
Z Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Jarosław OŚCIK

**Adsorpcja z roztworów wieloskładnikowych
IV Roztwory regularne**

**Адсорбция из многокомпонентных растворов
IV Регулярные растворы**

**Adsorption from Multicomponent Solutions
IV Regular Solutions**

Teoretyczne rozważania nad procesem adsorpcji z doskonałych rozpuszczalników wieloskładnikowych doprowadziły do równania wiążącego stężenie powierzchniowe substancji adsorbowanej z roztworu wieloskładnikowego z jej stężeniami powierzchniowymi, gdy adsorbowana jest ona z odpowiednich roztworów binarnych [1, 2]. Równanie to zastosowano następnie do obliczeń adsorpcji aniliny na silica gelu z kilku roztworów wieloskładnikowych opierając się o jej izotermy adsorpcji z układów dwuskładnikowych [3]. Adsorpcję aniliny przeprowadzono z rozpuszczalników wieloskładnikowych wykazujących własności roztworów doskonałych lub regularnych.

Wyniki obliczeń wykazały dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi. Zgodność równania z doświadczeniem w przypadku rozpuszczalników doskonałych (benzen-toluen) jest oczywista, gdyż zostało ono wyprowadzone przy założeniu adsorpcji z takich właśnie układów. Mniej oczywista jest zgodność obliczeń opartych o to równanie z danymi doświadczalnymi adsorpcji aniliny z rozpuszczalnikami będących roztworami regularnymi.

Celem niniejszej pracy jest uzasadnienie tej stwierdzonej zgodności omawianego równania z doświadczeniem.

ROZWAŻANIA WPROWADZAJĄCE

Semiempiryczne równanie Hildebranda-Scatcharda [4, 5] na eksces potencjału termodynamicznego (średni molowy) roztworów regularnych (tzn. gdy $S^E = 0$) ma postać

$$G^E = V_r \sum_{i < j} u_i u_j B_{ij} \quad (1)$$

gdzie: V_r — objętość molowa roztworu = $\sum_i x_i V_i$

V_i — objętość molowa składnika i

u_i, u_j — ułamki objętościowe składników roztworu

x_i — ułamek molowy składnika i

B_{ij} — stała niezależna od składu, będąca funkcją temperatury.

Założenie, że $S^E = 0$ jest jednak dość sztuczne, gdyż przeważnie dla realnych roztworów wartość iloczynu TS^E jest tego samego rzędu, co wartości G^E lub H^E . Z tego względu stosuje się częściej poprawione równanie Hildebranda-Hugginsa [6].

$$G^E = V_r \sum_{i < j} u_i u_j B_{ij} + RT \sum_i x_i \ln \frac{u_i}{x_i} \quad (2)$$

Dla takich roztworów, których eksces potencjału termodynamicznego opisuje równanie (2), wyprowadził Buchowski [7] równanie wiążące standartowy potencjał chemiczny danej substancji z w roztworze wieloskładnikowym z jej standartowymi potencjałami chemicznymi w odpowiednich roztworach binarnych. Równanie to ma postać:

$$\left(\mu_z^0\right)_{\Sigma_i} = \sum_{i \neq z} u_i \left(\mu_z^0\right)_i - V_z \frac{G_r^{E*}}{V_r} \quad (3)$$

gdzie: $\left(\mu_z^0\right)_{\Sigma_i}$ — standartowy potencjał chemiczny substancji z w roztworze wieloskładnikowym Σ_i

$\left(\mu_z^0\right)_i$ — standartowy potencjał chemiczny substancji z w roztworze binarnym $z + i$

V_z — objętość molowa substancji z

$$G_r^{E*} = G_r^E - RT \sum_{i \neq z} x_i \ln \frac{u_i}{x_i}$$

G_r^E — eksces potencjału termodynamicznego wieloskładnikowego roztworu nie zawierającego substancji z .

