

Лекция 7. АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПАВ)

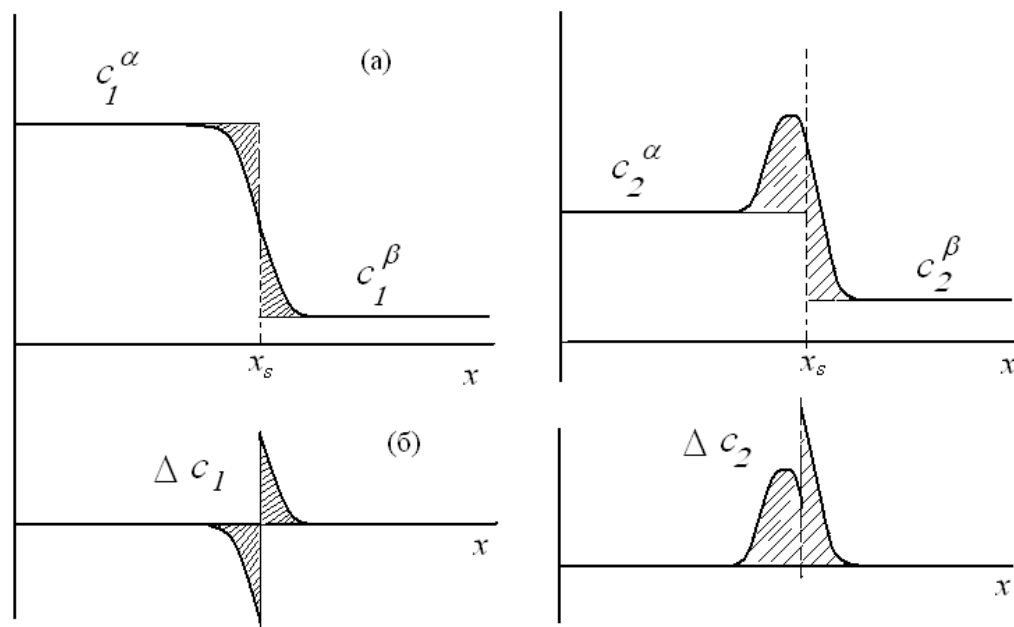
Адсорбцией называют самопроизвольное изменение (как правило, повышение) концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз.

Важно: адсорбция может быть как положительной (повышение концентрации), так и отрицательной (понижение концентрации у поверхности).

Уравнение Гиббса

Рассмотрим многокомпонентный раствор. Поверхностные силы вызывают перераспределение компонентов: в результате один из компонентов (или несколько) может оказаться в избытке в поверхностном слое, тогда говорят об адсорбции этого компонента на межфазной поверхности.

Типичное распределение концентраций для бинарной системы представлено на рисунке для двух граничащих фаз α и β . Это могут быть жидкая и газообразные фазы или две жидкие фазы.

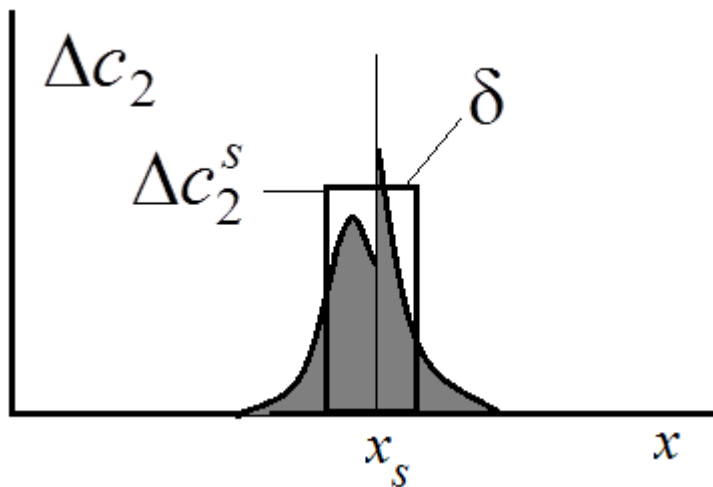


Введем разделяющую поверхность и поверхностные *удельные адсорбции*, т.е. *избытки на единицу площади* (N_{is} / S) для разных компонентов

$$\Gamma_i = \int_{-\infty}^{x_s} [c_i(x) - c_i^\alpha] dx + \int_{x_s}^{\infty} [c_i(x) - c_i^\beta] dx, \quad (1)$$

