

СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И
 АМИЛОВОГО СПИРТА НА РТУТИ. II.

А. Г. МАРТИРОСЯН, А. П. МАРТИРОСЯН и Г. А. ТЕДОРАДЗЕ

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 10 I 1978

Установлено, что уравнения совместной адсорбции двух веществ несовместимы при высокой степени заполнения ими поверхности ртутного электрода. Одной из причин несовместимости являются тройные взаимодействия адсорбированных молекул.

Табл. 2. библиограф. ссылок 10.

В первом сообщении [1] нами была рассмотрена совместная адсорбция акрилонитрила и амилового спирта на границе раздела ртуть—водный раствор хлористого калия при условии полного покрытия поверхности ртути смесью органических веществ. Было указано на вероятность существования притягательного взаимодействия между адсорбированными молекулами спирта и нитрила. В работе [2] была количественно оценена степень этого взаимодействия и показано, что она ниже степени взаимодействия между адсорбированными молекулами спирта или нитрила. Однако оказалось, что такой расчет удастся провести лишь при малых суммарных заполнениях поверхности органическими веществами. При больших суммарных заполнениях система уравнений, используемых для данной цели, оказалась несовместимой. В работе [3] указывалось, что наиболее вероятной причиной несовместимости этих уравнений может быть изменение значения аттракционных постоянных. В данной статье излагаются результаты дальнейших исследований в указанном направлении.

Впервые представление о возможности взаимодействия адсорбированных молекул одного рода ввел Фрумкин [4], который предложил ввести в уравнение Шишковского

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_{\infty} \ln(1 - \theta) \quad (1)$$

член, учитывающий взаимодействие адсорбированных молекул

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_{\infty} \ln(1 - \theta) + 2a\theta^2 \quad (2)$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, Γ_{∞} — максимальная адсорбция, θ — степень заполнения ($\theta = \Gamma/\Gamma_{\infty}$, где Γ — величина адсорбции при данной концентрации), a — аттракционная постоянная.

Если продифференцировать уравнение (2) по концентрации и полученную величину $\frac{\partial c}{\partial c}$ подставить в уравнение изотермы адсорбции Гиббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial c}{\partial c} \right)_T \quad (3)$$

то после интегрирования получится

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp [a_{11}\theta] \quad (4)$$

где B —функция энергии адсорбции, не зависящая ни от концентрации, ни от степени заполнения, $a_{11} = -2a$, причем положительное значение величины a_{11} соответствует отталкивательному, отрицательное—притягательному взаимодействию.

Известно, что такое преобразование с использованием уравнения (1) приводит к уравнению изотермы Ленгмюра, являющемуся частным случаем изотермы Фрумкина при $a_{11} = 0$.

Впервые взаимодействие в адсорбционном слое при совместной адсорбции двух веществ рассмотрел Темкин [5], который взял за основу уравнение состояния адсорбционного слоя, отличающееся от формул (1) и (2).

В серии работ Аракеяна и Тедорадзе (напр., [6]) рассмотрена совместная адсорбция двух адсорбирующихся веществ на ртути. При этом использовались идеи Темкина, но другое уравнение состояния адсорбционного слоя—(2). В этом случае получается система уравнений, связывающих степень заполнения первого вещества (θ_1), его аттракционную постоянную a_{11} , функцию энергии адсорбции (B_1), объемную концентрацию (c_1) с аналогичными параметрами второго вещества. Одновременно в этих уравнениях появляется константа взаимодействия между адсорбированными частицами первого и второго рода (a_{12}):

$$B_1 c_1 = \frac{\theta_1}{1-\theta_1-\theta_2} \exp [a_{11}\theta_1 + a_{12}\theta_2] \quad (5)$$

$$B_2 c_2 = \frac{\theta_2}{1-\theta_1-\theta_2} \exp [a_{22}\theta_2 + a_{12}\theta_1] \quad (6)$$

Положительное значение величин a_{11} , a_{12} и a_{22} соответствует отталкивательному, отрицательное—притягательному взаимодействию.

Аракеян и Тедорадзе провели ряд расчетов зависимости степени заполнения поверхности от потенциала, используя уравнения (5) и (6) совместно с уравнением

$$q = q_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + q_1\theta_1 + q_2\theta_2 \quad (7)$$

где q —заряд двойного электрического слоя при данном значении θ_1 и θ_2 , q_0 —то же при $\theta_1 = \theta_2 = 0$, q_1 —то же при $\theta_1 = 1$, q_2 —то же

при $\theta_2 = 1$. Это уравнение является аналогом оправдавшего себя при адсорбции одного вещества уравнения двух параллельных конденсаторов

$$q = q_0(1 - \theta) + q_1\theta \quad (8)$$

предложенного впервые Фрумкиным [7].

