

ВЫЧИСЛЕНИЕ АДсорбЦИИ КОМПОНЕНТОВ ДВОЙНЫХ
РАСТВОРОВ

П. П. ПУГАЧЕВИЧ и Р. М. КАМАЛЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 15 III 1972

Получены два выражения изотермы адсорбции компонентов двойных растворов, примененные для расчета адсорбции диэтилацетата и этилацетата в растворах толуол-диэтилацеталь и толуол-этилацетат. Установлено, что при всех изученных температурах адсорбция диэтилацетата и этилацетата проходит через максимум, величина которого уменьшается с повышением температуры растворов.

Рис. 2, библиографические ссылки 7.

При расчетах адсорбции часто возникают трудности, заключающиеся в невозможности выражать состав растворов в мольных долях. В действительности, однако, форма аналитического выражения гиббсовской адсорбции [1] не зависит от того, выражен ли состав раствора в мольных или весовых долях. Очевидно, что основное условие [2] для адсорбции компонентов в многокомпонентном растворе

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_i = 0, \quad (1)$$

где Γ_i — адсорбция i -го компонента, будет выполняться и в том случае, когда состав раствора выражен в весовых долях. Это позволяет утверждать, что форма аналитической зависимости адсорбции одного из компонентов от концентрации будет одной и той же при обоих способах выражения состава раствора. В случае, например, адсорбции в двойных идеальных растворах с концентрацией, выраженной в весовых долях c , уравнение Гиббса [1] запишется в следующем виде:

$$\Gamma_1 = - \frac{(1-c)c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (2)$$

где σ — поверхностное натяжение раствора; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Так как адсорбция является непрерывной, конечной и однозначной функцией концентрации, то она будет проходить через экстремум, принимая крайние значения, равные нулю. Из выражения (2) следует, что это будет иметь место и в случае, когда состав раствора выражен в весовых долях.

Величину $d\sigma/dc$, входящую в формулу (2), можно выразить аналитически, пользуясь полученным [3] уравнением изотермы поверхностного натяжения многокомпонентного раствора, записанного для двойных растворов в следующем виде:

$$\sigma^{\frac{1}{k}} = \rho \left(\frac{p_1}{\mu_1} c_1 + \frac{p_2}{\mu_2} c_2 \right), \quad (3)$$

где ρ — плотность раствора; p_1, μ_1 и p_2, μ_2 — парадор и молекулярный вес соответственно компонентов 1 и 2; c_1 и c_2 — их весовые доли, причем $c_1 + c_2 = 1$, k — величина, зависящая от температуры, состава и индивидуальных свойств компонентов данного раствора [3]. Из выражений (2) и (3) находим, что адсорбция Γ_1 компонента 1 будет равна

$$\Gamma_1 = - \frac{(1 - c_1) c_1}{RT} k \rho^{k-1} \left[\left(\frac{p_2}{\mu_2} - \frac{p_1}{\mu_1} \right) c_1 + \frac{p_1}{\mu_1} \right]^{k-1} \times \\ \times \left\{ \left[\left(\frac{p_2}{\mu_2} - \frac{p_1}{\mu_1} \right) c_1 + \frac{p_1}{\mu_1} \right] \frac{\partial \rho}{\partial c_1} + \rho \left(\frac{p_2}{\mu_2} - \frac{p_1}{\mu_1} \right) \right\}. \quad (4)$$

Ввиду того, что парадоры компонентов p_1 и p_2 постоянны и могут быть рассчитаны по атомным или молекулярным инкриментам [4, 5], то для расчета адсорбции данного компонента достаточно иметь уравнение изотермы плотности.

Если воспользоваться выражением парадора [6] l -го компонента, то уравнение (4) изотермы адсорбции Γ_1 можно представить в виде

$$\Gamma_1 = - \frac{(1 - c_1) c_1}{RT} k \cdot \rho^{k-1} \left[\left(\frac{\sigma_2^{\frac{1}{k_2}}}{\rho_2} - \frac{\sigma_1^{\frac{1}{k_1}}}{\rho_1} \right) c_1 + \frac{\sigma_1^{\frac{1}{k_1}}}{\rho_1} \right]^{k-1} \times \\ \times \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_2^{\frac{1}{k_2}}}{\rho_2} - \frac{\sigma_1^{\frac{1}{k_1}}}{\rho_1} \right) c_1 + \frac{\sigma_1^{\frac{1}{k_1}}}{\rho_1} \right] \frac{\partial \rho}{\partial c_1} + \rho \left(\frac{\sigma_2^{\frac{1}{k_2}}}{\rho_2} - \frac{\sigma_1^{\frac{1}{k_1}}}{\rho_1} \right) \right\}, \quad (5)$$

где σ_1, σ_2 и ρ_1, ρ_2 — поверхностные натяжения и плотность компонентов 1 и 2; k_1 и k_2 — постоянные величины для данной жидкости.

