

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЯРНОГО ОБЪЕМА И АДСОРБЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРЕ

© Джамбулатов Роман Суламбекович (а), Хасбулатова Зинаида Сайдаевна (b)

(а) Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, Российская Федерация,
г. Грозный

Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, Российская
Федерация, г. Грозный; asldzam@mail.ru

(b) Чеченский государственный педагогический университет, Российская Федерация, г.
Грозный

Аннотация. Работа посвящена исследованиям объемных и поверхностных свойств водных растворов органических веществ. Объектами исследований являлись двойные системы (ацетон-вода; диоксан-вода) и трехкомпонентная система (ацетон-диоксан-вода). Измерения плотности позволили определить концентрационную зависимость молярных объемов органических компонентов в растворе. Значения поверхностного натяжения позволили определить максимальное увеличение поверхностной активности данных компонентов в водном растворе. Показано, что по мере роста концентрации органических компонентов происходит уменьшение величины поверхностного натяжения во всем диапазоне концентраций. Данное снижение наклона кривой в область составов указывает на то, что по мере увеличения концентрации органических веществ в поверхностном слое при определенных концентрациях, происходит насыщение поверхности раствора молекулами ПАВ. Проведенные расчеты адсорбции показали, что добавки органических соединений, в водных растворах проявляют значительную поверхностную активность и, как следствие, адсорбируются положительно.

Ключевые слова: Поверхностное натяжение, поверхностно-активные компоненты, поверхностная активность, адсорбция, молярный объем, плотность.

THE DEPENDENCE OF MOLAR VOLUME AND ADSORPTION ON THE CONCENTRATION OF ORGANIC COMPONENTS IN SOLUTION

© Dzhambulatov Roman Sulambekovich (a), Khasbulatova Zinaida Saidaeвна (b)

(a) Chechen state university named after A.A. Kadyrov, Russian federation, Grozny.
Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation,
Grozny; asldzam@mail.ru

(b) Chechen State Pedagogical University, Russian federation, Grozny

Abstract. The work is devoted to the study of volumetric and surface properties of aqueous solutions of organic substances. Dual systems (acetone-water; dioxane-water) and a three-component system (acetone-dioxane-water) were the objects of research. Density measurements made it possible to determine the concentration dependence of molar volumes of organic components in solution. Values of surface tension made it possible to determine the maximum increase of surface activity of these components in aqueous solution. It is shown that as the concentration of the organic components increases, the surface tension value decreases over the entire concentration range. This decrease in the slope of the curve in the range of compositions indicates that as the concentration of organic substances in the surface layer increases at certain concentrations, there is saturation of the surface of the solution with surfactant molecules. Calculations of adsorption have shown that the additives of organic compounds, in aqueous solutions exhibit significant surface activity and, as a consequence, adsorbed positively.

Key words: Surface tension, surface-active components, surface activity, adsorption, molar volume, density.

Введение

Для предсказания физических свойств многокомпонентных растворов, необходимо адекватно оценить влияние на эти свойства сложных органических компонентов, входящих в систему. Ключевыми свойствами, влияющие на физические свойства многокомпонентных систем, являются: вклад органических компонентов на объемные характеристики, поверхностное натяжение (ПН), адсорбционные процессы.

В то время как изучению влияния чистых органических соединений на объемные и поверхностные свойства бинарных растворов широко освещено в литературе, работ, посвященных влиянию трех- и многокомпонентных органических веществ на указанные свойства, в значительной степени меньше.

Изучение объемных свойств, поверхностной активности двойных и тройных растворов органических веществ остается важной областью исследований в физической химии. Подобные исследования актуальные для понимания технологических процессов, относящихся ко многим областям промышленности.

Теоретическая часть

Значения молярных объемов компонентов в растворе позволяют более точно описывать его термодинамическое поведение и предсказывать различные физические и химические свойства, такие как растворимость, экстракционные процессы, фазовые равновесия и др. Определение молярного объема может быть осуществлено экспериментально, по величине плотности, или с использованием теоретических моделей, (модель идеального раствора или модель регулярного раствора) [1].

В двойных растворах, состоящих из двух компонентов, молярный объем каждого компонента может изменяться в зависимости от характера их взаимодействия. Взаимодействие компонентов может приводить к образованию ассоциаций или взаимодействий между молекулами разных компонентов. Это может приводить к изменению молярного объема и термодинамических свойств раствора. Например, образование ассоциаций может приводить к уменьшению молярного объема и повышению кипящей точки раствора [4].

