

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

© Джамбулатов Роман Суламбекович (а), Альтемиров Магомед Алхазурович (б).

(а) Чеченский Государственный Университет, им. А.А. Кадырова, Российская Федерация, г. Грозный; доцент кафедры общей физики, asldzam@mail.ru

(б) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Российская Федерация, г. Грозный; отдел физико-математических исследований, младший научный сотрудник, m_altemirov@bk.ru

Аннотация. В литературе отсутствуют данные по концентрационной зависимости поверхностного натяжения, адсорбции и состава поверхностного слоя исследованных растворов органических веществ. Экспериментальные и теоретические исследования концентрационной зависимости поверхностного натяжения адсорбции и состава поверхностного слоя исследованных растворов органических веществ. Проведены экспериментальные исследования концентрационной зависимости поверхностного натяжения боковых двойных и трехкомпонентных растворов органических веществ. На основе полученных экспериментальных результатов исследований проведены расчеты адсорбции (N-вариант по Гугенгейму и Адаму) и содержания компонентов в поверхностном слое. Ввиду отсутствия литературных данных по изученным системам в условиях, сравнимых с условиями исследования, представленные данные могут послужить в качестве справочной информации.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, адсорбция, состав поверхностного слоя, органические растворы, толщина поверхностного слоя.

STUDIES OF SURFACE PHENOMENA IN DOUBLE AND TERNARY SOLUTIONS OF ORGANIC SUBSTANCES

© Dzhambulatov Roman Sulambekovich (a), Altemirov Magomed Alkhazurovich (b).

(a) Chechen State University, named after A.A. Kadyrov. A.A. Kadyrov Chechen State University, Russian Federation, Grozny; Associate Professor, Department of General Physics, asldzam@mail.ru

(b) Kh. I. Ibragimov Integrated Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny; Junior Researcher, m_altemirov@bk.ru.

Abstract. In the literature there are no data on the concentration dependence of surface tension, adsorption and composition of the surface layer of the studied solutions of organic substances. Experimental and theoretical studies of the concentration dependence of surface tension adsorption and surface layer composition of the studied solutions of organic substances. Experimental studies

of the concentration dependence of the surface tension of lateral double and three-component solutions of organic substances have been carried out. On the basis of the obtained experimental results, calculations of adsorption (N-variant according to Guggenheim and Adam) and the content of components in the surface layer have been carried out. Due to the lack of literature data on the studied systems under conditions comparable to those of the study, the presented data can serve as a reference.

Key words: surface tension, adsorption, composition of the surface layer, organic solutions, thickness of the surface layer.

Введение

Поверхностное натяжение (σ) является важным параметром поверхности жидкости, поскольку оно дает информацию о структуре и межмолекулярных взаимодействиях чистых соединений и их смесей. С точки зрения применения, значения σ играют важную роль при переносе массы и энергии через границу раздела фаз [1]. Поэтому этот параметр влияет на различные промышленные процессы, такие как разделение жидкости и жидкости, экстракция, адсорбция, дистилляция и производительность биологических мембран [1,2].

В данной статье проведены исследования концентрационной зависимости σ двойных (изопропиловый спирт–вода; пропиленгликоль–вода) и тройных (изопропиловый спирт–пропиленгликоль–вода) растворов во всем диапазоне концентраций и атмосферном давлении при температурах 293,15 и 303,15К. Насколько нам известно, литературные данные по изученным системам в условиях, сравнимых с условиями исследования в открытой печати отсутствуют. Поэтому представленные данные могут служить в качестве справочной информации.

На основе полученных экспериментальных данных проведен расчет адсорбции компонентов раствора. Показано, что суммарные адсорбции компонентов по разрезу тройной системы и боковых двойных близки по форме, а, следовательно, это позволяет сделать предположение о том, что адсорбционные явления в тройной системе можно предсказать по значениям σ боковых двойных.

Теоретическая часть

Исследования концентрационной зависимости поверхностного натяжения органических растворов имеют научную значимость в области поверхностной химии и физико-химии. Вот несколько аспектов, в которых эти исследования могут быть значимыми:

- изучение концентрационной зависимости поверхностного натяжения позволяет понять взаимодействие между компонентами в растворе. Это может быть важно для определения структуры и свойств поверхностных слоев жидкостей и взаимодействия с другими материалами или поверхностями.