где $c_i(x)$ истинный профиль концентрации компонента сорта i , c_i^α, c_i^β - значения концентрации в объеме фаз α и β . Чисто условно индекс 1 будем относить к растворителю, а индексы $i \geq 2$ к растворенным веществам.

Наиболее часто в качестве условия, задающего положение разделяющей поверхности, используется равенство $\Gamma_1 = 0$. Отвечающая этому условию разделяющая поверхность называется *эквимоллярной по отношению к первому компоненту* (растворителю).



Рассмотрим двухкомпонентную систему при выборе $\Gamma_1 = 0$. По теореме об интегральном среднем можно написать

$$\Gamma_2 = \Delta c_2^s \delta, \quad (2)$$

где Δc_2^s - средний избыток второго компонента в адсорбционном слое, δ - эффективная толщина

адсорбционного слоя. Т.е. Γ_2 может рассматриваться как избыток вещества в поверхностном слое, приходящийся на единицу поверхности, по сравнению с количеством этого вещества в таком же слое объемной фазы. При резко выраженной способности вещества к адсорбции и его малой объемной концентрации $\Delta c_2^s \gg c_2$

$$\Gamma_2 = c_2^s \delta, \quad (3)$$

где c_2^s - средняя концентрация второго компонента в адсорбционном слое, то есть адсорбция приближенно равна количеству вещества в адсорбционном слое на единицу поверхности.

Термодинамика поверхности растворов

Потенциал Гельмгольца

$$d\mathcal{F} = -SdT - pdV + \sigma ds + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (4)$$

где μ_i - химические потенциалы компонентов, N_i их числа молей в системе.

Свободная энергия является однородной функцией первой степени от переменных V , N_i , S . Используя теорему Эйлера на основе (4) можно записать

$$\mathcal{F} = -pV + \sigma s + \sum_i \mu_i N_i. \quad (5)$$

Для других термодинамических потенциалов подобные выражения легко записать с учетом их вида, представленного ранее (лекции 2, 3). Например, для большого термодинамического потенциала имеем

$$\begin{aligned} \Omega &= \mathcal{F} - \sum_i \mu_i N_i = -pV + \sigma s, \\ d\Omega &= -SdT - pdV + \sigma ds - \sum_i N_i d\mu_i. \end{aligned} \quad (6)$$

Вычтем теперь из полной свободной энергии системы свободные энергии контактирующих фаз (используем метод Гиббса)

$$\mathcal{F}^\alpha = -pV^\alpha + \sum_i \mu_i N_i^\alpha, \quad (7)$$

$$\mathcal{F}^\beta = -pV^\beta + \sum_i \mu_i N_i^\beta,$$

получаем

$$\mathcal{F}_s = \sigma s + \sum_i \mu_i N_{si}, \quad (8)$$

где N_{si} - поверхностный избыток компонента i . А для поверхностной части большого термодинамического потенциала получаем выражение, совпадающее с полученным ранее для однокомпонентной системы

$$\Omega_s = \sigma s. \quad (9)$$

Из уравнения (4) вычтем подобные ему, записанные для объемных сосуществующих фаз

$$d\mathcal{F}^\alpha = -S^\alpha dT - pdV^\alpha + \sum_i \mu_i dN_i^\alpha,$$

$$d\mathcal{F}^\beta = -S^\beta dT - pdV^\beta + \sum_i \mu_i dN_i^\beta.$$
(10)

Приходим к *термодинамическому уравнению Гиббса для межфазного слоя*

$$d\mathcal{F}_s = -S_s dT + \sigma ds + \sum_i \mu_i dN_{si}.$$
(11)

Важно: Сравнивая выражения (10) и (11), легко заметить, что термодинамическое соотношение для поверхностных характеристик выглядит точно так же, как и для объемной фазы, если давление заменить поверхностным натяжением, взятым с обратным знаком, а объем – площадью поверхности.

