

УДК 541.48; 532.61; 54—145.2.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНО-СОЛЕВЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

А. И. Русанов и Э. А. Фактор

Дан обзор работ, посвященных исследованию поверхностных свойств водно-солевых систем. Рассмотрены способы расчетов термодинамических характеристик поверхностных слоев, основанные на использовании метода Гиббса и метода слоя конечной толщины. По экспериментальным данным произведены расчеты основных свойств поверхностных слоев для 35 бинарных водно-солевых систем. Результаты расчетов позволили обсудить влияние природы растворенной соли на свойства растворов и поверхностных слоев.

Библиография — 87 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1952
II. Поверхностные явления в водно-солевых системах	1952
III. Методы расчета термодинамических свойств поверхностных слоев водно-солевых бинарных систем	1957
IV. Влияние природы ионов растворенной соли на свойства поверхностного слоя	1963

I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал о поверхностном натяжении водно-солевых систем, однако его обработка далеко не полна. Расчеты обычно ограничивались нахождением адсорбции, хотя имеющийся термодинамический аппарат при наличии достаточно полных данных о поверхностном натяжении позволяет рассчитывать также состав и энтропийные характеристики поверхностного слоя. В свою очередь, эти характеристики дают возможность выявить влияние природы ионов на структуру и свойства поверхностных слоев.

Цель данной статьи — обобщение имеющегося литературного материала с единых позиций путем проведения термодинамических расчетов по строго разработанной схеме и сравнения однотипных характеристик различных водно-солевых систем.

Для расчетов были использованы наиболее надежные литературные данные о поверхностном натяжении растворов, содержащих одно- и многозарядные ионы. Всего рассмотрено 35 водно-солевых систем.

II. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

1. Экспериментальные исследования поверхностного натяжения

В работах¹⁻⁶ отмечалось близкое к линейному возрастание поверхностного натяжения раствора при увеличении концентрации соли. Квинке² сформулировал эмпирическое правило, в соответствии с которым поверхностное натяжение растворов различных хлоридов примерно оди-

наково при одной и той же объемной концентрации Cl^- -иона. Попытка распространить это правило на другие галогениды была менее успешна.

Уотмау⁴, исследовав растворы, содержащие несколько солей, предложил формулу для расчета поверхностного натяжения, основанную на предположении об аддитивности вклада каждой соли.

Более точные данные⁷⁻⁹ показали, что связь между поверхностным натяжением и составом раствора достаточно сложна. Оказалось, что полученные ранее эмпирические соотношения не являются общими и применимы лишь в области разбавленных растворов. Тем не менее, предположение о линейной зависимости поверхностного натяжения от состава солевого раствора было использовано в работе¹⁰, где путем экстраполяции оценивалось поверхностное натяжение переохлажденного расплава чистой соли. Это предположение, носящее лишь приближенный характер, использовано также при решении некоторых прикладных задач, которые не требуют высокой точности в расчетах поверхностного натяжения^{11, 12}.

Существенный вклад в развитие представлений о структуре поверхностного слоя сделал Лэнгмюр¹³. Предполагая, что поверхность солевого раствора покрыта пленкой воды и что ниже этой пленки концентрация соли постоянна, он рассчитывал толщину пленки τ по формуле

$$\tau = -1000 \Gamma_{1(2)} / c \quad (\text{II}, 1)$$

где $\Gamma_{1(2)}$ — адсорбция соли, а c — молярная концентрация раствора.

В работах^{9, 14, 15} были продолжены подобные расчеты для различных водно-солевых систем. Оказалось, что значения τ зависят от природы соли, но во всех рассмотренных случаях уменьшаются от 5—3 Å при малых концентрациях до 2 Å при больших концентрациях. Сопоставление величины τ с размерами молекулы воды позволило сделать важный вывод: при достаточно высокой концентрации раствора ионы растворенной соли входят в поверхностный монослой.

Адсорбция растворенного вещества изменяет разность потенциалов между раствором и средой, с которой он соприкасается. Зависимость этой разности от состава раствора исследовал Фрумкин^{16, 17}. Он обнаружил, что большинство солевых растворов на границе с воздухом дает небольшой скачок потенциала, причем внешняя часть двойного слоя заряжена отрицательно. Это указывает на то, что анионы располагаются, в среднем, ближе к воздуху, чем катионы. При одинаковой концентрации раствора величина отрицательного заряда возрастает в ряду анионов $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{CNS}^-$. Причина этого заключается в том, что менее гидратированные ионы легче (следовательно, и в большем количестве) переходят в поверхностный слой и, соответственно, сообщают поверхности больший заряд. Природа катиона растворенного электролита, по данным Фрумкина, незначительно сказывается на заряде поверхности.

Сопоставление адсорбций, рассчитанных по соотношению

$$RT\Gamma_{1(2)} \approx 0,5 (\sigma_0 - \sigma) \quad (\text{II}, 2)$$

(R — газовая постоянная, T — температура, σ и σ_0 — поверхностное натяжение чистой воды и солевого раствора соответственно), с результатами электрометрических измерений позволило сделать вывод, что чем больше адсорбция соли, тем сильнее заряжена поверхность раствора.

Используя эмпирические соотношения, Павлов¹⁸ рассчитывал поверхностное натяжение солевых растворов, причем во многих случаях наблюдалось удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными других авторов. Применив неправильные посылки при расчете адсорбции соли, он получил положительные значения $\Gamma_{1(2)}$.

Изучая поверхностные свойства водно-солевых систем, Ребиндер¹⁹ обратил внимание на поведение воды как поверхностно-активного вещества. При 90° он получил полную изотерму поверхностного натяжения в системе $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$. (Соль $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2$ плавится при 82,5° и выше этой температуры неограниченно растворима в воде). Изотерма поверхностного натяжения хорошо описывалась уравнением Шишковского

$$\sigma - \sigma_0 = b \ln(ac + 1) \quad (11,3)$$

где a и b — константы, c — концентрация воды, σ и σ_0 — поверхностное натяжение расплава соли и раствора соответственно.

Яшкичев²⁰ предложил качественную интерпретацию данных о поверхностном натяжении растворов солей, в соответствии с которой влияние растворенной соли на поверхностное натяжение связано с двумя факторами, действующими в разных направлениях. Первый из них — нарушение ионами взаимной упорядоченности молекул воды. В случае отрицательно гидратированных ионов это должно приводить к уменьшению поверхностного натяжения. Другим фактором является отрицательная адсорбция ионов, взаимодействие полей которых с молекулами воды поверхностного слоя должно приводить к усилению втягивания молекул в глубь раствора, что соответствует увеличению поверхностного натяжения. Такое объяснение, конечно, является весьма упрощенным и недостаточно информативным, поскольку сам факт отрицательной адсорбции соли принимается за исходный пункт рассуждения, не получая при этом достаточного обоснования.

В ряде работ^{21–25} по исследованию пен, пленок и капельного уноса из растворов электролитов показано, что прочность пены, содержащей электролиты, зависит от природы растворенной соли и увеличивается в случае присутствия сильно гидратированных ионов. Критическая толщина разрыва при самопроизвольном утончении пленок растворов электролитов зависит обратно пропорционально от концентрации и энергии гидратации ионов. В ряде случаев при капельном уносе наблюдалось разделение электролитов²⁵.

2. Эффект Джонса — Рэя

Длительную дискуссию вызвали работы Джонса и Рэя^{26–28}. Методом капиллярного поднятия они обнаружили минимум на изотерме поверхностного натяжения в 13 водно-солевых системах. Во всех случаях понижение поверхностного натяжения, достигавшее 0,02 дн/см, наблюдалось в области разбавленных растворов (до 0,002 N). Положительная адсорбция соли, соответствующая этому понижению, объяснялась преимущественным притяжением между ионами соли и молекулами воды на поверхности раствора (при более высоких концентрациях силы, удерживающие ионы в растворе возрастают быстрее и адсорбция становится отрицательной).

По Лэнгмюру²⁹, эффект Джонса — Рэя связан с экспериментальной методикой: на внутренней поверхности капилляра должна существовать пленка воды толщиной до сотен ангстрем, причем для растворов солей эта пленка тоньше, чем для чистой воды. Наличие такой пленки приводит к изменению эффективного радиуса капилляра, что сказывается на результатах измерений.