- величина поверхностного натяжения является важным параметром для определения поверхностной активности веществ. Исследования концентрационной зависимости помогают определить изменения поверхностной активности растворов в зависимости от их состава. Это может быть полезным для разработки и оптимизации формулировок, включающих смеси различных компонентов.

- исследования концентрационной зависимости растворов могут быть полезными для понимания поведения и управления поверхностными свойствами в таких системах. Это может быть применено, например, при разработке наночастиц, нанопокровов или эмульсий.

-исследования концентрационной зависимости поверхностного натяжения могут служить основой для разработки моделей и прогнозирования поведения растворов при различных концентрациях. Это может быть полезным для предсказания и оптимизации свойств и поведения жидкостей в различных приложениях и процессах.

Кроме того, одноатомные и двухатомные спирты вызывают интерес благодаря гидроксильным группам и их взаимодействия с другими компонентами. Так, гидроксильная функциональная группа молекулы спирта участвует в образовании водородных связей, действуя, в одном случае, как донор протонов, а другой, как акцептор протонов. Поэтому спирты, сами по себе или в растворах (вода), обычно используются как компоненты для производства продукции фармацевтической, хроматографической и косметической промышленности [3].

Фундаментальной основой для описания капиллярных явлений является уравнение Лапласа. Оно связывает градиент давления с поверхностным натяжением на границе раздела двух фаз. Уравнение Лапласа имеет следующий вид:

$$\Delta P = 2T/R \quad (1)$$

где: ΔP - разность давлений внутри и вне жидкости (в Па или Н/м²)

T - поверхностное натяжение жидкости (в Н/м или Дж/м²)

R - радиус кривизны поверхности жидкости (в метрах)

Это уравнение показывает, что разность давлений внутри и вне жидкости прямо пропорциональна поверхностному натяжению и обратно пропорциональна радиусу кривизны поверхности.

Однако в реальных условиях эксперимента, в зависимости от метода, необходимо учитывать и другие факторы, такие как гравитационные эффекты, деформацию капли или взаимодействие с подложкой. Поэтому в некоторых случаях могут использоваться модифицированные уравнения или дополнительные коррекции для более точного определения поверхностного натяжения (например, как в методе висящей капли).

Поскольку в работе использованы несколько методов измерения σ (метод висящей капли и отрыва кольца Дю Нуи), подробнее ознакомимся с теоретическими особенностями этих методов.

Метод висящей капли, относится к статистическим методам измерения жидкости. Сущность метода висящей капли заключается в том, что под действием сил σ маленькие капли стремятся принять сферическую форму. Если каплю жидкости поместить в среду той же плотности, то эта капля принимает сферическую форму. Если плотность капли отличается от плотности среды, то величина σ будет соизмерима со значением гравитационных сил и капля, будет иметь форму не сферы, а некоторой фигуры вращения. По форме таких капель, согласно уравнению Лапласа, рассчитывается σ жидкости. Для этого необходимо определить параметры капли, характеризующие степень отклонения формы капель от правильной сферы [4]. Для этого определяют такие параметры капель, которые характеризуют отклонение формы капель от сферической. Для определения поверхностного натяжения по форме таких капель

измеряют $S = \frac{d_s}{d_m}$, где d_m – максимальный диаметр капли (пузырька); d_s – диаметр, измеренный на расстоянии d_m от нижней точки капли. Расчет поверхностного натяжения проводят по формуле:

$$\sigma = \frac{d_m^2 \Delta \rho g}{H}, \quad (2)$$

где $\Delta \rho$ – разность плотности жидкости и атмосферы; g – гравитационная константа; H – безразмерный параметр, который приводится в таблицах Бешфорта, Адамса и Штауфера в зависимости от параметра S [5].

Метод висящей капли является одним из распространенных методов измерения σ жидкости. Он нашел обширное применение в научных и промышленных исследованиях, где прецизионное измерение σ жидкостей является важным параметром. Аппаратное обеспечение и алгоритм проведения измерений подробно освещены в работах [6,7].