Продифференцировав равенство (8), получаем следующее соотношение

$$d\mathcal{F}_s = sd\sigma + \sigma ds + \sum_i d\mu_i N_{si} + \sum_i \mu_i dN_{si},$$
(12)

вычитая из которого уравнение (11),

приходим уравнению адсорбции Гиббса

$$sd\sigma + S_s dT + \sum_i N_{si} d\mu_i = 0, \quad (13)$$

являющемуся аналогом уравнения Гиббса-Дюгема для объемных фаз

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0. \quad (14)$$

Уравнение адсорбции Гиббса часто записывают с учетом введенных величин адсорбции $\Gamma_i = N_{si} / s$:

$$d\sigma + \frac{S_s}{s} dT + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0. \quad (15)$$

Введем удельную поверхностную энтропию, получим

$$d\sigma + \eta_s dT + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0. \quad (15a)$$

В терминах адсорбции элегантно выглядит и удельная (на единицу поверхности) свободная энергия системы

$$\frac{\mathcal{F}_s}{s} = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i. \quad (16)$$

Введем удельную поверхностную энергию, получим

$$f = \sigma s + \sum_i \mu_i \Gamma_i. \quad (16a)$$

Столь же просто выглядит уравнение *адсорбции Гиббса* в изотермических условиях

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (17)$$

причем при выборе эквимольной разделяющей поверхности по отношению к растворителю, $\Gamma_1 = 0$, в уравнении (17) суммирование идет только по компонентам растворенных веществ

Для двухкомпонентной системы ($\Gamma_2 = \Gamma$)

$$d\sigma = -\sum_{i \geq 2} \Gamma_i d\mu_i, \quad (18)$$

$$d\sigma = -\Gamma d\mu_2.$$

Это уравнение иногда называют *адсорбционной формулой Гиббса*.

Уравнение адсорбции при этом имеет вид

$$s d\sigma + S_s dT + N_{s2} d\mu_2 = 0. \quad (18a)$$

Рассмотрим двухкомпонентную систему и *разбавленный раствор*.

$$\mu_2 = RT \ln c + \psi(p, T), \quad (19)$$

где c - концентрация раствора, $\psi(p, T)$ - не зависящая от концентрации добавка.

При постоянных давлении и температуре из (18а) и (19) имеем

$$N_{s2} = -s \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T \quad (20)$$

Или

$$\Gamma_2 = \Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T. \quad (21)$$

Рассмотрим теперь область малых концентраций раствора. Раскладываем поверхностное натяжение в ряд по концентрации раствора:

$$\sigma(c) \approx \sigma(0) + c \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c=0} = \sigma_0 - Gc, \quad (22)$$

где σ_0 - поверхностное натяжение чистого растворителя. Имеем из (21) и (22),

$$G = \frac{\Gamma RT}{c}. \quad (22a)$$

Это позволяет представить разность поверхностных натяжений раствора и чистого растворителя в виде