В дальнейшем в работах Дамаскина с сотр. [8, 9] были использованы формулы (5), (6) для расчета совместной адсорбции различного типа органических молекул. В частности, Дамаскин, Фрумкин и Боровая [10] использовали совместное решение (методом подбора) уравнений (5), (6) и уравнения

$$C = C_0(1 - \theta_1 - \theta_2) + C_1\theta_1 + C_2\theta_2 \quad (9)$$

Уравнение (9) получается дифференцированием (7) по потенциалу в условиях $\frac{d\theta_1}{d\varphi} = \frac{d\theta_2}{d\varphi} = 0$. Здесь C — емкость двойного слоя при потенциале максимальной адсорбции, C_0 — емкость при $\theta_1 = \theta_2 = 0$, C_1 — емкость при $\theta_1 = 1$ и C_2 — емкость при $\theta_2 = 1$.

В работах [2, 3] нами проведены аналогичные расчеты графическим методом и показано, что данной величине C могут соответствовать пары значений θ_1 , θ_2 и θ_{12} . Показан способ выбора истинных значений этих параметров. Кроме того, показано, что при близости суммы $\theta_1 + \theta_2$ к единице уравнения (5), (6) и (9) несовместимы.

Одной из возможных причин несовместимости могла быть погрешность в определениях B_i , a_{ik} и C . Однако наши расчеты показали, что такие погрешности должны выходить далеко за пределы истинных величин погрешностей. Поэтому причины несовместимости уравнений (5, 6 и 9) следовало искать в другом.

Следует подчеркнуть, что как в уравнении (2), так и в уравнении состояния, использованном Темкиным, рассматриваются лишь парные взаимодействия (взаимодействие двух молекул). Между тем в условиях близости суммарной степени заполнения к единице, по-видимому, нельзя пренебречь и тройными взаимодействиями. Используя идеи, развитые Темкиным и Фрумкиным, можно предположить, что такие взаимодействия приведут к появлению в правых частях уравнений (5) и (6) множителей

$$\exp[a_{111}\theta_1\theta_2 + a_{111}\theta_1^2] \text{ и } \exp[a_{222}\theta_1\theta_2 + a_{222}\theta_2^2]$$

Как видим, первое слагаемое учитывает взаимодействие двух молекул одного рода (вещества, степень заполнения поверхности которых выше) с одной молекулой второго рода. Второе слагаемое учитывает взаимодействие трех молекул вещества, находящегося в избытке. Если учесть лишь первый эффект, уравнение (5) примет вид

$$B_i c_i = \frac{\theta_i}{1 - \theta_i - \theta_k} \exp[a_{ii}\theta_i + a_{ik}\theta_k + a_{iii}\theta_i^2] \quad (10)$$

А учитывая оба упомянутых выше эффекта, получим

$$B_1 c_1 = \frac{\theta_1}{1 - \theta_1 - \theta_k} \exp [a_{11} \theta_1 + a_{1k} \theta_k + a_{11k} \theta_1 \theta_k + a_{111} \theta_1^2] \quad (11)$$

Если степень заполнения одним из веществ (k) значительно меньше единицы, слагаемыми, учитывающими взаимодействия с участием двух или более молекул этого вещества ($a_{1kk} \theta_1 \theta_k$ и $a_{kkk} \theta_k^2$), можно пренебречь и в случае $l = 1$ и $k = 2$ степени заполнения поверхности будут связаны с объемной концентрацией системой уравнений

$$B_1 c_1 = \frac{\theta_1}{1 - \theta_1 - \theta_2} \exp [a_{11} \theta_1 + a_{12} \theta_2 + a_{112} \theta_1 \theta_2 + a_{111} \theta_1^2] \quad (12)$$

$$B_2 c_2 = \frac{\theta_2}{1 - \theta_1 - \theta_2} \exp [a_{22} \theta_2 + a_{12} \theta_1] \quad (13)$$

Уравнение (13) идентично уравнению (6), т. к. при условиях $\theta_1 > \theta_2$ вероятность взаимодействия 2—2—1 мала.