Метод отрыва кольца Дю Нуи – это методика измерения поверхностного натяжения жидкостей. Суть методики заключается в измерении силы, необходимой для отрыва тонкого кольца с поверхности жидкости. Принцип работы основан на явлении поверхностного натяжения, которое проявляется в том, что поверхность жидкости стремится сократить свою площадь и образует своего рода "пленку". Чем больше поверхностное натяжение, тем больше сила, необходимая для отрыва кольца от поверхности. При подъеме кольца с поверхности возникает сила сцепления между жидкостью и кольцом. Эта сила измеряется и с помощью уравнения (3) определяется величина σ раствора [8].

$$\sigma = \frac{F_{max} - F_v}{L \cos \theta} \quad (3)$$

где: F_{max} – максимальное усилие, необходимое для отрыва кольца от поверхности; F_v – сила, обусловленная гидростатическим столбом жидкости, находящейся под кольцом; L – длина смачивания

Метод отрыва кольца Дю Нуи позволяет определить поверхностное натяжение жидкости с высокой точностью. Он находит применение в различных областях, таких как химия, физика, биология, медицина и другие, где изучение поверхностных свойств жидкостей имеет важное значение.

Экспериментальная часть

1. Используемые материалы

Изопропиловый спирт (массовая доля = 0,999), пропиленгликоль (массовая доля = 0,999) и использовались без дополнительной очистки. Вода – бидистиллят.

Поверхностное натяжение чистых компонентов при 293,15 К сравнивали с данными, приведенными в литературе [9]. Полученные значения находятся в хорошем согласии с литературными данными.

2. Методика и аппаратура

Поверхностное натяжение каждого образца жидкости (чистой или смеси) измерялось с помощью методов висящей капли (DSA-100 «KRUSS») и методом отрыва кольца Дю Нуи (K-100 «KRUSS»).

DSA-100 измерительная система с модульной конструкцией, состоящей из легко встраиваемых компонентов, таких как температурной камеры, контролируемая компьютерной программой оптика и систем дозирования. Программное обеспечение системы позволяет проводить видеозапись, делать снимки профилей капли и сохранять для последующего использования. Заявленная производителем погрешность измерения для растворов достигает $\pm 0.1\%$.

Автоматические тензиометры К-100 спроектированы для многостороннего применения в практике прецизионного измерения σ жидких сред. Измерение σ жидкости на тензиометре К-100 основано на использовании стандартного измерительного элемента – платинового кольца. Перед каждым измерением платиновое кольцо полностью очищалось и прокаливалось. Величина погрешности измерения поверхностного натяжения этим методом составляет $\pm 0,2\%$.

Каждое измерение σ (точка на графике), независимо от метода повторялось десятикратно для проверки воспроизводимости результатов.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1.

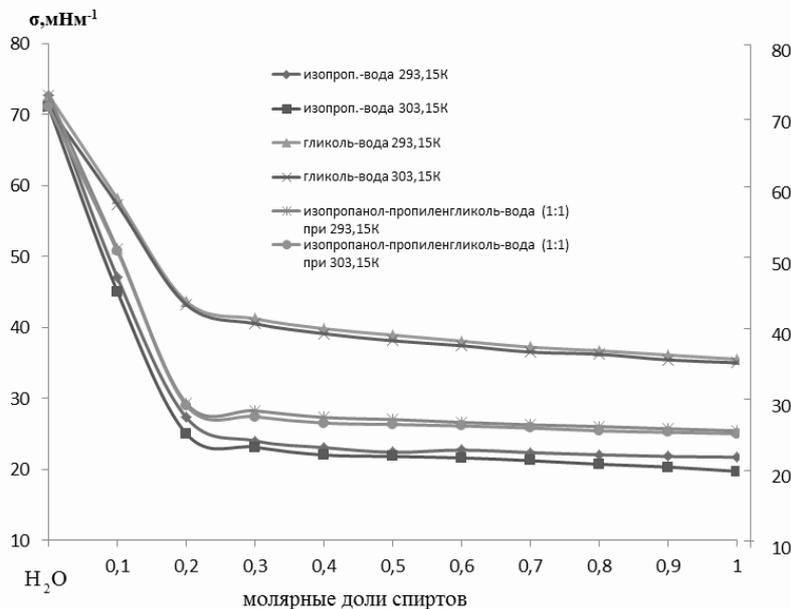


Рис. 1. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения тройной и боковых двойных систем, при 273,15 К и 303,15К