$$\sigma - \sigma_0 = -\Gamma RT. \quad (23)$$

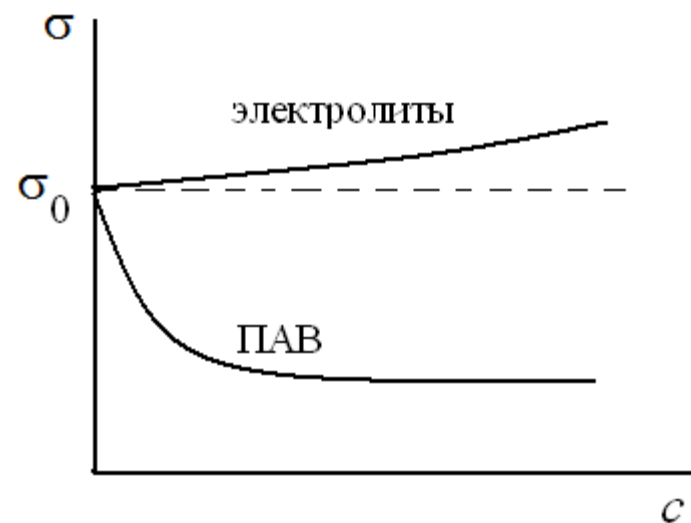
Это равенство справедливо для любых систем, в том числе и для растворов поверхностно-активных веществ малой концентрации.

Вещества, введение которых в систему приводит к понижению поверхностного натяжения ($d\sigma / dc < 0$), называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Адсорбции для таких веществ положительны, то есть их концентрация в поверхностном слое выше объемной концентрации. Для границы раздела вода-воздух и вода-углеводород поверхностно-активными являются органические соединения, в молекулах которых имеются углеводородная (неполярная) часть и полярная группа ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.). Такое асимметричное (*дифильное*) строение молекул ПАВ приводит к тому, что они оказываются родственными обоим контактирующим фазам. На границе с воздухом ПАВ имеют поверхностное натяжение (≈ 25 мДж/м²), значительно меньшее, чем вода.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение ($d\sigma / dc > 0$) получили название *поверхностно-инактивных*.

На рисунке приведены изотермы поверхностного натяжения для поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ.

Заметим, что неорганические электролиты повышают поверхностное натяжение воды, что связано с их отрицательной адсорбцией на водной поверхности, однако это повышение невелико, около 1 мДж/м^2 при концентрации соли 1 кмоль/м^3 .



В качестве *меры поверхностной активности* (по Ребиндеру) можно использовать величину

$$G = - \lim_{c \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dc},$$
 однако четкой границы здесь провести нельзя.

Важно: Поверхностная активность – понятие относительное. Все зависит от конкретной системы. Вода – поверхностно-активное вещество в отношении солей, имеющих более высокое поверхностное натяжение, и инактивна по отношению к границе раздела спирт-воздух и т.д. Как правило, если компонент X поверхностно-активен по отношению к Y, то Y инактивен по отношению к X.

Уравнение Шишковского

Изотерма поверхностного натяжения $\sigma(c)$ характеризует зависимость поверхностного натяжения от концентрации вещества в растворе, полученную при постоянной температуре.

Б. Шишковским (1908-1909) по результатам измерений поверхностного натяжения растворов карбоновых кислот и их изомеров было предложено эмпирическое уравнение для изотермы поверхностного натяжения

$$\sigma_0 - \sigma(c) = b \ln(1 + Ac), \quad (24)$$

при этом параметр b оказался константой для всего гомологического ряда, а величина параметра A увеличивалась в 3-3,5 раза при переходе к каждому следующему гомологу.

Правило Дюкло-Траубе

Из уравнения Шишковского (24) следует, что одинаковое понижение поверхностного натяжения может быть достигнуто для каждого последующего гомолога при концентрации, которая в 3-3,5 раза меньше аналогичной концентрации его предшественника (рисунок). Т.е.

$c_n / c_{n+1} \approx 3 - 3,5$. Эта закономерность была установлена ранее в работах Д. Дюкло и И. Траубе и получила название «правило Дюкло-Траубе».

