

kryształy związku A_mB_n . Po osiągnięciu punktu eutektycznego, zakrzepły układ zawierać będzie mieszaninę kryształów A i A_mB_n . Przykładem takich układów mogą być mieszaniny: CaF_2 - $CaCl_2$, Na-K, $CuCl$ - KCl .

Znane są również układy dwuskładnikowe tworzące większą liczbę ekstremów na wykresach: temperatura w funkcji składu.

1.6. Adsorpcja

Powierzchnie międzyfazowe w porównaniu do wnętrz faz są obszarami o zwiększonej energii. Na granicy faz oprócz napięcia powierzchniowego występuje napięcie elektryczne o gradencie sięgającym nieraz milionów woltów na metr (są to jednak oddziaływania na odległość rzędu kilku średnic cząsteczek).

Zgodnie z zasadami termodynamiki, należy się spodziewać, że na powierzchni międzyfazowej uprzywilejowane są procesy prowadzące do obniżenia energii powierzchniowej.

Procesom takim często towarzyszy gromadzenie na powierzchni drugiej substancji. Zjawisko takie nazywamy adsorpcją (natomiast w przypadku absorpcji substancja absorbowana gromadzi się w całej objętości absorbentu).

Adsorpcja na powierzchni ciała stałego może być fizyczna lub chemiczna (zwana również chemisorpcją). Podczas adsorpcji fizycznej cząsteczki adsorbentu są wiązane na powierzchni ciała stałego uniwersalnymi siłami van der Waalsa. Natomiast podczas chemisorpcji cząsteczki są wiązane z podłożem siłami typu chemicznego.

Różnice między adsorpcją fizyczną i chemiczną podano w tabeli 1.1.

Model adsorpcji prowadzącej do powstania warstwy monomolekularnej podał w 1916 r. Langmuir. Przyjął on, że na powierzchni adsorbentu istnieje tylko określona liczba równocennych centrów aktywnych, zdolnych do zaadsorbowania na każdym tylko jednej cząsteczki adsorbentu. Zajęcie wszystkich centrów aktywnych przez cząsteczki adsorbentu odpowiada powstaniu monomolekularnej warstwy adsorbentu na adsorbencie. Langmuir założył

Tabela 1.1

Rodzaj adsorpcji	Fizyczna	Chemiczna
Ciepło adsorpcji	rzędu ciepła parowania (5÷100 kJ/mol)	rzędu ciepła reakcji (50 ÷ 500 kJ/mol)
Odwracalność procesu (możliwość desorpcji adsorbatu w postaci nie zmienionej)	odwracalny	często nieodwracalny
Wpływ temperatury	przebiega w temp. niższych od temp. wrzenia adsorbatu	może zachodzić w wyższej temperaturze
Stopień pokrycia powierzchni	wielowarstwowo	jednowarstwowo

też, że energia adsorpcji jest stała, niezależna od stopnia pokrycia powierzchni oraz że między zaadsorbowanymi cząsteczkami nie ma żadnych oddziaływań. Jeśli przez n oznaczymy liczbę moli substancji zaadsorbowanej, a przez n_0 liczbę moli, przy której następuje obsadzenie wszystkich centrów aktywnych, to stopień pokrycia powierzchni Θ można zdefiniować jako

$$\Theta = \frac{n}{n_0} . \quad (1.38)$$

Równowaga adsorpcyjna ma charakter dynamiczny, polegający na tym, że w jednostce czasu tyle samo cząsteczek adsorbatu opuszcza powierzchnię, ile jednocześnie zostaje zaadsorbowanych.

Szybkość adsorpcji jest proporcjonalna do ciśnienia adsorbowanego gazu i ułamka powierzchni nieobsadzonej $(1 - \Theta)$, a szybkość desorpcji jest proporcjonalna do ułamka powierzchni pokrytej adsorbatem (Θ) .