Как видно из представленных данных (рис.1), изотермы σ всех изученных растворов претерпевают сильное снижение до от 0 до 0.2 молярных долей спиртов. Начиная с области составов 0.2-0.25 мол. доли спиртов изотермы σ выходят на плато. Нужно отметить, что изотермы σ тройной системы занимает промежуточное положение относительно изотерм σ боковых двойных концентрационного треугольника. Это дает основание предполагать, что органические компоненты раствора не усиливают действие друг друга.

Кроме того, анализ полученных кривых изотерм σ системы изопропанол-пропиленгликоль-вода (изопропанол:пропиленгликоль = 1:1) подтверждает вывод о том, что изотермы σ по лучевым разрезам концентрационного треугольника не содержат особенностей по сравнению с изотермами σ боковых двойных растворов.

Результаты и обсуждение

На основе полученных экспериментальных результатов исследований зависимости σ от составов компонентов в двойных и тройных растворах веществ проведены расчеты адсорбции (N-вариант по Гугенгейму и Адаму) и содержания компонентов в поверхностном слое.

Из-за отсутствия данных по термодинамическим активностям для этих систем, расчеты адсорбции и содержания компонентов в поверхностном слое проводились по формулам, полученным для идеальных растворов.

Для идеальных многокомпонентных растворов автором [10] получено выражение для N-варианта адсорбции:

$$\Gamma_m^n = -\frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_m} \right)_{k_{ij}} \quad (4)$$

где x_m – молярные доли i-компонента; $K_{ij} = \frac{x_i}{x_j} = \text{const}$; $i, j \neq m$ – постоянная, которая определяет направление секущего разреза. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, изотермы адсорбции достигают максимума при 0.1 мольных долях добавляемого компонента, т.е. 0.9 мольных долей воды независимо от температуры. Дальнейшее увеличение содержания спиртов приводит к снижению изотерм адсорбции до нуля при достижении концентрации 0,5 мольных долей воды.

Таким образом, в изученной тройной и боковых двойных системах органические вещества (изопропанол, пропиленгликоль) проявляют поверхностную активность и, как следствие, адсорбируются положительно. При этом следует отметить, что общим для всех изученных систем является то, что суммарные адсорбции компонентов по разрезу тройной системы и боковых двойных близки по форме, а, следовательно, это позволяет сделать предположение о том, что адсорбционные явления в тройной системе можно предсказать по значениям σ боковых двойных.

С целью изучения характера распределения молекул адсорбента между поверхностными слоями, были проведены расчеты по определению состава поверхностного слоя изученных систем. Эти данные полезны для понимания механизмов адсорбции и взаимодействий между компонентами и определения эффективности процесса адсорбции.

