к снижению поверхностной концентрации катионов, и на границе раздела фаз локализуются преимущественно анионы. Вследствие кооперативного характера водородных связей взаимодействия в разбавленных растворах распространяются на значительные расстояния, что приводит к переориентации части молекул воды атомами кислорода внутрь раствора. Подобные перестройки поверхностных слоев могут вызывать образование экстремумов на изотермах поверхностного натяжения и избыточной адсорбции электролитов. С ростом концентрации растворенных веществ ориентирующее действие катионов экранируется ранее адсорбированными ионами, и при некоторых концентрациях электролиты устойчиво проявляют поверхностно–инактивные свойства.

Характер изменения поверхностного натяжения и адсорбции с ростом концентрации алифатического спирта или температуры в растворах электролитов и стирола напрямую определяется повышением сродства растворителя к поверхности и сольватацией адсорбата.

Установлено, что концентрационные зависимости теплот растворения I,I–электролитов, в частности KCl, в воде имеют сложный экстремальный характер. Из сопоставления полученных результатов с данными литературы следует, что поверхностное натяжение водных растворов и теплоты растворения KCl в воде с ростом концентрации растворенного вещества изменяются симбатно, причем концентрации, отвечающие экстремальным значениям измеряемых величин, имеют близкие значения. Кроме того, с ростом температуры значения поверхностного натяжения водных растворов HCl падают, а NaCl и KCl – возрастают в полном соответствии с величинами теплот растворения электролитов.

В растворителях этанол - вода с ростом содержания воды в бинарном растворителе происходит переход от изотерм с непрерывным убыванием экзотермичности процесса с ростом концентрации электролита к изотермам с минимумом экзотермичности растворения. Таким образом, характер изменений теплот растворения электролитов с ростом концентрации растворенного вещества или содержания спирта в растворе качественно согласуется с изотермами поверхностного натяжения электролитов.

Можно предложить следующий механизм формирования поверхностных слоев, разделяющих растворы I,I–электролитов с газовой фазой.

При адсорбции из растворов переход растворенных веществ из объема фазы в поверхностный слой сопровождается десольватацией молекул адсорбата. Процессы десольватации эндотермичны, характеризуются увеличением энтропии системы и оказывают существенное влияние на термодинамические характеристики адсорбционных равновесий. Именно

десольватация молекул NaCl и KCl, характеризующихся высокими теплотами сольватации, изменяет теплоты их адсорбции в водном растворе до эндотермичных значений и приводит к повышению поверхностного натяжения с ростом температуры. Напротив, теплоты сольватации HCl в воде имеют существенно более низкие значения, поэтому эффекты десольватации не оказывают значительного влияния на теплоты адсорбции, и поверхностные натяжения растворов, также как и для растворов молекулярных ПАВ, снижаются с ростом температуры.

При растворении малеата натрия в растворе с $\text{pH} = 7.8$, протекает преимущественная адсорбция малеат-иона. Однако ввиду малых количеств аниона переход его в поверхностный слой не сопровождается существенными изменениями степени десольватации и теплоты адсорбции практически во всем концентрационном интервале растворенных веществ имеют экзотермичный характер. С ростом pH до 11.9 увеличивается степень ионизации малеиновой кислоты, что способствует повышению энергии сольватационных взаимодействий в растворе. Поэтому вклад теплот десольватации в теплоты адсорбции возрастает, и процесс становится эндотермичным. При дальнейшем повышении pH вклад десольватации экранируется сольватацией поступивших в раствор катионов натрия молекулами воды, вследствие чего расширяется интервал отрицательных теплот адсорбции.

В системах стирол-2-пропанол-вода с ростом мольной доли сольватирующего стирол спирта возрастает концентрация адсорбата в поверхностном слое раствора и вклад десольватации при переходе его объема фазы на поверхность. В результате в системах с м.д. 2-пропанола 0.681 теплоты и энтропии адсорбции положительны и велики при всех концентрациях растворенного вещества.

Таким образом, можно утверждать, что именно с десольватацией, вклад которой является преобладающим, особенно в областях низких концентраций растворенных веществ, связан сложный вид изотерм поверхностного натяжения, эндотермичный характер процессов адсорбции и положительные изменения энтропий адсорбции из водных и неводных растворов. С ростом концентрации степени сольватации снижаются, и уменьшение вклада десольватации в концентрированных растворах ведет к смене знака теплот и энтропий адсорбции.