Zgodnie z równaniem (2)

$$G_r^E = V_r \sum_{i < j} u_i u_j B_{ij} + RT \sum_{i \neq z} x_i \ln \frac{u_i}{x_i} \quad (4)$$

więc

$$G_r^{E^*} = V_r \sum_{\substack{i < j \\ \neq z}} u_i u_j B_{ij} \quad (5)$$

ADSORPCJA Z WIELOSKŁADNIKOWYCH ROZTWORÓW REGULARNYCH

Powinowactwo adsorpcyjne substancji X można wyrazić jako różnicę jej standartowych potencjałów chemicznych w warstwie powierzchniowej i w fazie objętościowej (w roztworze) [8].

$$\mu_s^\circ - \mu^\circ = \Delta\mu^\circ \quad (6)$$

W oparciu o wzór (3) można napisać równanie na powinowactwo adsorpcyjne substancji X adsorbowanej z n-składnikowego rozpuszczalnika podlegającego równaniu(2).

$$(\Delta\mu^\circ)_{\Sigma_i} = \left[\sum_{i_1}^{i_n} (u_s)_{i_1} (\mu_s^\circ)_{i_1} - V_x \left(\frac{G_r^{E^*}}{V_r} \right)_s \right] - \left[\sum_{i_1}^{i_n} u_i (\mu^\circ)_{i_1} - V_x \frac{G_r^{E^*}}{V_r} \right] \quad (7)$$

gdzie: V_x — objętość molowa substancji X, zaś wielkości oznaczone literą s odnoszą się do warstwy powierzchniowej.

Uwzględniając rozważania i założenia zawarte w jednej z poprzednich prac [1] równanie (7) otrzymamy w postaci

$$(\Delta\mu^\circ)_{\Sigma_i} = \sum_{i_1}^{i_{n-1}} [(u_s)_{i_1} - u_i] (\Delta\mu_s^\circ)_{i,i_n} + RT \ln \frac{a_{\Sigma_i}}{\prod_{i_1}^{i_n} (a_s)_{i_1}^{u_i}} + V_x \Delta \frac{G_r^{E^*}}{V_r} \quad (8)$$

w którym $(\Delta\mu_s^\circ)_{i,i_n}$ — wielkość stała przy $T = \text{const}$.

a_{Σ_i} — aktywność substancji X w rozpuszczalniku n-składnikowym (mol/l)

$(a_s)_{i_1}$ — aktywność substancji X w warstwie powierzchniowej, gdy adsorbowana jest ona z roztworu binarnego $i + X$

zaś

$$\Delta \frac{G_r^{E^*}}{V_r} = \left(\frac{G_r^{E^*}}{V_r} \right)_s - \frac{G_r^{E^*}}{V_r}$$

Oznaczając podobnie jak w cytowanej pracy

$$(\Delta\mu_s^\circ)_{i,i_n} = -RTK_{i,i_n} \quad \text{i} \quad K_{i,i_n} = \ln k_{i,i_n} + \ln \frac{(a_s)_{i_1}}{(a_s)_{i_n}}$$

gdzie k_{i,i_n} jest współczynnikiem podziału substancji X między składniki i oraz i_n wieloskładnikowego rozpuszczalnika, otrzymujemy równanie

$$(a_s)_{\Sigma_i} = \frac{(a_s)_{i_n}}{\prod_{i_1}^{i_{n-1}} k_{i,i_n}^{u_{i_1}}} \exp \left[\sum_{i_1}^{i_{n-1}} K_{i,i_n} (u_s)_{i_1} - \frac{V_x \Delta G_r^{E*}}{RT V_r} \right] \quad (9)$$

Równanie (9) można napisać też w postaci

$$\sum_{i_1}^{i_{n-1}} K_{i,i_n} (u_s)_{i_1} = \ln \frac{(a_s)_{\Sigma_i}}{(a_s)_{i_n}} + \sum_{i_1}^{i_{n-1}} u_{i_1} \ln k_{i,i_n} + \frac{V_x \Delta G_r^{E*}}{RT V_r} \quad (10)$$

Adsorbując substancję X z rozpuszczalnika binarnego $i_k + i_m$ podlegającego równaniu (2) równanie (10) przybiera postać

$$(u_s)_{i_k} = \frac{1}{K_{i_k,i_m}} \left(\ln \frac{(a_s)_{i_k i_m}}{(a_s)_{i_m}} + u_{i_k} \ln k_{i_k,i_m} \right) + \frac{V_x}{RT K_{i_k,i_m}} \Delta \frac{G_r^{E*}}{V_r} \quad (11)$$

Dla rozpuszczalnika dwuskładnikowego $i_k + i_m$

$$\Delta \frac{G_r^{E*}}{V_r} = (u_s)_{i_k} (u_s)_{i_m} B_{i_k i_m} - u_{i_k} u_{i_m} B_{i_k i_m} \quad (12)$$