Как следует из выражений (4) и (5), при увеличении температуры раствора величина адсорбции данного компонента будет уменьшаться, т. к. в этом случае будет уменьшаться плотность раствора.

Полученные выражения (4) и (5) были нами использованы для расчета адсорбции диэтилацетата и этилацетата в растворах толуол-диэтилацетата и толуол-этилацетата. Поверхностное натяжение чистых компонентов указанных растворов измеряли методом максимального давления в газовом пузырьке [7], плотность — в двухкапиллярных цельнопаяных пикнометрах [7].

Расчеты показали, что адсорбция поверхностно-активных на толуоле диэтилацетала и этилацетата проходит через максимум (рис. 1 и 2), величина которого уменьшается с повышением температуры растворов. Это подтверждает вывод о температурной зависимости адсорбции, сделанный из формул (4) и (5).

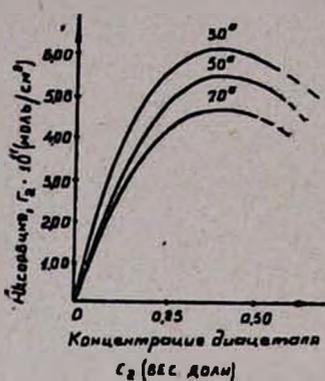


Рис. 1. Изотермы адсорбции диэтилацетала в растворах толуол-диэтилацеталь.

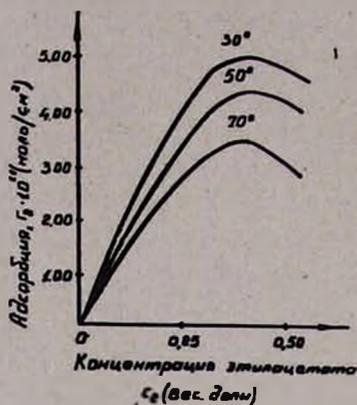


Рис. 2. Изотермы адсорбции этилацетата в растворах толуол-этилацетат.

Максимум адсорбции более поверхностно-активного ацетала больше максимума менее поверхностно-активного этилацетата, что находится в полном согласии с молекулярно-кинетической теорией поверхностных явлений [2].

ԿՐԿՆԱԿԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐԻՉՆԵՐԻ ԱԴՍՈՐԲՄԱՆ ՀԱՇՎՈՒՄ

Գ. Գ. ԳՈՒԳԱՉԵՎԻՉ և Ռ. Մ. ՔԱՄԱԼԻԱՆ

Ստացված է կրկնակի լուծույթների բաղադրիչների ադսորբման իզոթերմի երկու բանաձև, որոնք օգտագործվում են տոլուոլ-ացետալ և տոլուոլ-էթիլացետատ լուծույթներում ացետալի և էթիլացետատի ադսորբումը հաշվելու համար: Ուսումնասիրված ջերմաստիճանների սահմաններում ացետալի և էթիլացետատի ադսորբումն անցնում է մաքսիմումով, որը ջերմաստիճանի մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է:

ADSORPTION OF COMPONENTS FROM BINARY SOLUTIONS

P. P. PUGACHEVICH and R. M. KAMALIAN

An expression for the adsorption of the components from solutions has been obtained. The expression has been used to calculate the adsorption of acetal and ethyl-acetate from toluol-acetal and toluol-acetate solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, М., 1950.
2. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, М., 1957.
3. П. П. Пугачевич, Р. М. Камалян, ЖФХ (в печати).
4. J. Gibling, Y. Chem. Soc., 1941, 299. 1942, 661.
5. J. Mc. Gowan, Chem. Ind. Mag., 1952, 31.
6. S. Sugden, The Parachor and Valency, London, 1930.
7. П. П. Пугачевич, А. Г. Токаев, Р. М. Камалян, Арм. хим. ж., 23, 376 (1970).