Совокупность приведенных выше фактов в сочетании с эндотермичностью адсорбции и положительными изменениями энтропий адсорбции хлоридов можно считать надежным экспериментальным обоснованием положения о том, что влияние растворителя на закономерности адсорбции связано главным образом с сольватацией растворенных веществ. Для объяснения закономерностей адсорбции на границе раздела фаз жидкость/газ и наиболее вероятного механизма формирования поверхностных слоев, разделяющих раствор I,I-электролитов с газовой фазой, следует использовать результаты исследований сольватации растворенных веществ в водных и неводных растворах.

Расчет изменений дифференциальных энтропий адсорбции стирола из бинарных растворителей 2-пропанол-вода и малеата натрия из водно-щелочных растворов на скелетном никелевом катализаторе позволил установить, что энергетические характеристики сольватационных взаимодействий хорошо коррелируют со стандартными изменениями энтропий адсорбции. Поэтому именно энергетические характеристики сольватации органических соединений в объемной фазе определяют состав адсорбционных растворов и общие закономерности формирования поверхностных слоев. Кроме того, наиболее существенное влияние на термодинамические характеристики адсорбции оказывают процессы десольватации молекул органических соединений, сопровождающие формирование адсорбционных растворов в поверхностном слое. Поэтому структура сольватных комплексов и энергия сольватации органического соединения должны служить параметрами, определяющими влияние растворителя на закономерности адсорбции.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Впервые проведено систематическое исследование процессов адсорбции на межфазных поверхностях, разделяющих растворы электролитов и неэлектролитов и газовую фазу. Экспериментально получены изотермы поверхностного натяжения и избыточной адсорб-

ции хлоридов водорода, натрия и калия, иодида натрия, малеата натрия, стирола из воды, водных растворов этанола и 2-пропанола различных составов, а также гидроксида натрия с разными значениями pH в широких интервалах концентраций растворенных веществ.

2. Установлено, что изотермы поверхностного натяжения и избыточной адсорбции I,I-электролитов в воде и водном растворе этанола имеют сложный полиэкстремальный характер. В области низких концентраций электролиты проявляют заметные поверхностно-активные свойства. Характеристики поверхностной активности растворов малеата натрия и стирола не позволяют отнести данные вещества к ПАВ.
3. Разработаны термодинамические модели, которые дают возможность получить изотермы полной адсорбции из экспериментальных изотерм избыточной адсорбции растворенных веществ. Для процессов адсорбции электролитов предложены альтернативные модели, основанные на представлениях о совместной адсорбции аниона и катиона и преимущественной адсорбции одного вида ионов. Рассчитаны теплоты и изменения энтропий адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия, иодида натрия, стирола и малеата натрия в зависимости от количеств адсорбированных веществ.
4. Показано, что адсорбция электролитов независимо от состава растворителя протекает по комплексному механизму, сочетающему процессы совместной адсорбции аниона и катиона и преимущественной адсорбции одного вида ионов. Вклад преимущественной адсорбции одного вида ионов увеличивается с ростом концентрации растворенных веществ.
5. На основании сопоставления изотерм поверхностного натяжения и адсорбции электролитов с зависимостями теплот растворения от концентрации сделан вывод о том, что основное влияние на формирование поверхностных слоев оказывают процессы десольватации растворенных веществ. Разрушение сольватных оболочек ионов является основной причиной эндотермичных значений теплот и положительных изменений энтропий адсорбции электролитов из водных и водно-органических сред.
6. Предложено объяснение закономерностей адсорбции электролитов и неэлектролитов на границах раздела фаз жидкость/газ с позиций изменения степени сольватации адсорбирующихся веществ, состава и структуры поверхностных слоев.
7. На основании сопоставления полученных данных с результатами исследований адсорбции малеата натрия и стирола на поверхности скелетного никеля из водных растворов и бинарных растворителей 2-пропанол–вода сделан вывод об определяющей роли сольватации растворенных веществ в процессах формирования поверхностных слоев в ходе адсорбции из растворов. Именно энергия сольватационных взаимодействий оказывает основное влияние на состояние адсорбата в поверхностных слоях.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Федорова, А. А. Поверхностные концентрации ионов в водных растворах хлорида водорода /А. А. Федорова, М. В. Улитин, В. А. Кобенин // Сб.: Труды VIII Всеросс. семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции». - Иваново, Плес, 2004. - С.69-71.
2. Федорова, А. А. Изотермы адсорбции хлоридов водорода и натрия на межфазных поверхностях их водных растворов /А. А. Федорова, М. В. Улитин // Труды IX Всеросс. семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции»- Иваново, Плес, 2005. - С.71-74.
3. Федорова, А. А. Закономерности адсорбции хлоридов водорода и натрия на границе раздела фаз водный раствор – газ /А. А. Федорова // Сб.: тезисы докладов студенческой научной конференции «Дни науки». – Иваново, 2005. - С. 120.
4. Федорова, А. А. Адсорбция хлоридов водорода, натрия и калия на границе раздела фаз водный раствор–газ /А. А.Федорова // Сб.: Тезисы докладов «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2006. – С. 82.
5. Федорова, А. А. Состав поверхностных слоев на межфазных поверхностях раствор I,I-электролитов–газ /А. А. Федорова, М. В. Улитин // Сб.: Труды X международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии».- Москва, 2006. - С. 341-345.
6. Федорова, А. А. Термодинамическое описание процессов адсорбции электролитов на границе раздела фаз жидкость/газ /А. А. Федорова, М. В. Улитин //Сб.: Труды X Всеросс. семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции».- Иваново, Плес, 2006. - С.74 - 78.