Аналогично в условиях $\theta_2 > \theta_1$ получится система уравнений

$$B_1 c_1 = \frac{\theta_1}{1 - \theta_1 - \theta_2} \exp [a_{11} \theta_1 + a_{12} \theta_2] \quad (14)$$

$$B_2 c_2 = \frac{\theta_2}{1 - \theta_1 - \theta_2} \exp [-a_{22} \theta_2 - a_{12} \theta_1 + a_{221} \theta_1 \theta_2 + a_{222} \theta_2^2 + \theta_2^2] \quad (15)$$

Другой возможностью снятия несовместимости уравнений (5, 6 и 9) является учет площадей, занимаемых молекулами. Эту возможность мы в настоящее время исследуем. Здесь рассматривается лишь первый путь—учет тройных взаимодействий.

Используя уравнения (13) и (9) в условиях $\theta_1 > \theta_2$, или уравнения (14) и (9) в условиях $\theta_2 > \theta_1$, мы рассчитали значения θ_1 и θ_2 , предполагая, что остальные параметры (B_1 , B_2 , a_{11} , a_{12} , a_{22}) остаются такими же, как в условиях $\theta_1 + \theta_2 \leq 0,8$, когда уравнения (5, 6 и 9) совместимы [2]. Приблизительным критерием того, что $\theta_1 > \theta_k$, принималось неравенство $B_1 c_1 > B_2 c_k$. В дальнейшем этот критерий проверялся с помощью уравнений (13) и (9) или (14) и (9).

Таким образом, рассчитывались значения θ_1 и θ_2 при данной концентрации, которые подставлялись в уравнение (12) или (15). В результате в указанных уравнениях оставались два неизвестных—коэффициенты, учитывающие тройные взаимодействия. Проводя аналогичные расчеты для другой концентрации, мы получали второе уравнение типа (12) или (15) с теми же неизвестными a_{112} и a_{111} (или a_{122} и a_{222}). Естественно, при этом предполагалось, что эти коэффициенты от величин θ_1 и θ_k не зависят. Система из упомянутых двух уравнений позволяла определить значения параметров a_{221} и a_{221} . Такой расчет показал, что для

системы амиловый спирт + пропионитрил (вещество 1) величина a_{212} изменяется в пределах 1,32—1,50 при изменении θ_2 от 0,61 до 0,91. Величина a_{211} в тех же условиях изменялась от 4,7 до 5,2 (табл. 1). Еще лучшее постоянство упомянутых коэффициентов было достигнуто для смеси амиловый спирт + акрилонитрил (вещество 1). Для этой смеси $a_{212} = 1,5 + 1,7$; $a_{211} = 5,1 + 5,9$ (табл. 2).

Таблица 1

Параметры, учитывающие тройное взаимодействие для системы пропионитрил—амиловый спирт (вещество 2); $a_{11} = -2,342$; $a_{22} = -3$; $a_{12} = -1,72$; $B_{11} = 1,5$; $B_{22} = 55$ л/моль

№№	c_1	c_2	θ_1	θ_2	a_{212}	a_{211}
1	0,1434	0,1120	0,0468	0,9131	1,500	5,250
2	0,3160	0,1120	0,0919	0,8736	1,300	4,664
3	0,4300	0,1120	0,1608	0,7956	1,450	5,093
4	0,8030	0,1120	0,3514	0,6035	1,520	5,131
5	0,9750	0,1120	0,3939	0,5658	1,480	4,802
6	1,1400	0,1120	0,4375	0,5255	1,460	4,728
7	0,6880	0,0825	0,3380	0,6103	1,320	4,704
8	0,6880	0,1120	0,2550	0,7048	1,353	4,660
9	0,6880	0,1500	0,1976	0,7706	1,371	5,000

Таблица 2

Параметры, учитывающие тройное взаимодействие для системы акрилонитрил—амиловый спирт (вещество 2); $a_{11} = -1,4$; $a_{22} = -3$; $a_{12} = -0,6$; $B_{11} = 2$; $B_{22} = 55$ л/моль

№№	c_1	c_2	θ_1	θ_2	a_{212}	a_{211}
1	0,8500	0,0600	0,3223	0,5932	1,50	3,6384
2	0,8500	0,0937	0,2641	0,6638	1,60	5,1046
3	0,8500	0,1162	0,2147	0,7247	1,65	5,3835
4	0,8500	0,1492	0,2040	0,7381	1,85	5,9070
5	0,2185	0,1162	0,0320	0,9279	1,57	5,4286
6	0,3569	0,1162	0,0713	0,8752	1,80	5,6050
7	0,5000	0,1162	0,1043	0,8413	1,70	5,7400
8	0,6070	0,1162	0,1466	0,7923	1,70	5,9670
9	0,8500	0,1162	0,2145	0,7250	1,65	5,1862
10	1,0320	0,1162	0,3024	0,6319	1,70	5,1750
11	1,2100	0,1162	0,4306	0,4971	1,70	5,8735

Следовательно, взаимодействие во всех случаях отталкивательное.