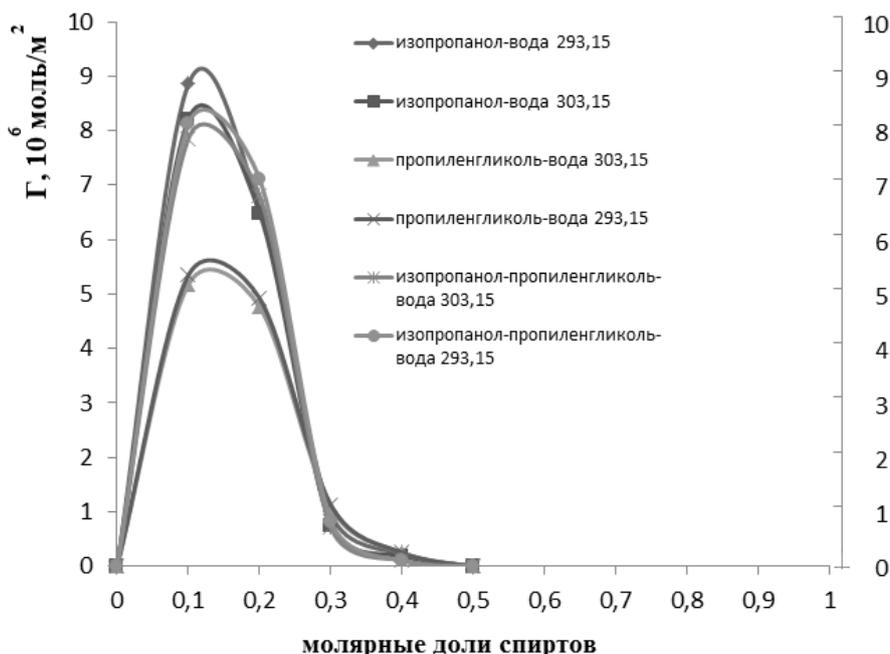


Рис. 2. Концентрационная зависимость адсорбции в системе изопропанол-пропиленгликоль-вода (изопропанол: пропиленгликоль = 1:1) и боковых двойных системах: изопропанол-вода; пропиленгликоль-вода при 273,15К и 303,15К

Для описания состава поверхностного слоя двух-трехкомпонентного раствора можно использовать различные модели, которые учитывают взаимодействия компонентов на поверхности. Ниже приведены некоторые из них:

Модель идеального раствора: в этой модели предполагается, что компоненты в растворе взаимодействуют между собой и с поверхностью адсорбента так же, как в идеальном растворе. Это означает, что каждый компонент имеет равные шансы быть адсорбированным и его концентрация на поверхности пропорциональна его концентрации в растворе.

Модель Ленгмюра: предполагает, что адсорбция компонентов на поверхности происходит путем образования монослоя поверхностно-активных веществ (ПАВ). Каждая адсорбированная молекула занимает фиксированное место на поверхности, и взаимодействия между адсорбированными молекулами отсутствуют. Уравнение Ленгмюра описывает зависимость покрытия поверхности от концентрации компонентов в растворе.

Модель ВЕТ (Brunauer, Emmett, Teller): предполагает, что на поверхности образуется несколько слоев ПАВ. В этой модели предполагается, что второй и последующие слои адсорбированных молекул взаимодействуют слабее, чем первый слой. Уравнение ВЕТ описывает многослойную адсорбцию газа на поверхности твердого тела [11].

В данной работе, в связи с отсутствием данных о коэффициентах активности бинарных и тройных растворов, использована модель идеального раствора. Согласно этой модели, концентрация компонента на поверхности пропорциональна его концентрации в растворе и может быть выражена следующим уравнением:

$$\Gamma = KC \quad (5)$$

где: Γ - концентрация компонента на поверхности адсорбента; K - коэффициент адсорбции, который связывает концентрации на поверхности и в растворе; C - концентрация компонента в растворе.

Значение коэффициента адсорбции K может зависеть от различных факторов, включая природу компонентов, свойства поверхности адсорбента и условия эксперимента. Он может быть определен экспериментально путем измерения концентрации компонента на поверхности при различных концентрациях в растворе.

Из-за отсутствия данных по термодинамической активности, расчеты проводились в предположении о том, что растворы идеальны т.е. $a_i = f_i x_i = x_i$.

В этом предположении для вычисления состава поверхностного слоя имеем;

$$x_n^\omega = x_n - \frac{x_n(1-x_n)\omega}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_n} \right)_{k_{ij}} \quad (6)$$

где x_n^ω - молярная доля n -го компонента в поверхностном слое; x_n - молярная доля n -го компонента в объеме; ω - молярная площадь; σ - поверхностное натяжение; R - универсальная газовая постоянная; T - температура. При расчете состава поверхностного слоя толщина поверхностного слоя задана априорно. На рис. 3-5 представлены полученные результаты.