В многокомпонентных растворах, состоящих из трех или более компонентов, влияние молярного объема на термодинамические свойства становится более сложным из-за возможных взаимодействий между всеми компонентами. Взаимодействия между различными компонентами могут приводить к образованию комплексов или изменению структуры раствора. Это может повлиять на фазовое поведение раствора, такие как температура кристаллизации, коэффициенты активности и другие термодинамические свойства [11].

Величина ПН в двойных и многокомпонентных растворах оказывает значительное влияние на термодинамические свойства системы. Каждый компонент имеет своё собственное поверхностное натяжение, которое зависит от его химической природы. Взаимодействие компонентов в растворах может приводить к изменению ПН системы по сравнению с их значениями в чистом состоянии [3]. Взаимодействия между молекулами компонентов могут приводить к образованию межфазных пленок или смешанных монослоев на границе раздела фаз, что изменяет величину ПН системы. Изменение величины ПН приводит к различным термодинамическим эффектам, например: может влиять на равновесие между фазами, на адсорбцию или капиллярное давление. Взаимодействия на границе раздела фаз влияют на равновесие между парциальными давлениями компонентов и их активностями в растворе, что приводит к изменению фазовых равновесий, коэффициентов активности, селективность экстракции и др.

Определение ПН может быть осуществлено экспериментально, например, с помощью методов непосредственного измерения поверхностного натяжения или контактного угла [2,3]. Также существуют теоретические модели, которые позволяют оценить поверхностное натяжение системы на основе известных свойств компонентов и их взаимодействий [5,6].

Адсорбция играет важную роль на термодинамические свойства двух- и трехкомпонентных систем. Адсорбция в двух- и трехкомпонентных системах может приводить к изменению следующих термодинамических свойств:

- на равновесие между фазами: адсорбция одного компонента на поверхности может изменить равновесие между фазами. Например, если компонент адсорбируется на поверхности жидкости, это может привести к снижению его парциального давления, что влияет на фазовое равновесие системы;
- на растворимость: адсорбция одного компонента на поверхности может изменить его растворимость в другом компоненте. Например, адсорбция газа на поверхности жидкости может увеличить его растворимость в жидкости, что приводит к изменению коэффициента активности компонента;
- на сорбционную селективность: адсорбция одного компонента может быть предпочтительной по отношению к другим компонентам, что приводит к селективной адсорбции и разделению компонентов. Это может быть использовано в процессах сорбции и разделения, таких как хроматография и фильтрация;
- влияние на коэффициенты активности: адсорбция компонентов может изменить их коэффициенты активности в растворе. Это может быть связано с изменением взаимодействия между компонентами в растворе;

- на фазовые равновесия: адсорбция компонентов на поверхности может изменить фазовые равновесия в трехкомпонентной системе. Например, адсорбция одного компонента на поверхности может изменить парциальное давление этого компонента и его распределение между фазами, что влияет на фазовые равновесия системы;

- на сорбционную ёмкость: адсорбция компонентов может изменять сорбционную ёмкость поверхности. Это может быть связано с изменением площади поверхности, доступности активных центров или изменением взаимодействий между компонентами и поверхностью [9].

Результаты данного исследования актуальны для различных промышленных приложений, следовательно, настоящие исследования остаются актуальными направлениями исследований, чем и был обусловлен выбор темы настоящей работы.

В рамках решения поставленных задач исследования, в лаборатории общей физики Чеченского государственного университета им. А.А. Кадырова и лаборатории экспериментальной физики Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова РАН, нами проведен цикл экспериментальных измерений по определению плотности и поверхностного натяжения трехкомпонентных водных растворов органических веществ.

Методы измерения

Концентрационная зависимость плотности определялась пикнометрическим методом [8] измерения плотности на DMA-48, (погрешность измерения не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ г/см³)

Поверхностное натяжение исследуемых образцов измерены методом кольца Дю Нуи и пластины Вильгельми на тензиометре серии К-100 фирмы «KRUSS» (погрешность не более 1%) [10]. Для приготовления исследованных растворов использованы вещества класса чистоты «ЧДА».

Экспериментальная часть

Экспериментальные данные плотности позволили рассчитать молярные объемы системы ацетон-диоксан-вода по секущим разрезам =1:1 и боковым двойным концентрационного треугольника. Полученные данные представлены на рис. 2.