Точка зрения Лэнгмюра подверглась критике³⁰ и затем в работе³¹ эффект Джонса — Рэя был подтвержден методом отрыва кольца для системы $\text{KCl—H}_2\text{O}$. Доль³² также попытался теоретически получить уравнение изотермы с минимумом поверхностного натяжения. При выводе

полагалось, что на поверхности разбавленного раствора находится мономолекулярный слой воды, взаимодействие которого с ионами соли гораздо сильнее, чем межионное взаимодействие в растворе. Кроме того, для соответствия с экспериментальными данными постулировалось, что адсорбироваться могут лишь отрицательные ионы и лишь на определенных активных центрах (предполагалось, что на 10^5 молекул воды приходится один такой центр). Рассчитанные значения поверхностного натяжения близки к экспериментальным результатам, однако введенные Долем постулаты слишком произвольны, чтобы служить доказательством.

При обсуждении эффекта Джонса — Рэя Биккерман³³ рассматривал поверхностное натяжение как сумму трех слагаемых. Первое — работа выхода молекул воды на поверхность, по предположению не меняющаяся с концентрацией. Второе слагаемое связано с тем, что концентрация соли на поверхности меньше, чем в объеме раствора, так что при образовании поверхностного слоя концентрация раствора в объеме увеличивается. При расчетах этот процесс заменялся сжатием ионного газа и, с учетом лишь электростатического взаимодействия вычислялась соответствующая работа. Третье слагаемое учитывает работу разделения положительных и отрицательных ионов. Расчеты по этой схеме дали минимум поверхностного натяжения для разбавленных растворов KCl, но при этом для вычисления третьего слагаемого использовались данные Джонса и Рэя. Нужно также отметить, что сделанные допущения (например, предположение о независимости первого слагаемого от концентрации) значительно сужают концентрационную область возможного применения рассмотренных формул.

Тщательное исследование явлений, связанных с эффектом Джонса — Рэя, было выполнено Пассотом³⁴. Для измерения поверхностного натяжения он использовал модификацию метода максимального давления в пузырьке, позволяющую варьировать в широких пределах время формирования пузырька. При медленном формировании пузырька эффект был обнаружен для растворов NaCl и KCl. При увеличении скорости эффект не наблюдался. Пассот пришел к выводу, что на внутренних стенках капилляра существует пленка жидкости, причем при медленном образовании пузырька ее толщина зависит от концентрации раствора. Оценка толщины этой пленки дала результаты, совпадающие с данными Дэнгмюра.

Из последних работ, посвященных выяснению причин возникновения эффекта следует отметить исследование³⁵, где на основании рассмотрения термодинамических условий концентрационной буферности показано, что этот эффект невозможен. Таким образом, следует присоединиться к мнению авторов, считающих в настоящее время этот эффект не истинным, а связанным с методикой измерения поверхностного натяжения^{34, 36}.

3. Использование термодинамических представлений при анализе поверхностных явлений в водно-солевых системах

В термодинамике поверхностных явлений различают два основных метода: метод Гиббса и метод слоя конечной толщины. В методе Гиббса³⁷, основанном на понятии геометрической поверхности, используются избыточные величины. Напомним, что избыточная энтропия \bar{S} и избыточная масса i -того компонента \bar{m}_i определяются соотношениями

$$\bar{S} \equiv S - s_v^{(a)}V_a - s_v^{(B)}V_B \quad (\Pi, 4)$$

$$\bar{m}_i \equiv m_i - \rho_i^{(a)}V_a - \rho_i^{(B)}V_B \quad (\Pi, 5)$$

где S — энтропия системы; m_i — масса (или число молей) i -того компонента; $\rho_i^{(\alpha)}$ и $\rho_i^{(\beta)}$ — плотность i -того компонента в сосуществующих фазах α и β ; $s_v^{(\alpha)}$ и $s_v^{(\beta)}$ — объемные плотности энтропии в сосуществующих фазах, V_α и V_β — объемы частей системы, отделенных друг от друга разделяющей поверхностью. Объем всей системы $V = V_\alpha + V_\beta$. Значения избыточных величин зависят от выбора положения разделяющей поверхности. Поверхностная плотность избытка массы называется абсолютной адсорбцией

$$\Gamma_i \equiv \bar{m}_i/A \quad (II, 6)$$

(A — площадь поверхности разрыва), а комбинация величин

$$\Gamma_{i(j)} \equiv \Gamma_i - \Gamma_j \frac{\rho_j^{(\beta)} - \rho_j^{(\alpha)}}{\rho_j^{(\beta)} - \rho_j^{(\alpha)}} \quad (II, 7)$$

— относительной адсорбцией по Гиббсу. Последняя является инвариантом по отношению к перемещению разделяющей поверхности. Относительная адсорбция $\Gamma_{i(j)}$ численно равна абсолютной адсорбции Γ_i для разделяющей поверхности, отвечающей условию $\Gamma_j = 0$.

Гиббс получил адсорбционное уравнение

$$d\sigma = -\bar{s}_{(j)}dT - \sum_{i \neq j} \Gamma_{i(j)} d\mu_i \quad (II, 8)$$

где σ — поверхностное натяжение, μ_i — химический потенциал i -того компонента, величина $\bar{s}_{(j)}$ определяется соотношением

$$\bar{s}_{(j)} \equiv \frac{\bar{S}}{A} - \Gamma_j \frac{s_v^{(\beta)} - s_v^{(\alpha)}}{\rho_j^{(\beta)} - \rho_j^{(\alpha)}} \quad (II, 9)$$

В случае растворов электролитов в уравнении (II, 8) вместо химических потенциалов фигурируют электрохимические потенциалы.

Главное достоинство метода Гиббса — его математическая простота. Существенным же недостатком является то, что использование геометрических поверхностей исключает рассмотрение толщины поверхностного слоя, что составляет одну из главных проблем теории поверхностных явлений. При обсуждении этой проблемы большую роль сыграл метод слоя конечной толщины, заложенный в работах ³⁸⁻⁴⁰. Развитие этого метода и его современное изложение даны в монографии ⁴¹.

Смещение равновесия в двухфазной n -компонентной системе с плоской поверхностью описывается системой уравнений ⁴¹:

$$\begin{cases} ad\sigma = s_{\alpha\sigma} dT + v_{\alpha\sigma} dP - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)}) g_{ik}^{(\alpha)} dx_k^{(\alpha)} \\ ad\sigma = (s_{\alpha\beta} - s_{\alpha\sigma}) dT - (v_{\alpha\beta} - v_{\alpha\sigma}) dP - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i^{(\alpha)} - x_i^{(\beta)}) g_{ik}^{(\alpha)} dx_k^{(\alpha)}, \end{cases} \quad (II, 10)$$

где

$$\bar{s}_{\alpha\sigma} \equiv s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)}) \left(\frac{\partial s}{\partial x_i} \right)^{(\alpha)} \quad (II, 11)$$

$$v_{\alpha\sigma} \equiv v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\sigma)} - x_i^{(\alpha)}) \left(\frac{\partial v}{\partial x_i} \right)^{(\alpha)} \quad (II, 12)$$

$$s_{\alpha\beta} \equiv s^{(\beta)} - s^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(\beta)} - x_i^{(\alpha)}) \left(\frac{\partial s}{\partial x_i} \right)^{(\alpha)} \quad (II, 13)$$

$$v_{\alpha\beta} \equiv v^{(\beta)} - v^{(\alpha)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^\beta - x_i^{(\alpha)}) \left(\frac{\partial v}{\partial x_i} \right)^{(\alpha)} \quad (\text{II}, 14)$$

$$g_{ik} \equiv \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_k} \right)_{P, T}^{(\alpha)} \quad (\text{II}, 15)$$

где α — молярная поверхность, x_i — молярная доля i -того компонента, g — молярный термодинамический потенциал Гиббса, s и v — молярные величины энтропии и объема. Верхние индексы α и β относятся к сосуществующим объемным фазам, σ — к поверхностному слою.

По физическому смыслу величины $s_{\alpha\sigma}$ и $s_{\alpha\beta}$ представляют собой энтропийные, а величины $v_{\alpha\sigma}$ и $v_{\alpha\beta}$ — объемные эффекты переходов из фазы α в поверхностный слой или фазу β соответственно, т. е. эффекты, сопровождающие образование одного моля поверхностного слоя или фазы β из бесконечно большого количества фазы α . Величины $s_{\alpha\sigma}$ и $v_{\alpha\sigma}$ являются дифференциальными молярными эффектами адсорбции. В случае равновесия жидкость (α) — пар (β) величины $s_{\alpha\beta}$ и $v_{\alpha\beta}$ являются дифференциальными молярными эффектами испарения.

III. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ВОДНО-СОЛЕВЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

1. Расчет относительных адсорбций

Уравнение изотермы адсорбции Гиббса для системы сильный 1-1-электролит — вода (КА—Н₂O) имеет вид

$$-d\sigma = \Gamma_K + d\bar{\mu}_{K^+} + \Gamma_A - d\bar{\mu}_{A^-} + \Gamma_{H^+} + d\bar{\mu}_{H^+} + \Gamma_{OH^-} + d\bar{\mu}_{OH^-} + \Gamma_{H_2O} + d\bar{\mu}_{H_2O} \quad (\text{III}, 1)$$

где σ — поверхностное натяжение, Γ и $\bar{\mu}$ — абсолютная адсорбция и электрохимический потенциал соответствующего иона; Γ_{H_2O} и $\bar{\mu}_{H_2O}$ — абсолютная адсорбция и химический потенциал недиссоциированной воды. Помимо учета условий фазового равновесия, уравнение (III, 1) должно рассматриваться совместно с условием равновесия реакции диссоциации воды

$$\mu_{H_2O} = \bar{\mu}_{H^+} + \bar{\mu}_{OH^-} \quad (\text{III}, 2)$$

и условием электронейтральности

$$\Gamma_{H^+} + \Gamma_{K^+} = \Gamma_{OH^-} + \Gamma_{A^-} \quad (\text{III}, 3)$$

Согласно термодинамике, для данной смеси число компонентов строго определено, но их выбор произволен. Для удобства в дальнейшем выберем в качестве компонентов нейтральные вещества НА и КА (практически отсутствующие в объеме раствора) и введем для них по аналогии с (III, 2) условия

$$\mu_{KA} = \bar{\mu}_{K^+} + \bar{\mu}_{A^-}; \quad \mu_{HA} = \bar{\mu}_{H^+} + \bar{\mu}_{A^-} \quad (\text{III}, 4)$$

Тогда из (III, 1) — (III, 4) получим:

$$-d\sigma = (\Gamma_A - \Gamma_{K^+}) d\bar{\mu}_{HA} + \Gamma_{K^+} d\bar{\mu}_{KA} + (\Gamma_{OH^-} + \Gamma_{H_2O}) d\bar{\mu}_{H_2O} \quad (\text{III}, 5)$$

а после учета условий фазового равновесия и исключения величины $d\bar{\mu}_{KA}$.

$$-d\sigma = \Gamma_{A-(K^+)} d\bar{\mu}_{HA} + (\Gamma_{OH-(K^+)} + \Gamma_{H_2O(K^+)}) d\bar{\mu}_{H_2O} \quad (\text{III}, 6)$$

где дополнительный индекс (K^+) указывает на переход к относительным адсорбциям (по отношению к катиону K^+).

Коэффициент при $d\mu_{\text{НА}}$ в уравнениях (III, 5) и (III, 6) отражает неэквивалентность адсорбции катиона и аниона растворенного электролита. Если соединение НА летуче, то величина этого коэффициента, в принципе, может быть определена по зависимости поверхностного натяжения от давления пара НА. В условиях, когда неэквивалентностью адсорбции ионов электролита можно пренебречь, первое слагаемое в правой части (III, 5) и (III, 6) исчезает, а коэффициент при $d\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ становится равным общей адсорбции воды в молекулярной и диссоциированной форме. В этом случае уравнения адсорбции (III, 5) и (III, 6) формально приобретают тот же вид, что и для систем неэлектролитов:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{III}, 7)$$

$$-d\sigma = \Gamma_{2(1)} d\mu_{(2)} \quad (\text{III}, 8)$$

где $\Gamma_1 \equiv \Gamma_{\text{КА}} = \Gamma_{\text{K}^+}$ и $\Gamma_2 \equiv \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma_{\text{ОН}^-}$. Заметим, что аналогичные соотношения получаются и в случае раствора слабого электролита (тогда Γ_1 — суммарная адсорбция электролита как в молекулярной, так и в диссоциированной форме).

Очевидно, выражения (III, 7) и (III, 8) справедливы не только для 1-1-электролит — вода, но и для электролитов любого типа.

Относительную адсорбцию воды $\Gamma_{2(1)}$, согласно (III, 8), можно считать по формуле

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln a_2} \right)_T \quad (\text{III}, 9)$$

где a_2 — активность воды. Если соль нелетуча, а пар близок по состоянию к идеальному газу, то для расчета $\Gamma_{2(1)}$ можно использовать изотермические данные о давлении P насыщенного пара над раствором:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{P}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dP} \right)_T \quad (\text{III}, 10)$$

Относительную же адсорбцию соли $\Gamma_{1(2)}$, легко найти из соотношения (II, 8):

$$\Gamma_{1(2)} = -x_1^{(a)} \Gamma_{2(1)} / (1 - x_1^{(a)}) \quad (\text{III}, 11)$$

где $x_1^{(a)}$ — молярная доля соли в растворе. В формуле (III, 10) пар считается идеальным, а в (III, 11) пренебрегается плотностью пара, так что оба соотношения справедливы лишь вдали от критической точки.

2. Расчет состава поверхностного слоя

Связь между адсорбцией и составом поверхностного слоя. Если ось z (рис. 1) направлена перпендикулярно поверхности от фазы α к фазе β , то в поверхностном слое толщиной $\tau \equiv z_\beta - z_\alpha$ для величины $m_1^{(\sigma)}/A$ (заштрихованная площадь на рис. 1) справедливо выражение

$$m_1^{(\sigma)}/A = {}^{(\sigma)}x_1^{(a)}/A = \Gamma_1 + \rho_1^{(a)}\tau - (\rho_1^{(a)} - \rho_1^{(\beta)})(z_\beta - z_s) \quad (\text{III}, 12)$$

Аналогично

$$m_2^{(\sigma)}/A = m^{(\sigma)}(1 - x_1^{(a)})/A = \Gamma_2 + \rho_2^{(a)}\tau - (\rho_2^{(a)} - \rho_2^{(\beta)})(z_\beta - z_s) \quad (\text{III}, 13)$$

где $m^{(\sigma)} = m_1^{(\sigma)} + m_2^{(\sigma)}$; $x_1^{(\sigma)} = m_1^{(\sigma)}/m^{(\sigma)}$; $m_i^{(\sigma)}$ — число молей i -того компонента в поверхностном слое; z_s — координата разделяющей поверхности. Отметим, что соотношения (III, 12) и (III, 13) справедливы для любого положения разделяющей поверхности, не обязательно внутри поверхностного слоя.

Переходя теперь к относительной адсорбции

$$\Gamma_{2(1)} \equiv \Gamma_2 - \Gamma_1 (\rho_2^{(\alpha)} - \rho_2^{(\beta)}) / (\rho_1^{(\alpha)} - \rho_1^{(\beta)}) \quad (\text{III}, 14)$$

и учитывая, что $A/m^{(\sigma)} = v^{(\sigma)}/\tau$, из (III, 12) и (III, 13) получим искомое соотношение

$$x_1^{(\sigma)} = \frac{x_1^{(\alpha)} - x_1^{(\beta)}\kappa}{1 - \kappa} (1 - v^{(\sigma)}\Gamma_{2(1)}/\tau) - \frac{v^{(\sigma)}(x_1^{(\alpha)} - x_1^{(\beta)})}{v^{(\beta)}(1 - \kappa)} \quad (\text{III}, 15)$$

где $\kappa \equiv \rho^{(\beta)}/\rho^{(\alpha)} = v^{(\alpha)}/v^{(\beta)}$; $\rho = \rho_1 + \rho_2$; v — молярный объем. Как видно из выражения (III, 15), для перехода от относительной адсорбции к молярной доле в поверхностном слое необходимо задать толщину и молярный объем поверхностного слоя — два параметра, однозначно характеризующие расположение поверхностного слоя в системе.

Для случая равновесия раствор — пар при пренебрежении плотностью пара $\kappa \rightarrow 0$ выражение (III, 15) принимает простую форму^{42, 43}:

$$x_1^{(\sigma)} = x_1^{(\alpha)} (1 - v^{(\sigma)}\Gamma_{2(1)}/\tau), \quad (\text{III}, 16)$$

что совпадает также с формулой для случая адсорбции из бинарного жидкого раствора на границе с твердым телом⁴⁴.

Использование термодинамических уравнений для расчета состава поверхностного слоя. При расчете $x_1^{(\sigma)}$ по формуле (III, 16) предварительно необходимо найти относительную адсорбцию по Гиббсу. Однако величину $x_1^{(\sigma)}$ можно рассчитать и при использовании термодинамики поверхностных слоев, например, по изобарической зависимости поверхностного натяжения от температуры.