W stanie równowagi

$$r_{\text{ads}} = r_{\text{des}}; \quad (1.39)$$

ponieważ

$$r_{ads} = k(1 - \theta)p, \quad (1.40)$$

$$r_{des} = k'\theta, \quad (1.41)$$

to

$$k(1 - \theta)p = k'\theta. \quad (1.42)$$

Stąd otrzymujemy równanie izotermy Langmuira

$$\theta = \frac{K p}{1 + K p}, \quad (1.43)$$

gdzie $K = \frac{k}{k'}$ - współczynnik adsorpcji.

Jedną z najważniejszych, opracowanych później teorii adsorpcji jest teoria Brunauera, Emmetta i Tellera (1938 r.). Wyprowadzili oni dla procesu adsorpcji wielowarstwowej izotermę adsorpcji, zwaną w skrócie izotermą BET. Ma ona duże znaczenie, gdyż stanowi podstawę wyznaczania powierzchni adsorbentu.

Do opisu procesu adsorpcji z roztworu najczęściej używa się empirycznej izotermy Freundlicha, w postaci

$$y = k c^{1/n}, \quad (1.44)$$

gdzie: y - masa substancji zaadsorbowanej, przypadająca na 1 g adsorbentu,

c - stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze,

k, n - stałe empiryczne.

Dość dobrze natomiast poznany jest proces adsorpcji na powierzchni wody. Dokładny termodynamiczny opis tego zjawiska podał Gibbs, wyprowadzając w 1878 r. ścisłe matematyczne równanie adsorpcji powierzchniowej.

Warunkiem dynamicznej równowagi adsorpcyjnej jest równość zmian potencjału termodynamicznego i pracy nieobjętościowej

$$\Delta g = A_{no}. \quad (1.45)$$

Niech proces adsorpcji dotyczy takiej ilości składnika i , jaka zaadsorbuje się na jednostce powierzchni. Jeżeli jeden mol adsorbuje się na powierzchni o polu Ω , ilość ta wyniesie

1/Ω. Potencjał chemiczny jednego mola składnika i w roztworze jest określony wyrażeniem

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \quad (1.46)$$

gdzie: $RT \ln x_i$ - zmiana potencjału chemicznego w warunkach izotermiczno-izobarycznych, przy przejściu i-tego składnika ze stanu czystego, o potencjale chemicznym równym $\mu_i^0(p,T)$, do roztworu.

Zmiana potencjału chemicznego wyniesie więc

$$d\mu_i = RT \, d \ln x_i. \quad (1.47)$$

Zmiana potencjału termodynamicznego w rozważanym procesie wyniesie zatem

$$dg = \frac{1}{\Omega} RT \, d \ln x_i. \quad (1.48)$$

Jak wiadomo, napięcie powierzchniowe σ jest równe energii potrzebnej do zwiększenia powierzchni o jednostkę, czyli jest energią powierzchniową 1 m^2 powierzchni. Stąd praca nieobjętościowa A_{no} jest miarą zmiany napięcia powierzchniowego $d\sigma$ w wyniku adsorpcji. Znaki pracy A_{no} i zmiany $d\sigma$ są przeciwne, ponieważ praca wykonana podczas adsorpcji jest ujemna, a przyrost energii powierzchniowej - dodatni. Mamy więc

$$dA_{no} = -d\sigma. \quad (1.49)$$

Z warunku równowagi (równanie (1.45)), porównując zależności (1.48) i (1.49) otrzymujemy

$$\frac{1}{\Omega} RT \, d \ln x_i = -d\sigma, \quad (1.50)$$

a więc

$$\frac{d\sigma}{d \ln x_i} = \frac{-RT}{\Omega}. \quad (1.51)$$

Oznaczając

$$\frac{1}{\Omega} = \Gamma, \quad (1.52)$$

gdzie Γ - powierzchniowe stężenie składnika zaadsorbowanego w molach na jednostkę powierzchni, mamy

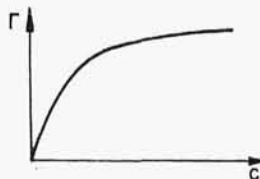
$$\Gamma = -\frac{x_i}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right)_{p,T} \quad (1.53)$$

Równanie (1.53) wyraża prawo adsorpcji Gibbsa (tzw. "regulę stężeń" Gibbsa). Określa ono nadwyżkę stężenia substancji na powierzchni. Równanie adsorpcji Gibbsa używane jest częściej w postaci

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (1.54)$$

Ułamek molowy możemy zastąpić stężeniem molowym, gdyż dla rozcieńczonego roztworu $c_i = K x_i$. W zależności tej $K = 1000 \rho / M$, gdzie: ρ - gęstość, a M - masa molowa rozpuszczalnika. W zasadzie nie jest istotne, w jakich jednostkach wyraża się stężenie.