Таким образом, проведенные нами расчеты указывают на одну из причин несовместимости уравнений (5), (6) и (9): при фиксированных

значениях адсорбционных параметров, полученных при суммарных заполнениях поверхности $\theta_1 + \theta_2 \geq 0,8$, величины θ_1 и θ_2 , рассчитанные из уравнений (6) и (9), не позволяют уравнивать левую и правую стороны уравнения (5). Такое уравнивание достигается лишь видоизменением этого уравнения путем введения дополнительных членов.

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ԱՄԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՆ ՍՆԴԻԿԵ ԷԼԵԿՏՐՈԴԻ ՎՐԱ. II.

Ա. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Պ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ Ե Վ. Ա. ԹԵԴՐԱԶԵ

Երկու նյութերի համատեղ ադսորբցիայի համար Ա. Ն. Ֆրոմկինի և Ս'. Ա. Տյոմկինի պատկերացումների հիման վրա ստացված բանաձևերը սնդիկի մակերեսի լցման բարձր աստիճանի դեպքում ($\theta_1 + \theta_2 > 0,8$) համատեղելի չեն: Սույն աշխատանքը նվիրված է այդ անհամատեղելիության պարզաբանմանը:

Իբրև դրա պատճառներից մեկը նշվում է ադսորբված մոլեկուլների եռակի փոխազդեցության հնարավորությունը, որի հիման վրա բանաձևերի մեջ ուղղում է մտցվել ու նրանցով հաշվարկվել եռակի փոխազդեցության α_{222} և α_{221} հաստատունները պրոպիոնիտրիլ—ամիլային սպիրտ և ակրիլոնիտրիլ—ամիլային սպիրտ սիստեմների համար: Այդ հաստատունների դրական և իրար մոտ արժեքները ցույց են տալիս, որ համատեղ ադսորբցիայի ժամանակ իրոք գոյություն ունի մոլեկուլների եռակի փոխազդեցություն և որ այն վանողական բնույթի է:

THE SIMULTANEOUS ADSORPTION OF ACRYLONITRILE AND AMYL ALCOHOL ON THE MERCURY ELECTRODE. II.

A. G. MARTIROSIAN, A. P. MARTIROSIAN and G. A. TEDORADZE

The formulas obtained for the simultaneous adsorption of two substances in the case of a high degree filling of mercury surface are incompatible.

In the present a triple interactions of the adsorbed molecules has been taken into consideration, this being one of the reasons for the above mentioned incompatibility.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Мартиросян, Г. А. Тедорадзе, А. П. Мартиросян, Межвузовский сборник науч. тр., сер. 19, хим. технология, вып. I, Ереван, 1974, стр. 154.
2. А. Г. Мартиросян, А. П. Мартиросян, Г. А. Тедорадзе, Межвузовский сборник науч. тр., сер. 19, хим. технология, вып. II, Ереван, 1975, стр. 10.
3. А. Г. Мартиросян, А. П. Мартиросян, Г. А. Тедорадзе, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 72 (1977), Ереван.

4. А. Н. Фрумкин, Тр. института им. Л. Я. Карпова, 4, 56 (1925), 5, 3 (1926).
5. М. А. Темкин, ЖФХ, 14, 1153 (1940), 15, 296 (1941).
6. Г. А. Тедорадзе, Р. А. Аракелян, Е. Д. Белокозос, Электрохимия, 2, 563 (1966).
7. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, в сб «Современные аспекты электрохимии», Изд. «Мир», М., 1967, стр. 170.
8. Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 5, 346 (1965).
9. В. Damaskin, J. Electroanal. Chem., 21, 149 (1969).
10. Б. Б. Дамаскин, А. Н. Фрумкин, Н. А. Боровая, Электрохимия, 8, 807 (1972).