Ponieważ $(u_s)_{i_k} + (u_s)_{i_m} = 1$ oraz $u_{i_k} + u_{i_m} = 1$ więc

$$\Delta \frac{G_r^{E*}}{V_r} = (u_{i_k}^2 - u_{i_k}) B_{i_k i_m} - \left[(u_s)_{i_k}^2 - (u_s)_{i_k} \right] B_{i_k i_m} \quad (13)$$

W stałej temperaturze wielkości K_{i_k,i_m} i k_{i_k,i_m} w równaniu (11) oraz

$B_{i_k i_m}$ w równaniu (13) są stałymi, zaś stosunek $\frac{(a_s)_{i_k i_m}}{(a_s)_{i_m}}$ zależy jedynie

od składu rozpuszczalnika binarnego $i_k + i_m$, czyli od u_{i_k} . Na podstawie tych równań można więc stwierdzić, że $(u_s)_{i_k}$ jest funkcją tylko u_{i_k} i nie zależy od aktywności substancji X w roztworze. Innymi słowy, skład objętościowy rozpuszczalnika $i_k + i_m$ w fazie powierzchniowej zależy jedynie od jego składu w fazie objętościowej (w roztworze).

WNIOSKI

Jeżeli w wieloskładnikowym roztworze regularnym Σ_i wybrać dowolnie parę składników spełniających równanie (2) i traktować je jako dwuskładnikowy rozpuszczalnik $i_k + i$, a resztę roztworu potraktować

jako substancję X, to zgodnie z wynikiem otrzymanym na podstawie analizy równania (11) i (13) można stwierdzić:

Gdy w równowadze adsorpcyjnej stosunek ułamków objętościowych składników roztworu binarnego $i_k + i$, jest równy stosunkowi ułamków objętościowych tych substancji w roztworze wieloskładnikowym Σi , to znaczy, gdy

$$\left(\frac{u_i}{u_{i_k}} \right)_{i_k i} = \left(\frac{u_i}{u_{i_k}} \right)_{\Sigma i} \quad (14)$$

wówczas także stosunki ułamków objętościowych tych substancji w warstwie powierzchniowej będą sobie równe, czyli

$$\left[\frac{(u_s)_i}{(u_s)_{i_k}} \right]_{i_k i} = \left[\frac{(u_s)_i}{(u_s)_{i_k}} \right]_{\Sigma i} \quad (15)$$

Stwierdzenie (15) jest identyczne z otrzymanym w poprzednich pracach przy założeniu adsorpcji z rozpuszczalników doskonałych [1, 2]. Z tego względu stosowalność otrzymanego w tych pracach równania rozszerzyć można także dla roztworów regularnych podlegających równaniu Hildebranda—Hugginsa.

PIŚMIENNICTWO

1. Ościk J.: Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, 9, 29 (1961).
2. Ościk J.: Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, 9, 33 (1961).
3. Ościk J.: Przemysł Chem., 40, 279 (1961).
4. Hildebrand J. H., Scott R. L.: The Solubility of Nonelectrolytes, New York 1950.
5. Scatchard G.: Chem. Rev., 8, 321 (1931).
6. Huggins M. L.: J. Chem. Phys., 9, 440 (1941); J. Phys. Chem., 46, 151 (1942); J. Am. Chem. Soc., 64, 1712 (1942).
7. Buchowski H.: Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III, 10, 95 (1962).
8. Ościk J., Waksmundzki A.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, IX, 9 (1954).

РЕЗЮМЕ

Для регулярных растворов Буховски [7] вывел уравнение связывающее стандартный химический потенциал данного вещества в многокомпонентном растворе с его стандартными потенциалами в соответствующих бинарных растворах.

В предшествующих работах [1, 2] было выведено уравнение, связывающее поверхностную концентрацию вещества адсорбированного из идеального многокомпонентного раствора с ее поверхностными концентрациями, когда оно адсорбируется из соответствующих бинарных растворов. На основании уравнения Буховского доказано, что уравнение выведенное для идеальных растворов справедливо также и в случае регулярных растворов.

SUMMARY

For regular solutions, an equation given by Buchowski [7] relates the standard chemical potential of a substance in a multicomponent solution to its standard chemical potentials in the respective binary solutions.

In the preceding works [1, 2] an equation was obtained concerning the surface concentration of a substance adsorbed from an ideal multicomponent solution to its surface concentrations when adsorbed from the respective binary solutions. On the basis of Buchowski's equation it is possible to show that the equation obtained for ideal solutions applies also to regular solutions.