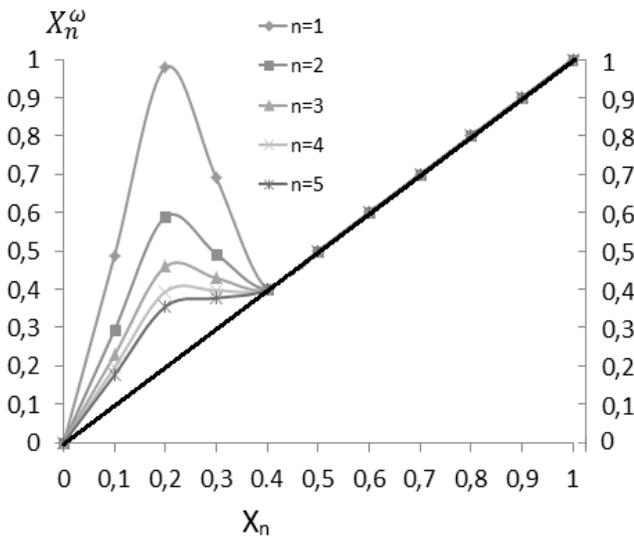


Рис.3. Состав поверхностного слоя системы изопропанол-вода при 293,15 К

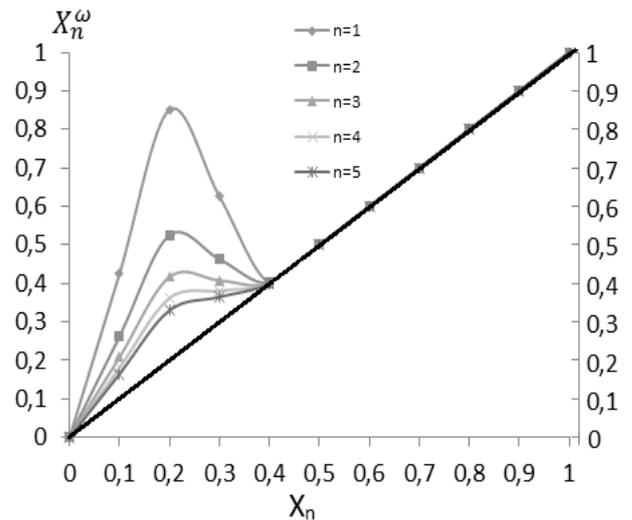


Рис.4. Состав поверхностного слоя пропиленгликоль-вода 293,15 К.

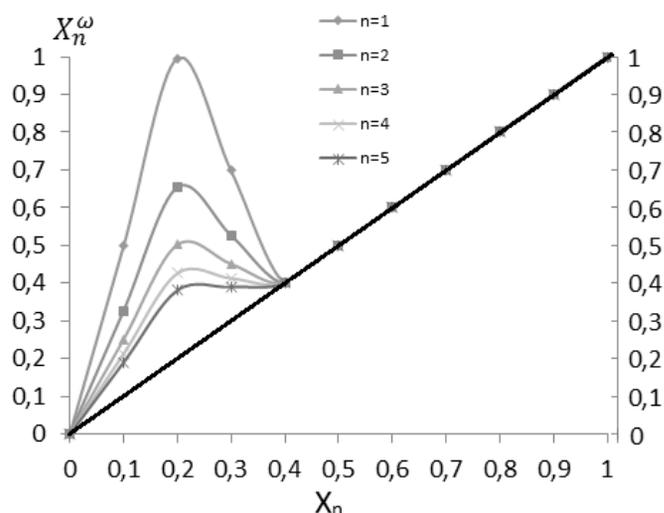


Рис.5. Состав поверхностного слоя изопропанол-пропиленгликоль-вода 293,15 К.

