

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манташян А. А., Мартirosян В. А., Запросян А. В. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 351.
2. Манташян А. А., Запросян А. В., Мартirosян В. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 9, с. 551.
3. Манташян А. А., Мартirosян В. А., Запросян А. В. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 8, с. 489.
4. Mantashyan A. A., Bagdasaryan V. R., Zaprossian A. V., Niazyan O. M., Martirosyan V. A. — XI-th Int. Symp. on Combustion Process, Poland, 1989, p. 13.
5. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. — Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963, с. 423.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 14—18 (1993 г.)

УДК 541.6.183+547.362

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ *n*-ОКТАНА И ВОДЫ

П. СТАЩУК, А. ДОМБРОВСКИ, Р. Д. ГАЙБАКЯН,
М. ЯРОНЕЦ и Г. Г. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет
Институт химии Люблинского университета, Польша

Поступило 22. V. 1991

На основании изотерм адсорбции *n*-октана и воды из газовой фазы на поверхности модифицированных и немодифицированных оксидов алюминия с использованием уравнений Бенгема-Разака и Фоукса вычислены значения давления тонкого слоя жидкости на поверхности твердого тела, а также дисперсионный и недисперсионный (полярный) компоненты свободной поверхностной энергии.

На основании дифференциального термического анализа определены теплоты адсорбции воды и октана и их зависимости от величины адсорбции.

Табл. 1, библиографические ссылки 13.

Во многих процессах, таких, как адсорбция, катализ, смачивание и т. п., поверхностные свойства и природа поверхностных активных центров играют важную роль.

Ранее нами было показано [1], что на поверхности модифицированных и немодифицированных оксидов алюминия образуется гидратный покров, зависящий от поверхностных свойств образцов. Адсорбционные поверхностные соли Al_2O_3 сильно влияют на результаты хроматографического разделения [1].

По данным работы [2], на свойства таких поверхностных жидких слоев влияют природа взаимодействия и величина свободной поверхностной энергии. Свободная поверхностная энергия твердых тел является аддитивной величиной и связана с разной природой межмолекулярных взаимодействий [3]. Фоукс разделяет свободную поверхностную энергию (γ_s) на дисперсионную (γ_s^d) и недисперсионную (γ_s^p) компоненты [4]. Свободную поверхностную энергию, чаще всего,

определяют методом измерения угла смачивания, обладающим многими недостатками [5—7]. Однако её можно определить и на основании адсорбционных данных.

Задачей настоящей работы является определение γ_s^d и γ_s^a , γ модифицированных и немодифицированных оксидов алюминия, теплот адсорбции и десорбции *n*-октана и воды.

Измерения адсорбции, теплот адсорбции и десорбции *n*-октана и воды из газовой фазы проведены при температуре 20° на модифицированном дериватографе «Q-1500a» (МОН, Венгрия). Методика подробно описана в работах [8—11]. Удельную поверхность определяли теплодесорбцией азота хроматографическим методом. Характеристики модифицированных и немодифицированных образцов оксидов алюминия приведены в работе [1]. Нумерация образцов следующая: «0» — стандартный Al_2O_3 , «1» — чешского производства, «2» — для хроматографии СССР; модифицированные: «3» — NaOH, «4» — HNO_3 , «5» — CH_3COOH .

Изотермы адсорбции *n*-октана и воды, полученные при $T=20^\circ$ на образце «0», указывают на наличие многомолекулярного слоя *n*-октана и воды на поверхности Al_2O_3 . В таблице приведены вычисленные значения числа многослоев *n*-октана (поверхность, занимаемая одной молекулой *n*-октана, $43,3 \text{ \AA}^2$) и воды ($7,06 \text{ \AA}^2$), величины адсорбционной емкости (максимальная величина адсорбции при 20° и $P/P_0=1$) и другие характеристики. Из данных таблицы следует, что наибольшую адсорбционную емкость по отношению к *n*-октану имеет Al_2O_3 образца «3» ($n=2,55$ стат. монослоев), а по отношению к воде — модифицированный образец «4» ($n=4,6$). Следует заметить, что данные адсорбционной емкости образцов для воды (n) хорошо коррелируют с данными, полученными методом термодесорбции [1].

Давление тонкого жидкого слоя (π) на поверхности твердого тела определено с помощью графического интегрирования изотерм адсорбции и с использованием уравнения Бенгэма-Разака:

$$\pi = \frac{RT}{S} \int a(a + b) = \gamma_s - \gamma_{SL},$$

где S — удельная поверхность образца, γ_s , γ_{SL} — свободная поверхностная энергия чистого твердого тела и тела, покрытого тонким жидким слоем, соответственно.

Вычисленные значения давления π в виде функциональной зависимости от значения адсорбции « a » $\pi = f(a)$ показали существование на них перегибов.

