

О. В. Романкевич

Уравнение абсорбции паров низкомолекулярных веществ их растворами

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. Т. Картелем)

We obtain the equation for the polymolecular absorption isotherm under the sorbate solubility in a sorbent with the assumption that the solvate is forming. An application of this equation, which coincides with the BET equation by form, for describing the vapor sorption by the solutions of low-molecular substances in the case of the formation of solvates is shown.

Поверхностные явления, в частности, адсорбция важны для коллоидной химии полимеров [1], для практики, например, крашения волокнистых материалов [2, 3]. Уравнение БЭТ используется для определения площади межфазной поверхности раздела в гетерогенных системах, а также для доказательства наличия подобной поверхности [4–6]. Большинство веществ, используемых в качестве адсорбатов в подобных исследованиях, обладают растворимостью в полимере при достаточно небольших содержаниях [6, 7]. Как следствие, неизбежен вклад в количество сорбированного вещества процесса растворения и возможен вклад процесса адсорбции. При сорбции низкомолекулярного соединения полимером за счет адсорбции или за счет растворения с образованием сольватов силы межмолекулярного взаимодействия, обеспечивающие “время жизни” молекулы сорбата в адсорбционном слое или в сольвате, имеют аналогичную природу.

Цель работы — получить уравнение изотермы полимолекулярной абсорбции при растворимости сорбата в сорбенте с пренебрежимо малой летучестью (полимер или жидкость с достаточно высокой температурой кипения).

Давление пара над идеальным раствором связано с концентрацией растворенного вещества законом Генри. Примем, что давление паров растворенного вещества над раствором p является некоторой функцией числа молекул n растворенного вещества: $p = f(q) \cdot n$.

Ниже приведен вывод уравнения изотермы абсорбции, идеология вывода которого совпадает с ходом вывода уравнения БЭТ [4, с. 209–216].

Пусть $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ — величины площади поверхности координационных сфер сольватов молекул или ионов растворителя (в дальнейшем молекул), связанных с $0, 1, 2, \dots, i$ слоями (координационными сферами) молекул растворенного вещества. Так как при равновесии s_0 должно оставаться постоянным, то скорость “конденсации” (попадания молекул сорбата в первую координационную сферу) должна равняться скорости “испарения” из первого слоя:

$$\frac{a_1 p s_0}{f(q)} = b_1 s_1 \exp\left[-\frac{E_1}{RT}\right], \quad (1)$$

где E_1 — теплота взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества в первой координационной сфере; a_1 и b_1 — константы. При выводе уравнения БЭТ предполагалось,

что E_1 , a_1 и b_1 не зависят от числа молекул в первом слое. При равновесии s_1 также постоянно:

$$\frac{a_2 p s_1}{f(q)} = b_2 s_2 \exp\left[-\frac{E_2}{RT}\right], \quad (2)$$

где E_2 — теплота взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества во второй координационной сфере; a_2 и b_2 — константы. Аналогично для s_i следует, что

$$\frac{a_i p s_{(i-1)}}{k} = b_i s_i \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right]. \quad (3)$$

Общая площадь координационных сфер приведена уравнением

$$A = \sum_{i=1}^{\infty} s_i. \quad (4)$$

Объем растворенных молекул в координационных сферах v при координационном числе $z = 1$ (v_0 — объем молекул адсорбата на единицу площади, когда первая координационная сфера полностью заполнена для всех молекул растворенного вещества):

$$v = v_0 \sum_{i=1}^{\infty} i s_i. \quad (5)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{v}{Av_0} = \frac{v}{v_0} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=1}^{\infty} s_i}. \quad (6)$$

Суммирование, в уравнении (6) проведено при использовании предположений, что

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = \dots = E_L, \quad (7)$$

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = \dots = g, \quad (8)$$

где E_L — теплота конденсации паров растворенного вещества; g — константа. При выводе уравнения БЭТ предполагалось, что влияние адсорбента мало во втором слое, а структура второго слоя вполне сходна со структурой жидкого растворенного вещества.