Закрепив давление в системе (II, 10) и исключив одну из производных, например, $(dx_{n-1}/dT)_P^{(\alpha)}$, получим уравнение, характеризующее изобарическую зависимость поверхностного натяжения от температуры. Для двухкомпонентной системы в этом случае имеем:

$$a\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_P = -s_{\alpha\sigma} + \frac{x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)}}{x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}} s_{\alpha\beta} \quad (\text{III}, 17)$$

Практически уравнение (III, 17) справедливо и при наличии в бинарной системе постороннего газа (например, воздуха⁴⁵). Для случая нелетучей соли ($x_1^{(\beta)} = 0$) из (III, 17) получаем

$$x_1^{(\sigma)} = x_1^{(\alpha)} - \frac{(d\sigma/dT)_P \cdot v^{(\sigma)}/\tau + s_{\alpha\sigma}}{s_{\alpha\beta}} x_1^{(\alpha)} \quad (\text{III}, 18)$$

где $v^{(\sigma)} = a\tau$. Соотношение (III, 18) позволяет рассчитывать состав поверхностного слоя бинарного раствора по изобарической зависимости поверхностного натяжения от температуры. Значения дифференциальных молярных энтропийных эффектов, фигурирующих в (III, 18), определяются следующим образом⁴¹: $s_{\alpha\sigma} = -(d\sigma/dT)_{x_1}^{(\alpha)} v^{(\sigma)}/\tau$; $s_{\alpha\beta} = RB/T$. Константа B вычисляется по температурной зависимости давления на-

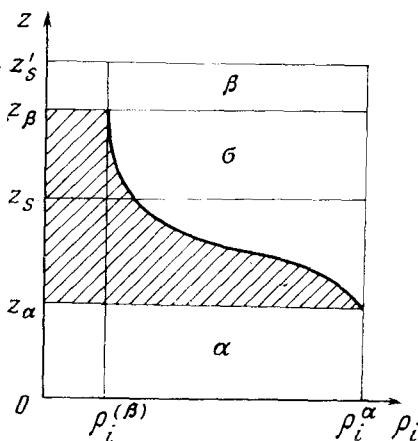


Рис. 1. Профиль плотности i -того компонента в поверхностном слое

сыщенного пара $\ln P = A - B/T$. Для определения $(d\sigma/dT)_P$ по зависимости σ и P от состава находятся изобары поверхностного натяжения, которые затем дифференцируются.

Состав поверхностного слоя заданной толщины можно рассчитать также по изотермическим данным о зависимости поверхностного натяжения от состава раствора. Для двухкомпонентной системы из (II, 10) следует уравнение изотермы поверхностного натяжения⁴⁶

$$ad\sigma = \left[(x_1^{(\beta)} - x_1^{(\alpha)}) \frac{v_{a\sigma}}{v_{a\beta}} - (x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)}) \right] g_{11}^{(\alpha)} dx_1^{(\alpha)} \quad (\text{III}, 19)$$

В случае равновесия жидкость (α) — пар (β) вдали от критической точки можно принять, что

$$|v_{a\beta}| \gg |v_{a\sigma}| \quad (\text{III}, 20)$$

и пренебречь первым членом в квадратных скобках. Тогда из (III, 19) получаем:

$$x_1^{(\sigma)} = x_1^{(\alpha)} \frac{(d\sigma/dx_1^{(\alpha)})_T v^{(\sigma)}}{g_{11}^{(\alpha)} \cdot \tau} \quad (\text{III}, 21)$$

Величина $g_{11}^{(\alpha)}$ вычисляется по формуле $g_{11}^{(\alpha)} = \frac{RT}{1 - x_1^{(\alpha)}} \frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1^{(\alpha)}}$, где

a_1 — активность первого компонента. Величина молярного объема определяется в первом приближении, в предположении, что соль не входит в состав поверхностного слоя. Затем, по рассчитанным значениям $x_1^{(\sigma)}$, полагая одинаковую зависимость молярного объема в поверхностном слое и в растворе от состава, делают второе приближение, уточняющее величину $v^{(\sigma)}$ и т. д.

Как следует из формул (III, 16), (III, 18) и (III, 21), расчет состава поверхностного слоя требует задания толщины поверхностного слоя τ . На выбор этой величины термодинамика накладывает определенные ограничения.

3. Оценка минимальной возможной толщины поверхностного слоя

В термодинамике поверхностных явлений показано^{44, 47}, что условия устойчивости накладывают ограничения на толщину поверхностного слоя. Используя эти условия, можно найти минимальную возможную толщину поверхностного слоя для каждого состава смеси и для каждой температуры. В случае бинарных систем в качестве такого условия можно использовать требование симбатности изменения состава раствора и его поверхностного слоя: $(dx_1^{(\sigma)}/dx_1^{(\alpha)}) \geq 0$. Применяя это неравенство к выражению (III, 15) и предполагая аддитивность молярных объемов, получаем

$$\tau \geq \Gamma_{2(1)} [v^{(\alpha)} - x_1^{(\alpha)}(v_1 - v_2)] + x_1^{(\sigma)} d\Gamma_{2(1)}/dx_1^{(\alpha)} \quad (\text{III}, 22)$$

С другой стороны, из очевидного неравенства $0 \leq x_1^{(\sigma)} \leq 1$ следует условие

$$\tau \geq \Gamma_{2(1)} v_2 \quad (\text{III}, 23)$$

где v_1 и v_2 — молярные объемы компонентов, $v^{(\alpha)} \equiv v_2 + (v_1 - v_2)x_1^{(\alpha)}$ — аддитивный молярный объем фазы α . Аналогичные соотношения (только записанные для эквимолекулярной поверхности) были получены для адсорбционных пленок на твердом теле⁴⁴.

Использование других условий устойчивости при рассмотрении поверхностных слоев конечной толщины также приводит к неравенствам типа (III, 22) и (III, 23). При этом минимальная возможная толщина находится непосредственно из данных о составе поверхностного слоя^{44, 46}.

4. Расчет избыточной энтропии

Наряду с данными об относительной адсорбции и составе поверхностного слоя значительный интерес представляют энтропийные характеристики поверхностных слоев, в особенности при обсуждении структуры поверхностного слоя. Расчеты этих характеристик для бинарных жидких растворов приведены впервые в работах^{43, 45}.

В соответствии с определением (II, 4), значение избыточной энтропии зависит от положения разделяющей поверхности. Введенная же по аналогии с относительной адсорбцией величина $\bar{s}(j)$ является инвариантом по отношению к перемещению разделяющей поверхности и, в соответствии с (II, 9), равна избытку энтропии для поверхности, отвечающей условию $\Gamma j = 0$.

Для получения соотношения, позволяющего рассчитать избыточную энтропию, воспользуемся уравнением, связывающим молярные энтропии раствора $s^{(a)}$ и поверхностного слоя конечной толщины $s^{(o)}$ с производной поверхностного натяжения по температуре. Для равновесия жидкость—пар в двухкомпонентной системе при пренебрежении плотностью паровой фазы это уравнение имеет вид⁴¹

$$s^{(o)} = s^{(a)} - \frac{A}{m^{(a)}} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{x_1^{(a)}} + \left(\frac{\partial s}{\partial x_1} \right)^{(a)} (x_1^{(o)} - x_1^{(a)}) \quad (\text{III}, 24)$$

Согласно общему правилу⁴¹, аналогичное соотношение должно быть справедливо и для избыточных величин. При переходе к избыточным величинам $m^{(a)}/A$ заменяется на сумму абсолютных адсорбций $\Gamma_1 + \Gamma_2$, а $x_1^{(o)}$ — на $\Gamma_1/(\Gamma_1 + \Gamma_2)$. Соответственно $s^{(o)} \equiv S^{(o)}/m^{(a)}$ — энтропия поверхностного слоя заменяется на $\bar{s}/(\Gamma_1 + \Gamma_2)$, где \bar{s} — избыточная энтропия на единицу поверхности. Учитывая это, получаем:

$$\bar{s} = s^{(a)} (\Gamma_1 + \Gamma_2) - (d\sigma/dT)_{x_1^{(a)}} + (\partial s/\partial x_1^{(a)}) [\Gamma_1 - x_1^{(a)} (\Gamma_1 + \Gamma_2)] \quad (\text{III}, 25)$$

Переходя к относительным адсорбциям, из (III, 25) имеем:

$$\bar{s}_{(1)} = - (d\sigma/dT)_{x_1^{(a)}} + [s^{(a)} - (\partial s/\partial x_1^{(a)}) x_1^{(a)}] \Gamma_{2(1)} \quad (\text{III}, 26)$$

$$\bar{s}_{(2)} = - (d\sigma/dT)_{x_1^{(a)}} + [s^{(a)} + (\partial s/\partial x_1^{(a)}) (1 - x_1^{(a)})] \Gamma_{1(2)} \quad (\text{III}, 27)$$

отсюда

$$\bar{s}_{(2)} = \bar{s}_1 + \bar{s}^{(a)} (\Gamma_{1(2)} - \Gamma_{2(1)}) \quad (\text{III}, 28)$$

При практическом использовании соотношений (III, 26) и (III, 27) для расчета избыточных энтропий по экспериментальным значениям $(d\sigma/dT)_{x_1^{(a)}}$ сначала вычисляется молярная энтропия раствора по формуле

$$s^{(a)} = s_1 x_1^{(a)} + s_2 (1 - x_1^{(a)}) + (\Delta h - \Delta g)/T \quad (\text{III}, 29)$$

где Δh — молярная теплота смешения, определяемая на основании калориметрических данных, Δg — молярная величина смешения для термодинамического потенциала Гиббса.