Z równania (1.54) wynika, że związki obniżające napięcie powierzchniowe cieczy, a więc te, dla których zmiana napięcia powierzchniowego wywołana zmianą stężenia roztworu $d\sigma/dc < 0$, gromadzą się na powierzchni, gdyż w tych warunkach $\Gamma > 0$. Natomiast związki zwiększające napięcie powierzchniowe, dla których $d\sigma/dc > 0$, nie gromadzą się na powierzchni, co powoduje, że $\Gamma < 0$. Charakter zależności Γ od stężenia przedstawia rys.1.25.



Rys.1.25

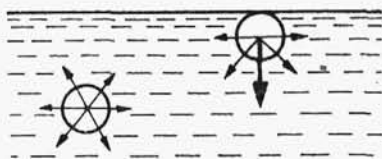
Substancje wybitnie zmniejszające napięcie powierzchniowe, już w minimalnych swych stężeniach, nazywamy powierzchniowo-czynnymi. Należą do nich kwasy organiczne o długim łańcuchu, np. kwas stearynowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. Związki te na powierzchni wody ustawiają się w ten sposób, że cząsteczka jest jak gdyby zakotwiczona w wodzie grupą kwasową, a długi łańcuch węglowodorowy wystaje nad powierzchnię (rys.1.26) i zapobiega rozpuszczaniu kwasu. Stężenie kwasów na powierzchni granicznej jest nieporównywalnie większe niż w głębi fazy ciekłej, wobec czego możemy powiedzieć, że związek ten zaadsorbował się praktycznie całkowicie na granicy faz ciecz-powietrze. Kwasy o

Mianowicie, hydrofilowa grupa - COONa jest zwrócona w kierunku wody, a hydrofobowy łańcuch alifatyczny w kierunku oleju.

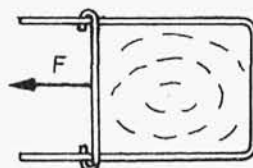
1.7. Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe jest zjawiskiem występującym na powierzchni granicznej pomiędzy dwiema fazami. Chcąc zanalizować to zjawisko, trzeba rozpatrzeć oddziaływania międzycząsteczkowe na granicy faz. Rozważamy przykładowo granicę faz dla układu ciecz-gaz.

Cząsteczka we wnętrzu fazy ciekłej znajduje się w polu potencjalnym, którego energia ma symetrię kulistą. Cząsteczka leżąca na granicy faz podlega oddziaływaniu niesymetrycznemu. Jeśli drugą fazą jest gaz, to siły wzajemnego oddziaływania cząsteczek w cieczy są dużo większe od sił na powierzchni. Na skutek tego, cząsteczki znajdujące się na granicy oddzielającej fazę ciekłą i gaz są niejako "wciągane" do wnętrza fazy skondensowanej (rys.1.27). Z tego wynika, że powiększenie swobodnej powierzchni cieczy, to znaczy przeniesienie na nią pewnej liczby cząsteczek z głębi fazy, wymaga wykonania pracy. Jeśli operacji tej dokonamy w stałej temperaturze i pod



Rys.1.27



Rys.1.28

stałym ciśnieniem, to praca ta będzie równa zmianie potencjału termodynamicznego układu. Jego pochodna po powierzchni, równa pracy potrzebnej do zwiększenia powierzchni cieczy o jednostkę, jest miarą właściwej energii powierzchniowej, zwanej zwyczajowo napięciem powierzchniowym

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{p,T} \quad [\text{J} \cdot \text{m}^{-2}]. \quad (1.55)$$