Заключение

Как видно из этих полученных результатов, при толщине слоя (n) $n=1-3$, на участке 0,2-0,3 молярных долей поверхностно-активных компонентов, наблюдается антибатное изменение состава поверхностного слоя от состава объемной фазы. Подобные результаты противоречат термодинамике, поскольку согласно критерию симбатности А.И. Русанова [12] состав поверхностного слоя может изменяться минимально при изменении составов. Таким образом, возможная толщина поверхностного слоя исследованных систем (изопропанол-вода; пропиленгликоль-вода; изопропанол-пропиленгликоль-вода при 293,15 К) $n = 4$. Интересно отметить, что в области средних составов (0,4), адсорбция исследованных систем равна нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bagheri A. Prediction of surface tension and surface concentration of binary refrigerant system (R290/R600a) at various temperatures and pressures // *Physics and Chemistry of Liquids* 2016. N.54(6). Pp 1-13
2. Bagheri A, Fazli M, Bakhshaei M. Effect of temperature and composition on the surface tension and surface properties of binary mixtures containing DMSO and short chain alcohols // *J. Chem Thermodyn.* 2016.N.101 Pp. 236-244.
3. Rafati AA, Bagheri A, Khanchi AR, et al. Application of the UNIFAC model for prediction of surface tension and thickness of the surface layer in the binary mixtures // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. N.355. Pp. 252-258.
4. Адамсон А.В. Физическая химия поверхностей / А.В. Адамсон. Л.: Мир, 1979. 568 с.
5. Andreas J.M. Boundary tension by pendant drops // *The Journal of Physical Chemistry.* 1938. V.42. № 8. Pp.1001-1019.
6. Дадашев, Р. Х. Установка по исследованию поверхностных свойств границы раздела фаз (DSA-100) / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З Элимханов // *Вестник Академии наук ЧР. Грозный*, 2011. №1. С. 13-17.
7. Дадашев, Р.Х. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли на тензиометре DSA-100 / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З Элимханов // *Сборник Тр. КНИИ РАН. Грозный*, 2012. № 5. С. 3-7.

8. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцев, Е. А. Амелина М.: Высшая школа, 2004. 444 с.
9. Wohlfarth CH. Surface tension of pure liquids and binary liquid mixtures. In: Lechner MD, editor. Landolt-Börnstein, New Series Group IV Physical Chemistry. Berlin: Springer. 2008. 740p.
10. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р. Х. Дадашев М.: Физматиздат, 2008. 278 с.
11. Морачевский А. Г. Физическая химия: поверхностные явления и дисперсные системы: уч. пособие. – 2-е изд., стер. / А. Г. Морачевский СПб.: Лань, 2015. 160 с.
12. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.

REFERENCES

1. Bagheri A. Prediction of surface tension and surface concentration of binary refrigerant system (R290/R600a) at various temperatures and pressures // Physics and Chemistry of Liquids 2016. N.54(6). Pp 1-13
2. Bagheri A, Fazli M, Bakhshaei M. Effect of temperature and composition on the surface tension and surface properties of binary mixtures containing DMSO and short chain alcohols // J. Chem Thermodyn. 2016.N.101 Pp. 236-244.
3. Rafati AA, Bagheri A, Khanchi AR, et al. Application of the UNIFAC model for prediction of surface tension and thickness of the surface layer in the binary mixtures // J. Colloid Interface Sci. 2011. N.355. Pp. 252-258.
4. Adamson A.V. Physical chemistry of surfaces / A.V. Adamson. L.: Mir, 1979. 568 p.
5. Andreas J.M. Boundary tension by pendant drops // The Journal of Physical Chemistry. 1938. V.42. № 8. Pp.1001-1019.
6. Dadashev, R. H. Installation for the study of surface properties of the interface of phases (DCA-100) / R. H. Dadashev, R. S. Dzhambulatov, D. Z. Elimkhanov // Bulletin of the Academy of Sciences of the Czech Republic. Grozny, 2011. No. 1. pp. 13-17.
7. Dadashev, R.H. Measurement of surface tension by the hanging drop method on the DSA-100 tensiometer / R. H. Dadashev, R. S. Dzhambulatov, D. Z. Elimkhanov // Collection of Tr. CNII RAS. Grozny, 2012. No. 5. pp. 3-7.
8. Shchukin, E. D. Colloidal chemistry / E. D. Shchukin, A.V. Pertsev, E. A. Amelina M.: Higher School, 2004. 444 p.
9. Wohlfarth CH. Surface tension of pure liquids and binary liquid mixtures. In: Lechner MD, editor. Landolt-Börnstein, New Series Group IV Physical Chemistry. Berlin: Springer. 2008. 740p.
10. Dadashev R.H. Thermodynamics of surface phenomena / R. H. Dadashev M.: Fizmatizdat, 2008. 278 p.
11. Morachevsky A. G. Physical chemistry: surface phenomena and dispersed systems: textbook - 2nd ed., ster. / A. G. Morachevsky St. Petersburg: Lan, 2015. 160 p.
12. Rusanov A.I. Phase equilibria and surface phenomena. L.: Chemistry, 1967. 388 p.