5. Расчет молярной энтропии поверхностного слоя

Вычисление молярной энтропии поверхностного слоя по данным об избыточной энтропии.

При расчете энтропии поверхностного слоя, как и при расчете состава, можно либо воспользоваться избыточными величинами Гиббса, либо непосредственно соотношениями, относящимися к поверхностному слою.

Для получения соотношения, связывающего избыточную и молярную энтропию поверхностного слоя, обратимся вновь к рис. 1 и, заменив профиль плотности на профиль энтропии, запишем вытекающее из него очевидное выражение:

$$\bar{s} = S^{(\sigma)}/A - s_v^{(\alpha)}\tau + (s_v^{(\alpha)} - s_v^{(\beta)})(z_\beta - z_\sigma) \quad (\text{III}, 30)$$

Рассматривая (III, 30) совместно с (III, 12), переходя к молярным величинам

$$\left(S^{(\sigma)} = s^{(\sigma)}m^{(\sigma)}, s_v^{(\alpha)} = \frac{s^{(\alpha)}}{v^{(\alpha)}}, s_v^{(\beta)} = \frac{s^{(\beta)}}{v^{(\beta)}}, \rho_1^{(\alpha)} = \frac{x_1^{(\alpha)}}{v^{(\alpha)}}, \rho_2^{(\alpha)} = \frac{x_1^{(\beta)}}{v^{(\beta)}} \right) \quad \text{с учетом (II, 9) получаем}$$

$$s^{(\sigma)} = \frac{v^{(\sigma)}}{\tau} s_{(1)} + \frac{\kappa (x_1^{(\alpha)} s^{(\beta)} - x_1^{(\beta)} s^{(\alpha)}) v^{(\sigma)}/v^{(\alpha)} + (s^{(\alpha)} - s^{(\beta)}\kappa) x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\alpha)} - x_1^{(\beta)}\kappa} \quad (\text{III}, 31)$$

где $x_1^{(\sigma)}$ определяется выражением (III, 15). Величина κ имеет тот же смысл, что и в (III, 15). Таким образом, соотношение (III, 31), рассматриваемое совместно с уравнением (III, 15), позволяет рассчитывать молярную энтропию поверхностного слоя по его избыточной энтропии. Подчеркнем еще раз, что при этом необходимо задать толщину и молярный объем поверхностного слоя — два параметра, определяющие однозначно положение поверхностного слоя в гетерогенной системе.

При переходе к системе раствор (α)—пар (β) и пренебрежении плотностью пара из (III, 15) и (III, 31) следует соотношение

$$s^{(\sigma)} = s^{(\alpha)} + (\bar{s}_{(1)} - \Gamma_{2(1)} s^{(\alpha)}) v^{(\sigma)}/\tau \quad (\text{III}, 32)$$

пригодное для расчета молярной энтропии поверхностного слоя из избыточных величин.

Расчет молярной энтропии поверхностного слоя по данным об энтропиях сосуществующих фаз. Молярная энтропия поверхностного слоя $s^{(\sigma)}$ может быть рассчитана непосредственно по термодинамическим уравнениям для слоя конечной толщины. Расчетную формулу можно получить, исходя из определения молярного дифференциального энтропийного эффекта адсорбции (II, 11). Для двухкомпонентной системы имеем

$$s_{\alpha\sigma} = s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)} - (\partial s/\partial x_1)^{(\alpha)} (x_1^{(\sigma)} - x_1^{(\alpha)}) \quad (\text{III}, 33)$$

Отсюда с учетом вышеприведенного выражения для $s_{\alpha\sigma}$ получаем уравнение (III, 24), вполне удобное для вычисления $s^{(\sigma)}$ по энтропии раствора $s^{(\alpha)}$ и политерме поверхностного натяжения.

Возможен также расчет энтропии поверхностного слоя по другой формуле, получаемой вычитанием (II, 11) из (II, 13)

$$s^{(\sigma)} = s^{(\beta)} - s_{\alpha\beta} + s_{\alpha\sigma} - (\partial s/\partial x_1)^{(\alpha)} (x_1^{(\beta)} - x_1^{(\sigma)}) \quad (\text{III}, 34)$$

Учитывая, что соль нелетуча $x_1^{(\beta)} = 0$ окончательно получаем⁴⁵

$$s^{(\sigma)} = s^{(\beta)} - RB/T - (d\sigma/dT)_{x_1} v^{(\sigma)}/\tau + (\partial s/\partial x_1)^{(\alpha)} x_1^{(\sigma)} \quad (\text{III}, 35)$$

Молярная энтропия пара $s^{(\beta)}$ вычисляется по формуле

$$s^{(\beta)} = s_0^\beta - R \ln P \quad (\text{III}, 36)$$

где $s_0^{(\beta)}$ — энтропия моля водяного пара при 1 атм, а P — давление водяного пара (в атмосферах) над раствором.

Сопоставляя (III, 24), (III, 32) и (III, 35), следует отметить, что выражение (III, 24) удобнее для практического применения и при расчетах дает наименьшую ошибку^{43, 48}. Но использование (III, 24), как и (III, 32) для расчета энтропии поверхностных слоев требует наличия калориметрических данных, которые позволяют рассчитать $s^{(\alpha)}$, а затем и энтропию поверхностного слоя. При применении (III, 34) необходимы к тому же данные об адсорбциях. Формула же (III, 36), использование которой связано с расчетом энтропии фазы β и энтропийного эффекта $s_{\alpha\beta}$, в приближенной форме (без учета последнего слагаемого) может применяться и в отсутствие калориметрических данных.

IV. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИОНОВ РАСТВОРЕННОЙ СОЛИ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

В этой главе мы обсудим результаты расчетов по вышеприведенным формулам для бинарных водно-солевых систем, изученных и описанных в литературе к настоящему времени. В зависимости от полноты и качества экспериментальных данных, расчеты проводились при одной или нескольких температурах. Вычисление термодинамических характеристик поверхностных слоев различных водно-солевых систем при одной и той же температуре позволяет сравнить исследуемые системы и выявить влияние катионов и анионов растворенной соли на структуру и свойства поверхностного слоя. Для этой цели была выбрана температура 25°. Большинство приводимых в литературе данных о поверхностном натяжении относится к интервалу 10—30°, что позволяет проводить интерполяцию к 25°. Кроме того, теплоты смешения^{49—51}, а также данные о коэффициентах активности⁵² наиболее часто приводятся для 25°. Расчеты при других температурах также важны для выяснения темпера-

Раствор соли	Работы, содержащие данные о поверхностном натяжении	Работы, содержащие данные о коэффициентах активности	Раствор соли	Работы, содержащие данные о поверхностном натяжении	Работы, содержащие данные о коэффициентах активности
LiCl	9, 10, 55—57	58, 59	NaNO ₃	3, 7, 60, 70, 75	52
NaCl	7, 14, 28, 60, 61	58, 59	KNO ₃	3, 62, 70, 72, 75	52
KCl	9, 61, 62	52, 58, 59	CsNO ₃	26	52
RbCl	48, 63, 86	52, 64	NH ₄ NO ₃	3, 7, 19, 65, 75	52, 76
CsCl	48, 86	52	AgNO ₃	9, 19, 77	52
NH ₄ Cl	55, 58	58, 59	Ba(NO ₃) ₂	7, 65	52
MgCl ₂	68, 70	52	Zn(NO ₃) ₂	66, 68	52
CaCl ₂	15, 56, 65—67	52	Na ₂ SO ₄	7, 65, 70, 75, 78	52
SrCl ₂	59, 68, 69	52	K ₂ SO ₄	7, 27, 62, 70	52
BaCl ₂	27, 59	52	(NH ₄) ₂ SO ₄	3, 65, 75	52
MnCl ₂	65, 68	52	CuSO ₄	69, 70, 75	52
LiBr	3, 10, 56	52	MgSO ₄	68, 72, 75, 79	52
NaBr	45, 65	58	ZnSO ₄	59, 72, 75	52
KBr	3, 7, 10, 71, 72	52	Al ₂ (SO ₄) ₃	65, 80	52
LiI	3, 10	52	K ₃ [Fe(CN) ₆]	58, 65	52
NaI	10, 36, 61	58, 59	Na ₂ CO ₃	3, 8, 75, 81	52
KI	61, 62	58, 59	K ₂ CO ₃	19, 70, 75	52
LiNO ₃	3, 73, 74	52			

турной зависимости рассматриваемых свойств поверхностных слоев.