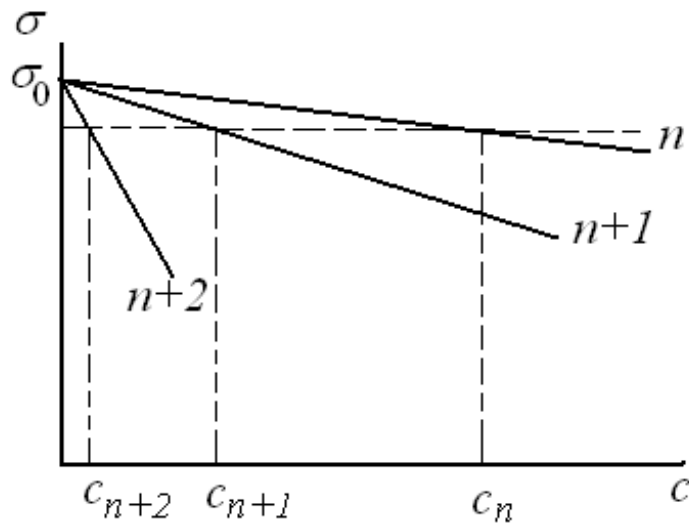
При малых концентрациях разложение логарифма дает

$$\sigma_0 - \sigma(c) = bAc = Gc. \quad (25)$$

Тангенс угла наклона этой зависимости, то есть величина G представляет собой как раз введенную

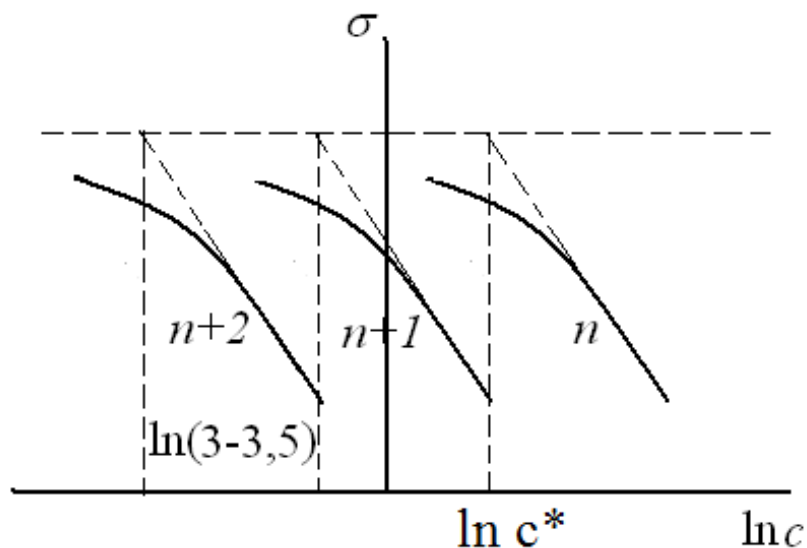
ранее поверхностную активность по Ребиндеру.

При движении по гомологическому ряду, согласно правилу Дюкло-Траубе, поверхностная активность возрастает в 3-3.5 раза: $A_{n+1} / A_n \approx 3 - 3,5$.



При высоких концентрациях $Ac \gg 1$ имеем $\ln(Ac + 1) \approx \ln(Ac)$ и

$$\sigma_0 - \sigma(c) = b \ln(c) + b \ln(A). \quad (26)$$

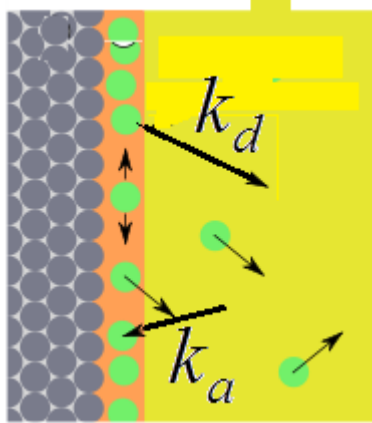


Это означает, что при высоких концентрациях зависимости σ от $\ln c$ для гомологов представляют собой параллельные линии, отстоящие друг от друга на расстоянии $\ln(3 - 3,5)$ (рисунок). Отметим, что имеется концентрация c^* , при которой

экстраполированная зависимость (26) пересекает линию $\sigma = \sigma_0$.