Уравнения (2) и (3) могут быть преобразованы таким образом:

$$s_1 = y s_0, \quad (9)$$

$$y = \frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{p}{f(q)} \exp\left[\frac{E_1}{RT}\right], \quad (10)$$

$$s_2 = x s_1, \quad (11)$$

$$x = \frac{p}{g \cdot f(q)} \exp\left[\frac{E_L}{RT}\right], \quad (12)$$

$$s_3 = xs_2 = x^2s_1, \quad (13)$$

$$s_i = xs_{(i-1)} = x^{(i-1)}s_1 = yx^{(i-1)}s_0 = cx^i s_0, \quad (14)$$

где

$$c = \frac{y}{x} = \frac{a_1g}{b_1} \exp\left[\frac{E_1 - E_L}{RT}\right]. \quad (15)$$

После подстановки s_i , определяемого выражением (14), в уравнение (6) получаем

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cs_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{s_0 \left\{ 1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right\}}. \quad (16)$$

Вероятность существования молекул растворителя, имеющих большее число координационных сфер из молекул растворенного вещества, тем меньше, чем больше координационных сфер образует растворенное вещество, как следствие, $x < 1$. При этом условия ряды, суммы которых представлены в уравнении (16), являются сходящимися [8]:

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \sum_{i=0}^{\infty} x^i - 1 = \frac{x}{(1-x)}, \quad (17)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = \frac{x}{(1-x)^2}. \quad (18)$$

Подстановка значений сумм в уравнение 16 приводит к

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}. \quad (19)$$

Пределы изменения v определяются неравенством: $0 \leq v \leq \infty$. Нижний предел соответствует чистому растворителю, а верхний чистому растворенному веществу (с давлением насыщенного пара p_0). Верхний предел достигается при $x = 1$. Из (12) получаем для верхнего предела:

$$1 = \frac{p_0}{kg} \exp\left[\frac{E_L}{RT}\right]. \quad (20)$$

Деление (12) на (20)

$$x = \frac{p}{p_0}. \quad (21)$$

Подставляя (21) в уравнение (19), получаем уравнение изотермы абсорбции (при образовании сольватов в растворе):

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p) \left\{ 1 + (1 - c) \frac{p}{p_0} \right\}}. \quad (22)$$

Для целей экспериментальной проверки уравнение (22) удобнее использовать в форме:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0}. \quad (23)$$

При выводе уравнения БЭТ [4] константу c определяют из уравнений, подобных уравнениям (15) и (8), принимая отношение $a_1 b_2 / b_1 a_2$ близким к единице. Аналогично опишем выражение для процесса растворения газа или пара в объеме растворителя:

$$c = \frac{a_1 b_2}{b_1 a_2} \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{RT} \right] \cong \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{RT} \right]. \quad (24)$$

Приведенные выше выкладки позволили получить уравнение, описывающее взаимосвязь абсорбции газа или пара жидкостью с образованием сольватов в растворе, которое совпадает по форме с уравнением БЭТ. При выводе уравнений (22) и (23) было принято упрощающее предположение, что число молекул в координационной сфере не зависит от порядка слоя и постоянно ($z = 1$). Хотя при гидратации гидроксильной группы целлюлозы координационное число гидрата равно 1 [6], в общем случае координационные числа сольватов $z \geq 1$.