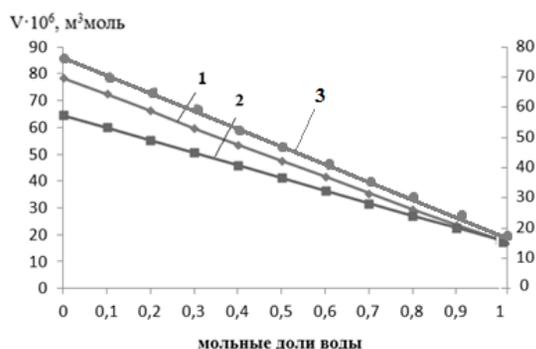


Рис 2. Зависимость молярного объема от концентрации воды в системе ацетон-диоксан-вода по секущим разрезам: изотерма 1 – ацетон-диоксан =1:1; изотерма 2 – ацетон-вода; 3 изотерма – диоксан-вода

Как видно из этого рисунка, изотермы молярного объема от концентрации воды во всем диапазоне концентраций имеют аддитивный характер. Независимо от состава боковых двойных концентрационного треугольника, наблюдается монотонное снижение молярных объемов по мере увеличения доли воды в тройной системе.

Поскольку для дальнейших теоретических расчетов адсорбции компонентов в растворе необходимы значения ПН боковых двойных концентрационного треугольника, нами экспериментально изучена концентрационная зависимость ПН по разрезам концентрационного треугольника с постоянным отношением молярных долей добавляемых к воде органических веществ (хац-н : х диок.= const) на рис. 3.

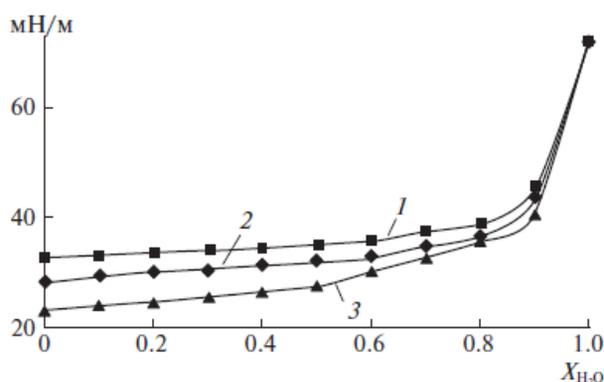


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации воды системе: 1 – диоксан -вода; 2 –диоксан –ацетон-вода (диоксан –ацетон =1:1); 3 – ацетон-вода при 293 К.

Как видно по данным измерения σ разреза тройной системы диоксан -ацетон-вода (диоксан -ацетон =1:1) во всем диапазоне концентраций, на величину ПН воды оказывает влияние совокупная концентрация органических компонентов (диоксана и ацетона). Кроме того, изотерма ПН тройной системы по отношению к изотермам бинарных систем, занимает промежуточное положение, следовательно, органические компоненты в составе тройной системы диоксан-ацетон-вода, не усиливают поверхностную активность друг друга. При этом анализ представленных данных позволяет сделать вывод о том, что изотерма ПН тройной системы не имеет каких-либо особенностей относительно изотерм σ боковых двойных концентрационного треугольника.

Ввиду отсутствия данных по термодинамическим активностям изученных систем расчеты адсорбции проведены по формулам, полученным для идеальных растворов.

Для расчета адсорбции идеальных растворов автор [7] предложил следующее выражение:

$$\Gamma_m^n = - \frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_m} \right)_{k_{ij}} \quad (1)$$

где x_m – молярные доли i -компонента; $K_{ij} = \frac{x_i}{x_j} = const$;

$i, j \neq m$ – постоянная, которая определяет направление секущего разреза.

Согласно выражению (1) на основе экспериментальных данных нами проведены расчеты адсорбции (рис. 4).

Из уравнения (1) видно, что можно определить адсорбцию воды или адсорбцию всех органических компонентов раствора. Для расчета индивидуальных значений адсорбции компонентов необходима информация по зависимости ПН от состава по секущим разрезам, идущим к вершинам концентрационного треугольника, соответствующим чистым компонентам. На наш взгляд, необходимости в таких данных нет, поскольку по изотермам суммарной адсорбции можно получить полную информацию об адсорбционных процессах в изучаемой системе.

Таким образом, для тройной системы диоксан-ацетон-вода по разрезу $X_{\text{ац-н}} : X_{\text{диок}} = 1:1$ была изучена концентрационная зависимость суммарной адсорбции компонентов. Полученные результаты представлены на рис. 4.