Адсорбция растворимых ПАВ

Рассмотрим систему раствор/адсорбционный слой. Будем считать, что на один моль молекул в адсорбционном слое приходится определенная площадь S_0



. Тогда на единице поверхности может расположиться $N_0 = 1/S_0$ молей адсорбата. Этот параметр представляет собой максимальную величину адсорбции $\Gamma_{\max} = 1/S_0$. Проследим, как идет заполнение адсорбционного слоя с ростом концентрации вещества в растворе.

Рассмотрим две «химические реакции» - переход молекул из раствора в адсорбционный слой и обратную реакцию. Всего на единице поверхности может разместиться N_0 молей молекул. Пусть на единице поверхности уже находится N_a молекул. Будем считать, что остальная часть поверхности «заполнена» вакансиями, число которых равно $N_0 - N_a$. Тогда предполагая реакцию между молекулами и вакансиями бимолекулярной можем записать, что скорость захвата молекул «поверхностью» равна

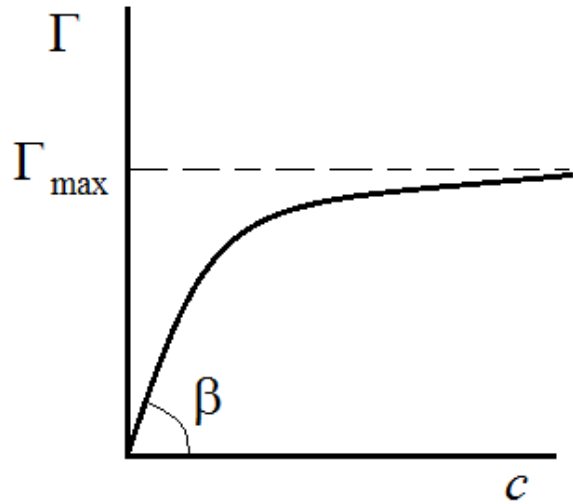
$$k_a c (N_0 - N_a), \quad (27)$$

k_a - некоторая постоянная (константа скорости реакции), вид которой мы обсудим позже.

Скорость образования вакансий на поверхности (или ухода молекул с поверхности), очевидно, равна $k_d N_a$, где k_d - постоянная десорбции (константа обратной реакции). Приравнявая это выражение и скорость захвата (27)

$$k_d N_a = k_a c (N_0 - N_a) \quad (28)$$

и вводя обозначение $\theta = N_a / N_0 = \Gamma / \Gamma_{\max}$ для доли поверхности занятой адсорбированными молекулами, можно переписать равенство (28) в виде



$$\theta = \frac{A_L c}{1 + A_L c}, \quad (29)$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} A_L c}{1 + A_L c}$$

где $A_L = k_d / k_a$. Это уравнение *адсорбции Ленгмюра*.

Имеем:

$$\Gamma = \begin{cases} \Gamma_{\max} A_L c, & A_L c \ll 1 \\ \Gamma_{\max}, & A_L c \gg 1. \end{cases} \quad (30)$$

Связь уравнений Шишковского и Ленгмюра

При адсорбции ПАВ имеем дело с низкими концентрациями. Тогда можно использовать уравнение Гиббса в форме

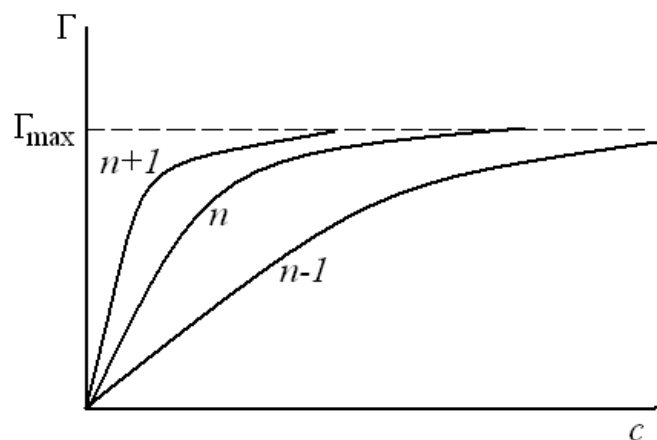
$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{RT}{c} \Gamma. \quad (31)$$