Сводка использованных литературных источников дана в таблице. Во второй графе приводятся ссылки на работы по определению поверхностного натяжения, в третьей — источники данных о коэффициентах активности или давлении насыщенного пара. Значения молярных энтропий чистых компонентов были взяты из ^{53, 54}.

1. Зависимость относительной адсорбции от энергии гидратации ионов растворенной соли

При расчете относительных адсорбций в водно-солевых системах нужно учесть, что концентрация гидроксильных и водородных ионов намного меньше концентрации ионов растворенной соли. Тогда, исходя из электронейтральности поверхностного слоя (III, 3), можно предположить, что условие эквивалентной адсорбции катиона и аниона соли в данном случае является достаточно хорошим приближением. Поэтому для вычисления относительных адсорбций применялись формулы (III, 9—III, 11).

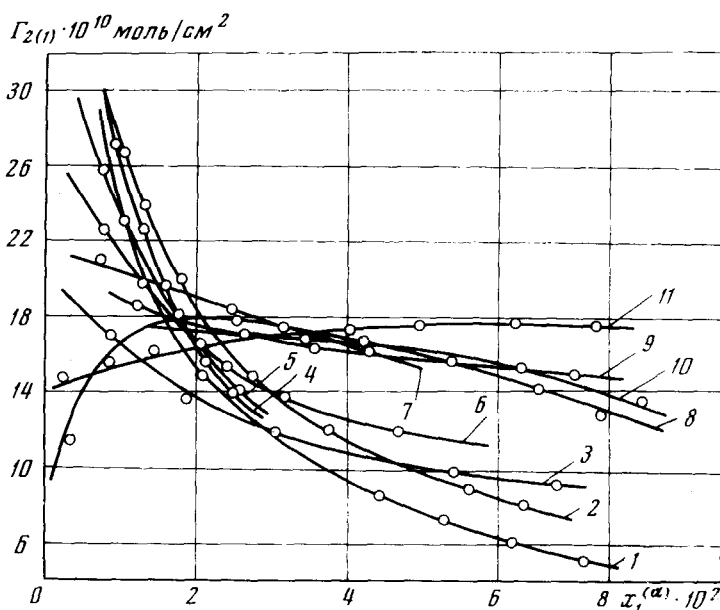


Рис. 2. Относительные адсорбции воды при 25° в системах $\text{MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ (1), $\text{CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ (2), $\text{LiCl—H}_2\text{O}$ (3), $\text{BaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ (4), $\text{SrCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ (5), $\text{MnCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ (6), $\text{CsCl—H}_2\text{O}$ (7), $\text{RbCl—H}_2\text{O}$ (8), $\text{KCl—H}_2\text{O}$ (9), $\text{NaCl—H}_2\text{O}$ (10), $\text{NH}_4\text{Cl—H}_2\text{O}$ (11).

Результаты расчетов адсорбции приведены на рис. 2—15. Полученные данные показывают, что во всех рассматриваемых системах относительная адсорбция воды $\Gamma_{2(1)}$ положительна. В системах $\text{KCl—H}_2\text{O}$, $\text{RbCl—H}_2\text{O}$, $\text{CsCl—H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Zn(NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ на изотермах адсорбции имеется экстремум (для раствора KCl он заметен лишь при 40° ⁶¹). Относительная адсорбция соли $\Gamma_{1(2)}$ отрицательна и в большинстве случаев возрастает по абсолютной величине с концентрацией.

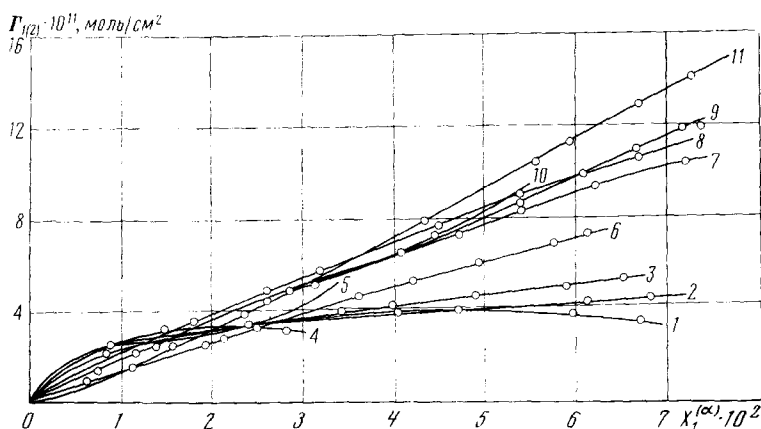


Рис. 3. Относительные адсорбции соли при 25° в системах $\text{MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ (1), $\text{LiCl—H}_2\text{O}$ (2), $\text{CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ (3), $\text{BaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ (4), $\text{SrCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ (5), $\text{MnCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ (6), $\text{RbCl—H}_2\text{O}$ (7), $\text{NaCl—H}_2\text{O}$ (8), $\text{KCl—H}_2\text{O}$ (9), $\text{CsCl—H}_2\text{O}$ (10), $\text{NH}_4\text{Cl—H}_2\text{O}$ (11).

Для интерпретации адсорбционных данных необходимо рассмотреть связь между величиной относительной адсорбции и природой адсорбируемых ионов. Обычно при сопоставлении изотерм адсорбции для раз-

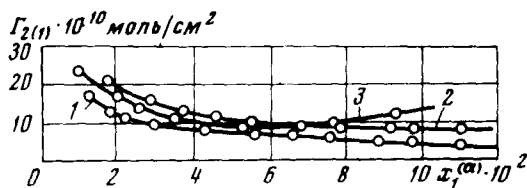


Рис. 4. Относительные адсорбции воды при 25° в системах $\text{LiBr—H}_2\text{O}$ (1), $\text{NaBr—H}_2\text{O}$ (2), $\text{KBr—H}_2\text{O}$ (3).

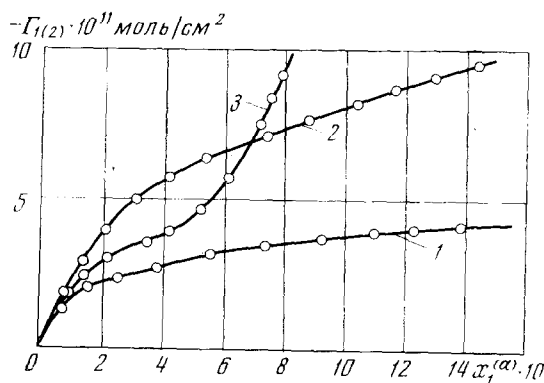


Рис. 5. Относительные адсорбции соли при 25° в системах $\text{LiBr—H}_2\text{O}$ (1), $\text{NaBr—H}_2\text{O}$ (2), $\text{KBr—H}_2\text{O}$ (3).

личных солей обращаются к приводимым в литературе данным об энергиях гидратации ионов^{82, 83}. Действительно, способность иона переходить из объема раствора в поверхностный слой определяется во многом

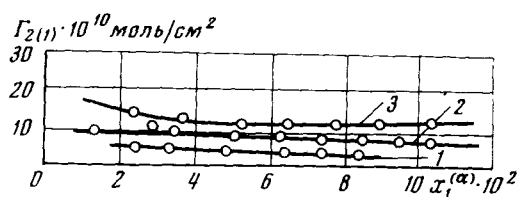


Рис. 6. Относительные адсорбции воды при 25° в системах $\text{LiI}-\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{NaI}-\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{KI}-\text{H}_2\text{O}$ (3).

прочностью связи иона с молекулами растворителя, т. е. его гидратацией. Однако следует отметить, что данные об энергии гидратации отдельных ионов относятся, как правило, к бесконечно разбавленным рас-

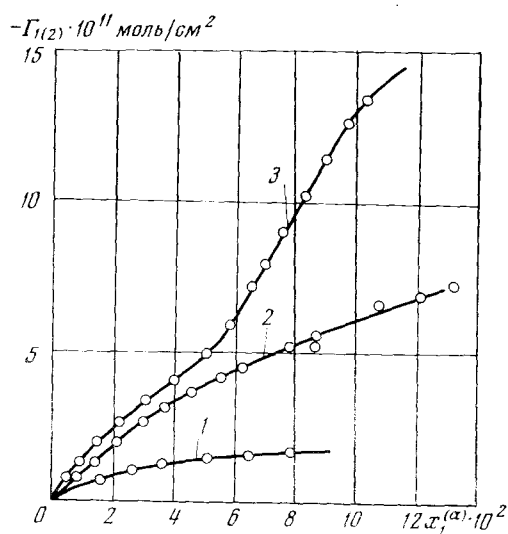


Рис. 7. Относительные адсорбции соли при 25° в системах $\text{LiI}-\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{NaI}-\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{KI}-\text{H}_2\text{O}$ (3).