В зависимости от природы исследованного материала и смачивающей жидкости, а также от типа межмолекулярных взаимодействий между жидкостью и твердым телом, на поверхности создается тонкий слой жидкости толщиной, соответствующей растекающей, иммерсионной, адгезионной работе смачивания (W_A), или более толстые слои, соответствующие работе смачивания $W_A + \gamma$. На кривой зависимости $\pi = f(a)$ для образца «0» можно заметить перегибы, соответствующие следующим значениям давления тонкого слоя,

мДж/м²: $\pi = 42$ и $\pi_s = 45$ и $\pi_1 = 69$, а для образца „4“ — $\pi_s = 128$ и $\pi_1 = 128$.

В работах [11, 12] показано, что отдельные перегибы на кривых $\pi = f(a)$ соответствуют отдельным работам смачивания, т. е.

$$\tau_s = W_s, \quad \pi_1 = W_1, \quad \pi_A = W_A, \quad \pi_A + \tau_1 = W_A + \tau_1.$$

Учитывая соответствующую модель смачивания исследованных проб *n*-октаном или водой и на основе изотерм адсорбции *n*-октана вычислены дисперсионные компоненты свободной поверхностной энергии, а затем на основе изотерм адсорбции воды — полярные компоненты свободной поверхностной энергии с использованием уравнений, предложенных Фоуксом [4]:

$$W_s = \pi_s = A + B - 2\gamma_1, \quad W_1 = \pi_1 = A + B + \gamma_1,$$

где

$$A = 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{0.5}, \quad B = 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{0.5}$$

$\gamma_L^d = 21,8$ мДж/м² — дисперсионный компонент свободной поверхностной энергии *n*-октана и воды, $\gamma_L^p =$ мДж/м² — полярный компонент свободной поверхностной энергии воды, γ_L — поверхностное натяжение воды [(72,8 мДж/м²) или октана (21,8 мДж/м²)], γ_s^d — дисперсионный, а γ_s^p — недисперсионный компоненты свободной поверхностной энергии исследованных тел (при вычислении компоненты γ_s^d на основе изотерм адсорбции фактор В равен нулю, в случае *n*-алкана — $\gamma_L^p = 0$). Результаты вычислений γ_s^d , γ_s^p и γ (средние значения) приведены в таблице, из которой следует, что наименьшее значение γ_s^d получено для образца „4“, модифицированного с помощью HNO₃, а наименьшие значения γ_s^p и γ_s — для образца „5“, модифицированные уксусной кислотой (соответственно 53,8 и 172,8 мДж/м²). В свою очередь, наибольшие значения γ_s^d имеет образец „5“ (114 мДж/м²), а наибольшее значения γ_s^p и γ_s — образец „2“, чистый оксид (соответственно 140,4 и 235,1 мДж/м²). В работе [13] приведены аналогичные значения вычисленной свободной поверхностной энергии на чистой поверхности оксида алюминия, полученные в ПОХ Гливице. Числовые значения γ_s^d , γ_s^p и γ_s равны соответственно 50,1; 146,1 и 196,2 мДж/м², что согласуется со значениями, приведенными в таблице. Из данных таблицы следует, что модификация пробы „0“ с помощью NaOH и HNO₃ вызывает значительное уменьшение значений γ_s^d , γ_s^p и γ_s , а модификация CH₃COOH — увеличение γ_s^d и резкое уменьшение компоненты γ_s^p за счет блокирования полярных поверхностных центров. Так как в научной литературе нет данных относительно значений γ_s^d , γ_s^p и γ_s как для чистых, так и для модифицированных образцов оксида алюминия, сравнение полученных нами результатов с литературными данными невозможно. Однако результаты, полученные для чистых оксидов алюминия, позволяют предположить, что вышеуказанная методика вычислений и измерений вполне

приемлема для оценки адсорбционных свойств и свободной поверхностной энергии твердых тел.

Измерения адсорбции *n*-октана или воды при температуре 20° с помощью модифицированного дериватографа позволяли также определить теплоты адсорбции этих жидкостей на поверхностях исследованных оксидов на основании кривых ДТА [10]. Полученные значения теплот адсорбции приведены в таблице, из которой следует, что модификация образца «0» с помощью NaOH и HNO₃ уменьшает значение теплот адсорбции и десорбции воды и *n*-октана. Это связано с блокировкой молекулами модифицирующего вещества наиболее активных центров поверхности оксида и с уменьшением его поверхностной энергии. Однако модификация поверхности оксида уксусной кислотой вызывает почти двухкратное увеличение теплоты адсорбции воды и уменьшение теплоты адсорбции *n*-октана, что может быть связано с увеличением значения компоненты γ_s вследствие модификации образца «0» уксусной кислотой.