Используя уравнение Шишковского, получаем

$$\frac{bA}{1 + Ac} = \frac{G}{1 + Ac} = \frac{RT}{c} \Gamma \quad (32)$$

или

$$\frac{Gc}{1 + Ac} \frac{1}{RT} = \Gamma. \quad (33)$$



Сравнивая с уравнением Ленгмюра, находим

$$G = A_L RT \Gamma_{\max}, \quad (34)$$

$$A = A_L, \quad b = RT \Gamma_{\max}.$$

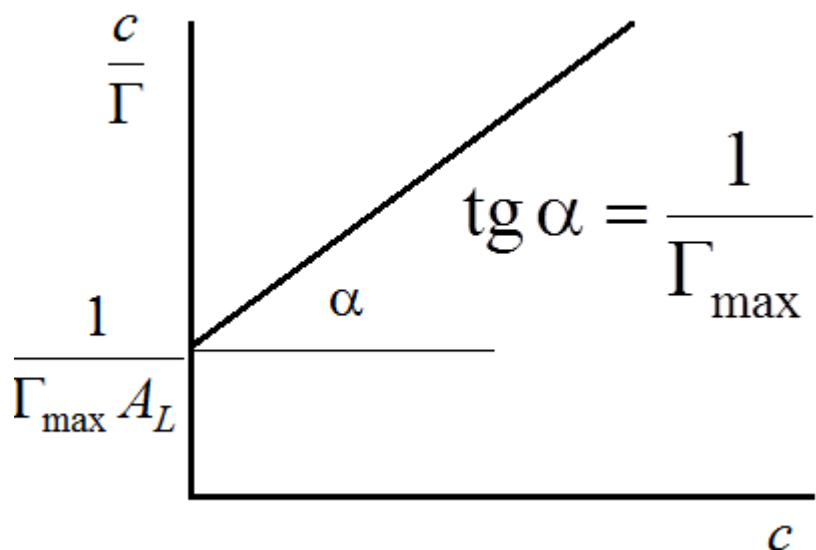
Специфика адсорбции гомологов.

Обработка экспериментальных данных

Для обработки экспериментальных зависимостей уравнение Ленгмюра представляют в виде линейной зависимости

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} A_L} + \frac{c}{\Gamma_{\max}}, \quad (31)$$

по углу наклона которой определяют Γ_{\max} , а по Γ_{\max} и точке пересечения с осью абсцисс – величину A_L .



Отсюда следует, что с помощью несложных адсорбционных измерений можно определить площадь, занимаемую молекулами на поверхности: $S_m = 1/\Gamma_{\max}$.

Комбинирование с уравнением Шишковского

При $A_L c = A c \ll 1$ имеем из уравнения

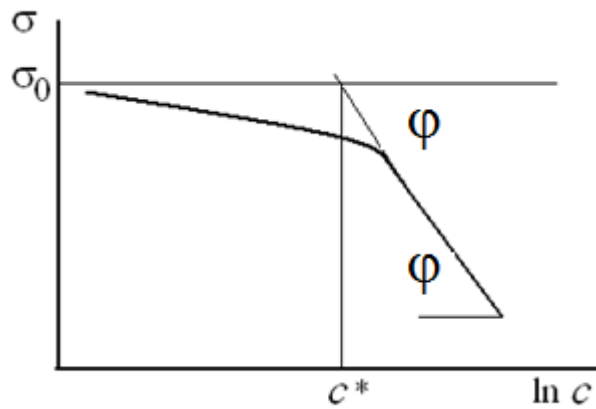
Ленгмюра $\Gamma = \Gamma_{\max} A c$. По линейной

зависимости $\Gamma(c)$ (рисунок у формулы (29)) находим $\tan(\beta) = \Gamma_{\max} A$.