творам^{49, 84}. Поэтому при обсуждении адсорбции в широком интервале концентраций следует учитывать изменение энергии гидратации с концентрацией. Для этого можно воспользоваться качественной теорией

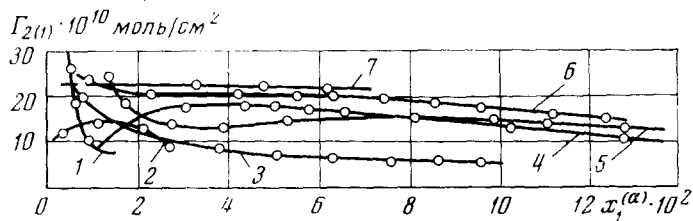
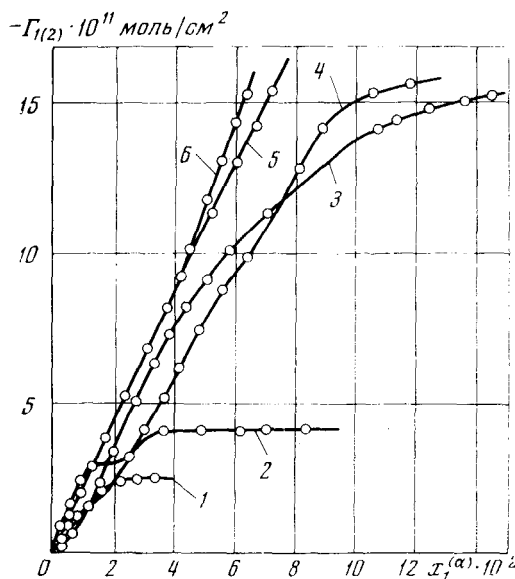


Рис. 8. Относительные адсорбции воды при 25° в системах $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{LiNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{AgNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (6), $\text{KNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (7).

Мищенко⁴⁹, классифицирующей растворы электролитов по виду изотерм интегральных теплот растворения. Использование такого подхода показывает, что при увеличении концентрации раствора наиболее существенно гидратация меняется (ослабевает) в случае веществ с непрерывно

Рис. 9. Относительные адсорбции соли при 25° в системах $\text{LiNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (1), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ (2), $\text{NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (3), $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (4), $\text{AgNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (5), $\text{KNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (6).



убывающей экзотермичностью растворения. Из рассматриваемых систем к этой группе относятся растворы LiCl , LiBr , LiI , LiNO_3 , MgCl_2 , MgSO_4 , CaCl_2 , BaCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 .

Аналогичный вывод об изменении гидратации с концентрацией можно сделать, сопоставляя величины $d\bar{f}/dc$ (\bar{f} — средний коэффициент

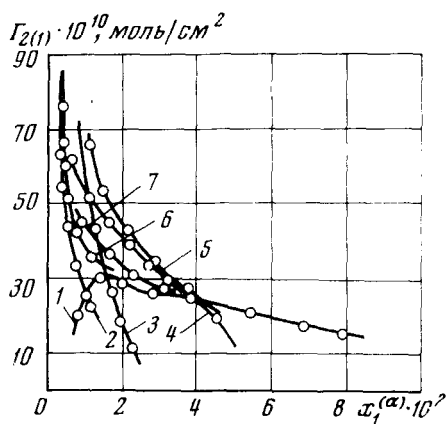


Рис. 10

Рис. 10. Относительные адсорбции воды при 25° в системах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (1), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ (2), $\text{CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (3), $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (4), $\text{ZnSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (5), $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (6), $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (7).

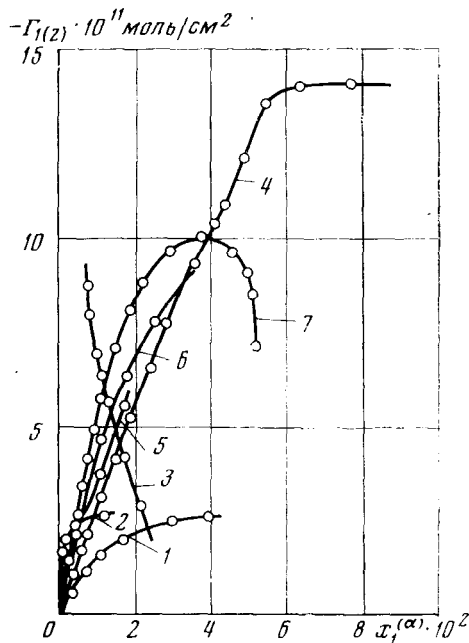


Рис. 11

Рис. 11. Относительные адсорбции соли при 25° в системах $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{O}$ (1), $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (2), $\text{CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (3), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (4), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ (5), $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (6), $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (7).

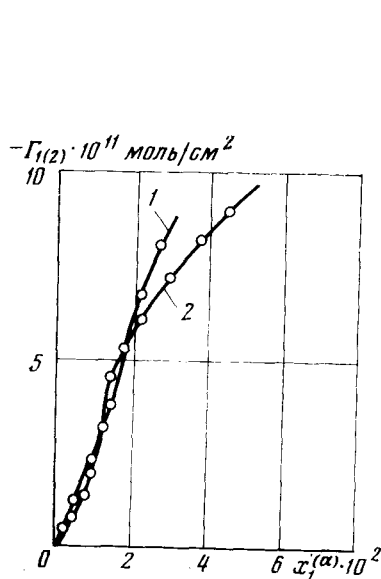


Рис. 12

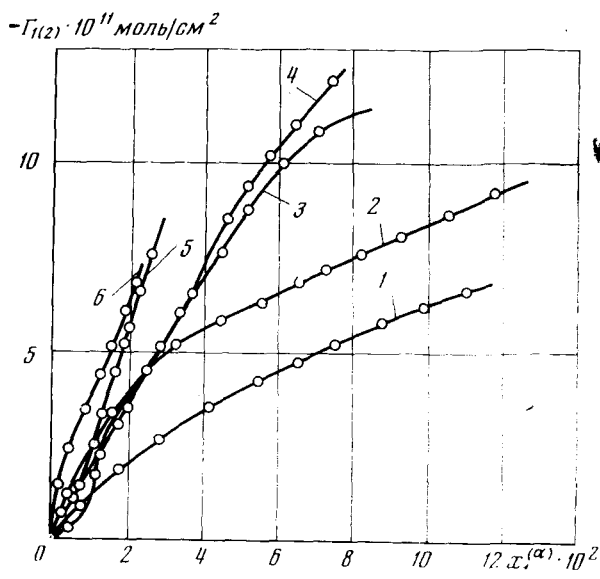


Рис. 13.

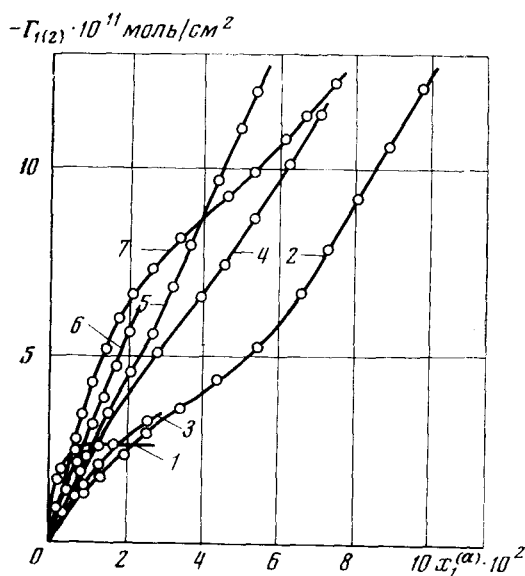


Рис. 14

Рис. 12. Относительные адсорбции соли из водных растворов карбонатов, 25°. $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (2)

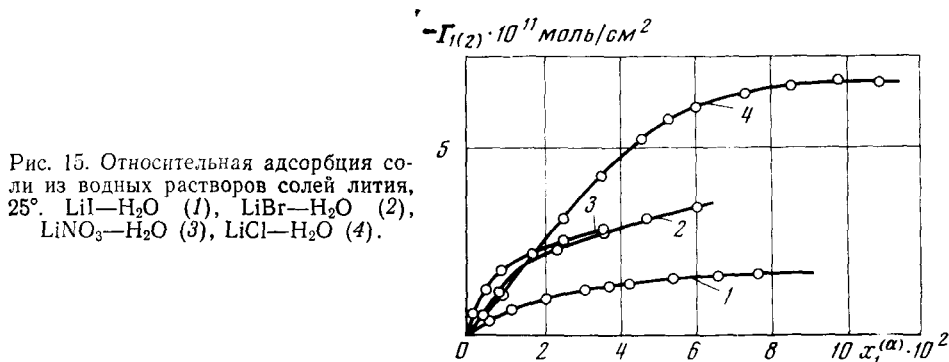
Рис. 13. Относительные адсорбции соли из водных растворов солей натрия, 25°. $\text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{NaBr} - \text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (6)

Рис. 14. Относительная адсорбция соли из водных растворов солей калия, 25°. $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{KI} - \text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{KBr} - \text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{H}_2\text{O}$ (6), $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (7).