7. Федорова, А. А. Поверхностное натяжение и адсорбция электролитов на границе раздела фаз водный раствор–газ /А. А. Федорова, М. В. Улитин // Журн. физ. Химии. – 2007. – Т. 81. - № 7. - С. 1279 – 1281.
8. Федорова, А. А. Поверхностно-активные свойства растворов I,I-электролитов в бинарных растворителях этанол-вода/А. А. Федорова, М. В. Улитин// Сб.: Труды XI Всеросс. семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции»-Иваново, Плес, 2007.- С.76-79.
9. Fedorova, A. A. The Correlation Between The Thermodynamic Characteristics Of The Solvation Processes And Adsorptions Of The Electrolytes At Liquid/Gas Interfaces /A. A. Fedorova, M. V. Ulitin, N. U. Sharonov // Сб.: XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia and X International Conference on The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions.– Suzdal, 2007. - Vol. II. - P. 498 - 499.
10. Sharonov, N.U. The Regularities Of The Surface Layers Formation And Solvation In The Processes Of The Organic Compounds Adsorption On The Skeleton Nickel Catalysts /N. U. Sharonov, A. A. Fedorova, M. V. Ulitin // там же. - Vol. II. – P. 504-505.
11. Федорова, А. А. Особенности поверхностно–активных свойств бинарных растворителей этанол-вода в присутствии добавок I,I – электролитов / А. А. Федорова, М. В. Улитин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2007. – Т. 50. - № 12. - С. 37–41.
12. Федорова, А. А. Роль сольватации в процессах формирования поверхностных слоев на границе раздела фаз раствор I,I-электролита/газ /А. А. Федорова, М. В. Улитин // Сб.: Материалы XII Всеросс. симпозиума "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности".- Москва - Клязьма, 2008 – С. 150.
13. Федорова, А. А. Термодинамические характеристики адсорбции I,I –электролитов из бинарных растворителей этанол-вода /А. А. Федорова, М. В. Улитин //Сб.: Труды XI Всеросс. семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции».- Иваново, Плес, 2008. - С.70-72.
14. Федорова, А. А. Термодинамические характеристики процессов адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия на границе раздела фаз водный раствор–газ /А. А. Федорова, М. В. Улитин // Журн. Физ. Химии. - 2009. - Т.83, № 1, С. 113-118.
15. Федорова, А. А. Влияние сольватации на термодинамические характеристики процессов адсорбции I, I–электролитов на границе раздела фаз раствор/газ /А. А. Федорова, М. В. Улитин, Н. Ю. Шаронов // Сб.: Труды. XVII Международной конференции по химической термодинамике в России. – Казань, 2009. - Т.II. – С. 360
16. Шаронов, Н.Ю. Состояние адсорбата в поверхностных слоях, образующихся в процессах адсорбции из растворов /Н. Ю. Шаронов, А.А. Федорова, М. В. Улитин, А. А. Комаров //там же.- С. 359.

Подписано в печать .10.2009. Формат 60х84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 0.93. Уч.-изд. л.1,03 Тираж 80 экз. Заказ 1917

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры
экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7