При $Ac \gg 1$ из уравнения Шишковского имеем

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 - b \ln(Ac) = \\ &\sigma_0 - b \ln(c) - b \ln(A). \end{aligned} \quad (32)$$

Экстраполируя эту зависимость до пересечения с линией $\sigma = \sigma_0$, находим концентрацию c^* (рисунок).



Эта концентрация равна $c^* = \frac{1}{A} = \frac{1}{A_L}$. Из уравнения

Ленгмюра для этой концентрации имеем

$$\Gamma = \frac{c^* A_L}{1 + c^* A_L} = \frac{1}{2} \Gamma_{\max}.$$

Тангенс же угла наклона

$$\operatorname{tg} \varphi = b = RT\Gamma_{\max}.$$

Теоретическое обоснование правила Дюкло-Траубе

Рассмотрим случай малых концентраций раствора.

Химические потенциалы в растворе и адсорбционном слое

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln(c),$$

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln(c_a),$$

где μ_s^0, μ_a^0 - соответствующие стандартные значения химических потенциалов

Приравнивая химические потенциалы из (33), получаем

$$\frac{c_a}{c} = \exp\left(-\frac{\mu_a^0 - \mu_s^0}{RT}\right).$$

Разность

$$\mu_a^0 - \mu_s^0 = W_{ads} = \Delta \mathcal{G}_{ads},$$

где W_{ads} - работа адсорбции, то есть работа, совершаемая при переносе одного моля из раствора фазы в адсорбционный слой.

Для концентрации в поверхностном слое можно написать $c_a = \Gamma / \delta$, где δ - толщина слоя поверхностной фазы. Отсюда (с учетом $\Gamma = \Gamma_{\max} A c$) получаем

$$W_{ads} = -RT \ln \frac{c_a}{c} = -RT \ln \left(\frac{\Gamma_{\max} A}{\delta} \right) = -RT \ln A - RT \ln \frac{\Gamma_{\max}}{\delta}. \quad (36)$$

Поскольку при увеличении длины цепи молекул ПАВ на одну CH_2 -группу адсорбционная активность возрастает в 3-3,5 раза (заметим, что $G = ART\Gamma_{\max}$), а Γ_{\max} и δ можно считать постоянными, то работа адсорбции (абсолютная величина) возрастает на величину $RT \ln(3 - 3,5)$. Таким образом, правилу Дюкло-Траубе отвечает линейная зависимость работы W_{ads} от n - числа углеводородных групп в цепи молекул ПАВ

$$W_{ads} = W_n = W_0 + nW_1. \quad (37)$$

где W_0 - работа переноса полярной группы, W_1 - работа переноса одной CH_2 -группы.

Правилу Дюкло-Траубе соответствует инкремент работы, равный $W_1 = 3$ кДж/моль.

Для работы переноса молекул можно записать следующее выражение

$$W_n = \Delta \mathcal{G}_n = \Delta \mathcal{H}_n - T\Delta S_n, \quad (38)$$

где $\Delta \mathcal{G}_n$ - изменение свободной энергии Гиббса, $\Delta \mathcal{H}_n$ - изменение энтальпии и ΔS_n - изменение энтропии при переносе молекулы из объема раствора на поверхность.

Известно, что *теплоты растворения молекул, содержащих углеводородные радикалы, практически не зависят от длины углеводородного радикала* и определяются в основном строением полярной группы. То есть можно считать, что $\Delta \mathcal{H}_n = \Delta \mathcal{H}_{n-1}$.

Это позволяет записать

$$W_n - W_{n-1} = W_1 = \Delta \mathcal{H}_n - T\Delta S_n - (\Delta \mathcal{H}_{n-1} - T\Delta S_{n-1}) = T(\Delta S_{n-1} - \Delta S_n). \quad (39)$$

То есть в основе правила Дюкло-Траубе лежат *энтропийные эффекты*.