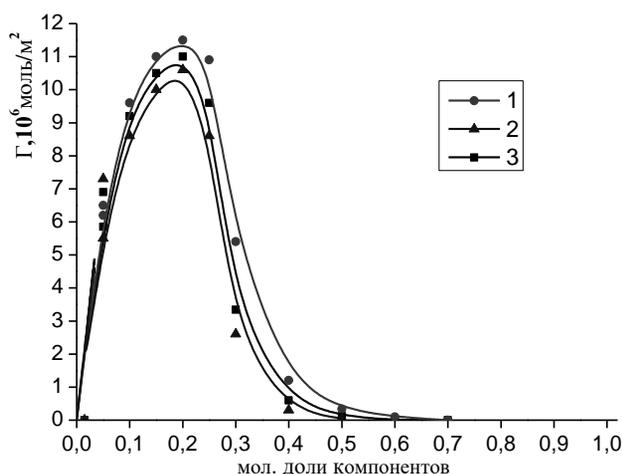


Рис. 4. Изотерма адсорбции компонентов в системе ацетон – диоксан – вода при 293 К. 1 – адсорбция ацетона в системе вода – ацетон; 2 – адсорбция диоксана в системе вода – диоксан; 3 – суммарная адсорбция ацетона и диоксана в тройной системе при изменении составов по сечениям $X_{\text{ац-н}} : X_{\text{диок}} = 1:1$

Выводы

Как видно из графика, суммарная адсорбция органических компонентов тройной системы положительна. Положительный характер адсорбции имеют изотермы и боковых двойных систем концентрационного треугольника (вода-ацетон и вода-диоксан). При этом важно отметить, что изотерма адсорбции по разрезу тройной системы качественно и количественно близка к изотермам адсорбции органических компонентов в боковых двойных системах, т.е. эти кривые в пределах погрешности совпадают.

Интересно отметить, что в области средних составов (0,5-0,6), адсорбция диоксана приближается к нулю. Дальнейшее увеличение содержания диоксана приводит к небольшой положительной адсорбции диоксана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдулагатов И. М., Магомедов К. М., Базаев А. Р., Базаев Э. А. Парциальные молярные объемы углеводородов, растворенных в воде, находящейся в критическом состоянии // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 263-266.

2. Абразон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение – 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1981. 304с.
3. Адамсон А.В. Физическая химия поверхностей. Л. Мир, 1979. 568с.
4. Белик В.В. Физическая и коллоидная химия / В.В. Белик, К.И. Киенская. М.: Академия, 2008. 288с.
5. Дадашев Р.Х., Хоконов Х.Б., Элимханов Д.З., Дадашева З.И. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения тройных систем. // ЖФХ. 2007. Т. 81, №6. С. 1-3.
6. Дадашев Р.Х. Прогнозирование физико-химических свойств многокомпонентных металлических расплавов // Расплавы. 1994. №6. С. 1-6.
7. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматиздат, 2008. 278с.
8. Кивилис С.С. Плотномеры. М.: Энергия, 2003. 278 с.
9. Морачевский А. Г. Физическая химия: поверхностные явления и дисперсные системы: уч. пособие. 2-е изд., стер. СПб.: Лань, 2015. 160с.
10. Официальный сайт фирмы «KRUSS». <http://www.kruss.de>.
11. Шукин Е. Д. Перцев А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия М.: Высшая школа, 2004. 444с.

REFERENCES

1. Abdulagatov I. M., Magomedov K. M., Bazaev A. R., Bazaev E. A. Partial molar volumes of hydrocarbons dissolved in water in the critical state // Journal of Physical Chemistry. 2001. Т. 75. № 2. С. 263-266.
2. 2.Abrazon A.A. Surface-active substances: Properties and application - 2nd ed. 304с.
3. 3.Adamson A.V. Physical Chemistry of Surfaces. Л.: Mir, 1979. 568с.
4. Belik V.V. Physical and colloidal chemistry / V.V. Belik, K.I. Kienskaya. Moscow: Academia, 2008. 288с.
5. Dadashev P.X., Kh.B. Khokonov, Elimkhanov D.Z., Dadasheva Z.I. Concentration dependence of surface tension of ternary systems. // ZHPH. 2007. Т. 81, №6. С. 1-3.
6. Dadashev R.Kh. Prediction of physical and chemical properties of multicomponent metallic melts // Melts. 1994. №6. С. 1-6.
7. Dadashev R.Kh. Thermodynamics of surface phenomena. Moscow: Fizmatizdat, 2008. 278с.
8. Kivilis S.S. Density meters. Moscow: Energia, 2003. 278 с.
9. Morachevsky A.G. Physical chemistry: surface phenomena and disperse systems: tutorial. - 2-nd ed. St. Petersburg: Lan', 2015. 160с.
10. Official website of the company "KRUSS". <http://www.kruss.de>.
11. Shchukin E. D. Pertsev A. V., Amelina E. A. Colloid chemistry M.: High School, 2004. 444с.