

ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ИЗОТЕРМЫ ЛЭНГМЮРА К АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

А. Н. Фрумкин

ДИСКУССИЯ ПО ДОКЛАДУ Р. ПАРСОНСА

Парсонс [1] подверг критике применение изотермы Лэнгмюра к адсорбции на поверхности растворов, как выведенной для локализованной адсорбции, считая целесообразным использование уравнения состояния типа уравнения Гельфанда, Фриша и Лебовица [2], выражающего двумерное давление адсорбированного слоя, состоящего из твердых сфер, в предположении нелокализованной адсорбции. Хотя аналогичные утверждения высказывались и ранее, по-видимому, они основаны на неправильном физическом представлении. Действительно:

а) понижение поверхностного натяжения является аналогом не двумерного давления сжатого газа, а осмотического давления концентрированного раствора. Чтобы это показать, следует отделить раствор от чистого растворителя полупроницаемой мембраной, пересекающей поверхность жидкости, шириной l и площадью s . Сила, которая должна быть приложена к мембране в сторону раствора, чтобы обеспечить равновесие, очевидно, равна $P_s + l(\sigma_A - \sigma)$, где P — осмотическое давление раствора, а $(\sigma_A - \sigma)$ — понижение поверхностного натяжения. С микроскопической точки зрения второй член следует рассматривать, как превышение осмотического давления адсорбированных молекул P_s над осмотическим давлением слоя раствора той же толщины при отсутствии адсорбции, помноженное на толщину поверхностного слоя δ ,

$$\sigma_A - \sigma = (P_s - P) \delta. \quad (1)$$

При этом предполагается, что вся адсорбция сосредоточена в мономолекулярном слое, так что осмотическое давление можно отнести к определенной концентрации адсорбированных молекул.

С изложенной точки зрения при выборе уравнения состояния следует исходить из теории концентрированных растворов, а не из теории адсорбции на твердых поверхностях. Вводятся величины

молярных концентраций растворителя и адсорбированного вещества x'_A и x'_B в поверхностном слое. Для этого гиббсовская поверхность раздела проводится так, чтобы она отсекала монослой от объема раствора. Тогда,

$$x'_A = \frac{(1-\theta)x'_{0A}}{(1-\theta)x'_{0A} + \theta x'_{0B}},$$

$$x'_B = \frac{\theta x'_{0B}}{(1-\theta)x'_{0A} + \theta x'_{0B}},$$

где θ — заполнение, x'_{0A} и x'_{0B} — предельные количества растворителя и растворенного вещества в монослое. В дальнейшем можно ограничиться простейшим случаем, когда $x'_{0A} = x'_{0B} = 1/s$; тогда $x'_A = 1 - \theta$, $x'_B = \theta$. Величина $s\delta$ выражает молекулярный объем растворенного вещества или растворителя v . Из термодинамики следует [3], что осмотическое давление идеального концентрированного раствора.

$$P = -\frac{RT}{v} \ln(1 - x_B),$$

где v — молекулярный объем растворителя, x_B — молярная концентрация растворенного вещества (уравнение ван-Лаара). Применяя это уравнение к поверхностному слою, можно получить

$$\sigma_A - \sigma = (P_s - P) \delta = -\frac{RT}{s} \ln \frac{1 - x'_B}{1 - x_B}. \quad (2)$$

При достаточно высокой адсорбируемости концентрацию компонента В в объеме можно считать малой, и тогда

$$\sigma_A - \sigma = -\frac{RT}{s} \ln(1 - x'_B). \quad (3)$$

Таким образом, получается уравнение состояния, соответствующее изотерме Лэнгмюра. На связь между уравнением осмотического давления ван-Лаара и изотермой адсорбции Лэнгмюра было давно указано [4], однако, по-видимому, в дальнейшем этот вопрос никем не обсуждался.

б) Батлером [5], Жуховицким [6], Бэлтоном и Эвансом [7] и, наконец, Гуггенгеймом [8] была дана статистическая теория поверхностного натяжения бинарных смесей в предположении мономолекулярности поверхностного слоя*. Ниже приводятся некоторые из полученных результатов. В простейшем случае, когда и в объеме и в поверхностном слое раствор можно считать идеальным и $x'_{0A} = x'_{0B} = \frac{1}{s}$, между поверхностным натяжением раствора σ и ком-

* Более строгая трактовка вопроса приведена у Оно и Кондо [9].