Рассмотрим ситуацию с координационным числом $z > 1$. Примем в первом приближении, что при $z > 1$ площадь поверхности i -й координационной сферы будет в F_i раз больше площади, соответствующей $z = 1$ (F — фактор, учитывающий форму координационной сферы, зависимость эффективного радиуса от порядка координационной сферы, от величины z ; i — учитывает порядок координационной сферы). В таком случае суммарная площадь координационных сфер:

$$A \approx F \sum_{i=1}^{\infty} i s_i. \quad (25)$$

Объем молекул растворенного вещества в сольватах:

$$v = v_0 F \sum_{i=1}^{\infty} i^2 s_i. \quad (26)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{v}{A v_0} = \frac{v}{v_m} \approx \left(F \sum_{i=1}^{\infty} i^2 s_i \right) / \left(F \sum_{i=1}^{\infty} i s_i \right). \quad (27)$$

После подстановки s_i , определяемого выражением (14), в уравнение (27) получаем:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c s_0 \sum_{i=1}^{\infty} i^2 x^i}{s_0 \left\{ 1 + c \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right\}}. \quad (28)$$

Ряд $\sum i^2 x^i$ при $x < 1$ является сходящимся, сумма всех членов ряда [9]:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^2 x^i = \frac{x(1+x)}{(1-x)^3}. \quad (29)$$

Подстановка значений сумм (17) и (29) в (28) приводит к

$$\frac{v}{v_m} \approx \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \cdot \frac{(1+x)}{(1-x)}.$$

При пренебрежении членами, содержащими x в степени больше 1, приходим к

$$\frac{x}{v(1-x)} \approx \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} \cdot x.$$

Таким образом, можно предполагать, что при координационных числах сольватов в растворе больше единицы уравнение, подобное по форме уравнению БЭТ, будет выполняться.

Для экспериментальной проверки использовались данные по концентрационной зависимости давления паров воды над водными растворами практически нелетучих серной кислоты и сахарозы [9]. Выбор водных растворов серной кислоты и сахарозы обусловлен тем, что в данном случае адсорбция на “внутренней поверхности” невозможна. Подобие вида концентрационных зависимостей сорбции воды целлюлозой и серной кислотой отмечено в работе [6]. При концентрации воды в серной кислоте от 0 до 65% при 293 К параметры уравнения (23), совпадающего по форме с уравнением БЭТ: $(C-1)/Ca_m = (27,3 \pm 0,5)$ и $1/Ca_m = (0,4 \pm 0,2)$ при коэффициенте линейной корреляции 0,998 (a_m — количество молекул абсорбата в г-экв/г, когда первая координационная сфера полностью заполнена для всех молекул растворенного вещества). Для растворов воды в сахарозе при 283 К параметры уравнения (23): $(C-1)/Ca_m = (6,4 \pm 0,5) \cdot 10^2$ и $1/Ca_m = (-3,4 \pm 0,5) \cdot 10^2$ (коэффициент корреляции 0,974).

Таким образом, существует возможность использования уравнения, совпадающего по форме с уравнением БЭТ, для описания сорбции паров растворами низкомолекулярных веществ в полимере или в жидкости с достаточно высокой температурой кипения.

1. *Липатов Ю. С.* Коллоидная химия полимеров. — Киев: Наук. думка, 1984. — 344 с.
2. *Кричевский Г. Е.* Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания. — Москва: Легкая индустрия, 1981. — 208 с.
3. *Кричевский Г. Е.* Химическая технология текстильных материалов. — Москва: РЗИТЛП, 2001. — Т. 2. — 533 с.
4. *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров. Т. 1: Физическая адсорбция. — Москва: Издательство, 1948. — 781 с.
5. *Тагер А. А., Цылипоткина М. В., Решетко Д. А.* О соотношении процессов адсорбции и растворения при взаимодействии полимера с низкомолекулярными жидкостями // Высокомолекул. соединения. — Сер. А. — 1975. — **17**, № 11. — С. 2566–2573.
6. *Папков С. П., Файнберг Э. З.* Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. — Москва: Химия, 1976. — 232 с.
7. *Нестеров А. Е.* Обращенная газовая хроматография полимеров. — Киев: Наук. думка, 1988. — 184 с.
8. *Рыжик И. М.* Таблицы интегралов, сумм рядов и произведений. — Москва; Ленинград: ОГИЗ, 1948. — 400 с.
9. *Справочник химика.* Т. 3. — Москва; Ленинград: ГНТИХЛ, 1952. — 1191 с.