Таблица

Параметры	Образцы					
	0	1	2	3	4	5
	<i>n</i> -о к т а н					
a_m , ммоль/г	0,81	0,87	0,79	0,8	0,77	0,75
n	2,4	1,7	1,2	2,6	2,3	1,9
Q_m , кДж/моль	9,0	6,99	5,63	5,29	8,74	4,58
	в о д а					
a_m , ммоль/г	5,63	7,16	6,72	7,08	9,16	2,32
n	2,8	2,4	1,7	3,8	4,6	1,0
Q_m , кДж/моль	233,9	170,2	184,9	119,2	68,3	116,1
γ_s^d , мДж/м ²	91,34	83,9	94,75	81,64	70,14	114,0
γ_s^n , мДж/м ²	123,4	125,2	140,4	110,4	121,6	59,8
γ_s , мДж/м ²	214,7	219,1	234,1	192,24	192,74	172,8

a_m — максимальная величина адсорбции *n*-октана и воды из газовой фазы при температуре $T=20^\circ$; Q_m — максимальное значение теплот адсорбции *n*-октана и воды; γ_s^d — дисперсионный компонент свободной поверхностной энергии; γ_s^n — полярный компонент свободной поверхностной энергии; γ_s — полная свободная поверхностная энергия; n — количество статистических монослоев.

Из приведенных данных следует, что модифицирование с помощью NaOH и HNO₃ вызывает увеличение адсорбционной емкости по отношению к воде и уменьшение теплот адсорбции воды *n*-октана на поверхности, а модифицирование уксусной кислотой — уменьшение адсорбционной емкости пробы по отношению к *n*-октану и воде и уменьшение значения адсорбции *n*-октана с одновременным увеличением (почти в два раза) значения теплоты адсорбции воды. Используемые нами модифицирующие вещества понижают значения дисперсионного и полярного компонентов свободной поверхностной энергии исследованных образцов.



ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՄԱԿԵՐԵՍԻ
ՑԻՋԻԿՈՒՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

II. ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱՑԻՆ ԱԶԱՏ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ԵՎ ԶՐԻ ՈՒ Ե-ՕԿՏԱՆԻ
ԱԴՍՈՐՔՄԱՆ ԶԵՐՄՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Գ. ՍՅԱՇՇՈՒԿ, Ա. ԴՈՄԲՐՈՎՍԿԻ, Ռ. Դ. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ, Մ. ՅԱՐՈՆԵՑ և Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ալյումինիումի օքսիդի մոդիֆիկացված և չմոդիֆիկացված մակերեսների գազային ֆազից ջրի և Ե-օկտանի ադսորբման իզոթերմներից Բենհեմ-Ռազակի հավասարումներով հաշվված են հեղուկ ֆազի բարակ շերտի ճնշման արժեքը պինդ մարմնի մակերեսին, ինչպես նաև մակերեսային ազատ էներգիայի բևեռային և դիսպերսիոն բաղադրիչները: Դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզի հիման վրա հաշվված են ջրի և Ե-օկտանի ադսորբման ջերմությամբ կախվածությունը ադսորբման մեծությունից:

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MODIFIED SURFACE
OF Al_2O_3

II. DETERMINATION OF SURFACE FREE ENERGY AND ADSORPTION
HEAT OF WATER AND *n*-OCTANE VAPORS

P. STASZCZUK, A. DAMBROWSKI, R. D. GAIBAKIAN,
M. YARONETS and G. G. GRIGORIAN

It has been studied the adsorption of water and *n*-octane vapors on non-modified and modified Al_2O_3 . Using adsorption isotherms and Benhem-Razak and Fowkes equations, the surface pressure of liquid phase thin film on the solid surface has been calculated. The dispersion of surface free energy and polar components have been calculated too. Using differential thermic analysis method the dependence of adsorption heat on adsorption magnitude has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Стасчук П., Домбровски А., Гайбакян Р. Д., Яронетц М., Григорян Г. Г.—Арм. хим. ж., 1992, т. 45, № 3—4, с. 163.
2. Staszczuk P., Waksmundzki A. — Problemy Agrofizyki, Ossolineum. Wroclaw 1962, v. 37, p. 78.
3. Parfitt G. D. — Encyclopedia of Chemical Technology, Supplement Volume, Third Edition, John Wiley and Sons, 1984, p. 339.
4. Fowkes F. M. — Wettig Monograph, Society of Chemical Industry, London, 1967, v. 25, p. 3.
5. Spelt J. K., Absolm D. R., Neumann A. W. — Langmuir, 1986, v. 2, p. 620.
6. Spelt J. K., Neumann A. W. — Langmuir, 1987, v. 2, p. 588.
7. Yekta-Fard M., Ponter A. B. — J. Colloid Interface Sci., 1988, v. 126, p. 134.
8. Staszczuk P. — J. Thermal Analysis, 1985, v. 30, p. 1115.
9. Staszczuk P. — J. Thermal Analysis, 1986, v. 31, p. 911.
10. Staszczuk P. — J. Thermal Analysis, 1986, v. 31, p. 1055.
11. Staszczuk P. — Chromatographia, 1985, v. 20, p. 1055.
12. Staszczuk P. — Mat. Chem. Phys, 1985, v. 12, p. 111.
13. Staszczuk P. — Praca habilitacyjna (streszczenie). UMCS, Lublin, 1967, 47s.