понентов σ_A и σ_B существует зависимость, которая может быть выражена, например, следующим образом [8]:

$$\exp\left(-\frac{\sigma s}{RT}\right) = x_A \exp\left(-\frac{\sigma_A s}{RT}\right) + x_B \exp\left(-\frac{\sigma_B s}{RT}\right) \quad (4)$$

(x_A и x_B — молярные концентрации в объеме раствора).

Из уравнения (4) следует

$$\Delta\sigma = \sigma_A - \sigma = \frac{RT}{s} \ln [1 + x_B (C-1)], \quad (5)$$

т. е. уравнение Шишковского [5, 6], где $C = \exp\left(\frac{(\sigma_A - \sigma_B) s}{RT}\right)$.

Из уравнения (5), пользуясь адсорбционной формулой Гиббса, которая в данном случае приобретает вид

$$d\sigma = -\frac{RT}{s} \left(\frac{x'_A}{x_A} dx_A + \frac{x'_B}{x_B} dx_B \right),$$

и учитывая, что $x'_A + x'_B = 1$, можно получить

$$x'_B = \frac{C x_B}{1 + x_B (C-1)}, \quad (6)$$

т. е. изотерму адсорбции Лэнгмюра [5, 6]. Из уравнений (5) и (6) следует, что

$$\Delta\sigma = -\frac{RT}{s} \ln \frac{1 - x'_B}{1 - x_B} \quad (7)$$

в соответствии с уравнением (2). Уравнение (7) было впервые выведено Батлером [5]. Из уравнений (5) и (6) можно получить также уравнение состояния

$$\Delta\sigma = -\frac{RT}{s} \ln \left(1 - \frac{C-1}{C} x'_B \right), \quad (8)$$

которое совпадает с уравнением (3) при $C \gg 1$. Если в уравнение (8) вместо поверхностной концентрации ввести гиббсовскую адсорбцию Γ_B растворенного вещества, вычисленную в предположении равенства нулю адсорбции растворителя, то уравнение состояния поверхностного слоя принимает обычную форму

$$\Delta\sigma = -\frac{RT}{s} \ln(1 - \Gamma_B/x_{OB}),$$

независимо от степени адсорбируемости.

Таким образом, обоснованность применения изотермы Лэнгмюра к адсорбции из растворов для случая идеальных систем и равенства площадей, приходящихся на молекулу растворителя и растворенного вещества, не вызывает сомнений. Этого и следовало ожидать, так как стехиометрия элементарного акта адсорбции из раствора в указанных предположениях та же, что и при локализованной

адсорбции газа на поверхности твердого тела. А именно при локализованной адсорбции в результате адсорбции в поверхностном слое исчезает одно свободное место и появляется «дырка» в виде занятого места. То же самое происходит при адсорбции на поверхности раствора, только роль свободного места в этом случае играет молекула растворителя.

Приведенные рассуждения, конечно, не могут служить достаточным теоретическим обоснованием для применения уравнения Лэнгмюра к реальным системам, для которых не выполнены сделанные здесь предположения. Допустимость этого может быть определена лишь опытным путем. Но, по-видимому, эти аргументы могут помочь при выборе правильного пути дальнейшего развития теории адсорбции на поверхности растворов.

Наконец, следует заметить, что для случая регулярных растворов Гуггенгейм [8] приходит в нулевом приближении к выражению, которое при выполнении условий малости x_B и $x'_B/x_B \gg 1$ может быть записано в виде

$$\Delta\sigma = -\frac{RT}{s} \ln(1 - x'_B) - \text{const } x'_B{}^2, \quad (9)$$

где const может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Уравнение (9) идентично с уравнением состояния, предложенным Фрумкиным [4], которое, по-видимому, осталось неизвестным Гуггенгейму.

Л и т е р а т у р а

1. Парсонс Р., Основные вопросы современной теоретической электрохимии, Изд-во «Мир», 1965, стр. 265.
2. Helfand E., Frish H. L., Lebowitz J. L., J. Chem. Phys., 34, 1037 (1937).
3. Guggenheim E., Modern Thermodynamics by the methods of Willard Gibbs, Methuen, London, 1933, стр. 96.
4. Фрумкин А. Н., Z. physikal. Chem., 116, 466 (1925).
5. Буллер J. A. Y., Proc. Roy Soc. (A) 135, 348 (1932).
6. Жуховицкий А. А., Acta physicochim. URSS, 19, 176 (1944); ЖФХ, 17, 313 (1943); 18, 214 (1944).
7. Belton J., Evans M., Trans. Faraday Soc., 41, 1 (1945).
8. Guggenheim E., Trans. Faraday Soc., 41, 150 (1945).
9. Оно С., Кондо С., Молекулярная теория поверхностного натяжения жидкостей, ИЛ, 1962.