активности, c — концентрация). Положительные значения df/dc указывают на частичное обезвоживание ионов (дегидратацию). Сравнение величин этих производных для растворов хлоридов щелочных металлов показывает, что с ростом концентрации дегидратация ионов наиболее существенна в случае раствора LiCl ²⁰.

Для примера рассмотрим подробно ряд растворов хлоридов щелочных металлов. В бесконечно разбавленных растворах энергии гидратации $-\Delta H_0$ катионов соответственно равны Li^+ 127, Na^+ 101, K^+ 81,

Rb⁺ 75, Cs⁺ 67, NH₄⁺ 78 ккал/г-ион⁴⁹. Но, как следует из вышеприведенного рассмотрения, с ростом концентрации у наиболее сильно гидратированного в бесконечно разбавленном растворе иона Li⁺ заметнее, чем



у других катионов ослабевает связь с молекулами воды (энергетическая и координационная дегидратация), что облегчает переход этих ионов из объема раствора в поверхностный слой. Таким образом, в достаточно концентрированных растворах адсорбция может стать больше (меньше по абсолютной величине), чем адсорбция из растворов других хлоридов.

Изложенные соображения справедливы также для растворов LiBr, LiI, LiNO₃, MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂, BaCl₂, Zn(NO₃)₂, ZnSO₄ и в значительном интервале концентраций соответствуют полученным результатам. Как видно из рис. 3, при концентрации $x_1^{(α)} = 0,03$ и выше абсолютная величина адсорбции из растворов LiCl, MgCl₂, CaCl₂ существенно меньше, чем из растворов других хлоридов. Аналогично для бромидов щелочных металлов (рис. 5), начиная с $x_1^{(α)} = 0,01$, адсорбция из раствора LiBr максимальна (абсолютная величина минимальна) по сравнению с растворами NaBr и KBr. Сделанные выводы подтверждаются также при рассмотрении изотерм адсорбций из растворов иодидов (рис. 7), нитратов (рис. 9), сульфатов (рис. 11).

В области же сильно разбавленных растворов следует ожидать, что взаимное расположение изотерм будет соответствовать величинам энергий гидратации для бесконечно разбавленных растворов. Но, как видно из рисунков, при малых концентрациях соли изотермы адсорбций практически сливаются. В этой связи были проведены дополнительные расчеты для растворов хлоридов различных металлов. При $x_1^{(α)} = 0,004$ адсорбция соли для 25° составляет $-0,4 \cdot 10^{-11}$, $-0,6 \cdot 10^{-11}$, $-0,8 \cdot 10^{-11}$, $-0,9 \cdot 10^{-11}$ моль/см² в системах RbCl—H₂O, NH₄Cl—H₂O, LiCl—H₂O и BaCl₂—H₂O соответственно. Таким образом, в этой области концентраций адсорбция уменьшается по мере роста энергии гидратации катиона. В рассматриваемом ряду она минимальна для иона Ba²⁺ наиболее энергично гидратированного в бесконечно разбавленном растворе⁴⁹ ($-\Delta H_0 = 320$ ккал/г-ион).

Для растворов нитратов были проведены расчеты адсорбций при 25° для $x_1^{(α)} = 0,002$. Полученные результаты ($-0,3 \cdot 10^{-11}$, $-0,6 \cdot 10^{-11}$ и $-0,9 \cdot 10^{-11}$ моль/см² для систем CsNO₃—H₂O, LiNO₃—H₂O и Zn(NO₃)₂—H₂O соответственно) также согласуются с энергиями гидратации катионов в бесконечно разбавленном растворе⁴⁹ ($-\Delta H_0$: Cs⁺ 67, Li⁺ 127, Zn²⁺ 496 ккал/г-ион).

В других случаях (когда у сравниваемых солей нет сильного различия в концентрационной зависимости энергии гидратации) взаимное

положение изотерм адсорбции соли во всем интервале концентраций соответствует величинам энергий гидратации в бесконечно разбавленном растворе. Рассмотрим, например, адсорбции соли из растворов галогенидов лития, натрия и калия (рис. 13—15). Растворы LiCl , LiBr , LiI , в соответствии с классификацией Мищенко, по виду изотерм интегральных теплот растворения относятся к одному и тому же типу. Растворы галогенидов натрия относятся к другому, а растворы галогенидов калия — к третьему типам. Это значит, что в каждом из трех случаев энергия гидратации анионов меняется (возрастает или убывает) примерно одинаково. При этом изотермы адсорбции должны располагаться в соответствии с величинами энергий гидратации анионов в бесконечно разбавленном растворе. Для рассматриваемых анионов — ΔH_0 равно⁴⁹: Cl^- 84, Br^- 76, I^- 67 ккал/г-ион. Из рисунков видно, что во всех трех случаях абсолютная величина адсорбции убывает по ряду Cl^- , Br^- , I^- .

Как уже указывалось, при наличии политермических данных о поверхностном натяжении и коэффициентах активности расчеты адсорбции проводились при нескольких температурах. Сопоставление данных для 25 и 40° указывает на незначительное (в большинстве случаев в пределах погрешности расчета) изменение относительной адсорбции с температурой^{43, 61}. Лишь в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ переход от 25 к 40° сопровождается существенным возрастанием величины $\Gamma_{1(2)}$ ⁵⁵. Это, по-видимому, объясняется тем, что энергия гидратации иона $(\text{NH}_4)^+$ уменьшается с ростом температуры быстрее, чем энергии гидратации ионов металлов.

Известно, что в случае поверхностно-инактивных нелетучих веществ с возрастанием их адсорбции по абсолютной величине увеличивается поверхностное натяжение раствора (что является прямым следствием

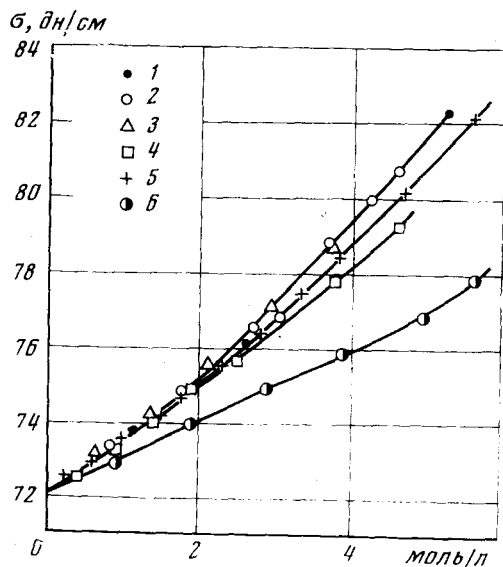


Рис. 16. Поверхностное натяжение растворов хлоридов щелочных металлов и хлорида аммония по данным^{48, 55, 61}, 25°. $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{RbCl}-\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ (6).

адсорбционного уравнения Гиббса). Но важно отметить, что величина поверхностного натяжения раствора зависит также от структурных изменений, происходящих в растворе под действием ионов растворенной соли (этот факт находит отражение в уравнении Гиббса через коэффициенты активности). С одной стороны, нарушение структуры воды под

действием ионов облегчает переход молекул воды в поверхностный слой и, следовательно, способствует уменьшению поверхностного натяжения.

С другой стороны, действие полей ионов, концентрация которых в растворе может значительно превышать их концентрацию в поверхностном слое, способствует переходу молекул в глубь раствора, вызывая увеличение поверхностного натяжения²⁰. Наличие противоположных тенденций позволяет объяснить довольно близкие значения поверхностного натяжения растворов солей, составленных из сильно различающихся ионов. Сравним, например, растворы LiCl и KCl. Присутствие ионов лития структурирует раствор⁸⁵ и затрудняет переход молекул воды в поверхностный слой, т. е. соответствует увеличению поверхностного натяжения по сравнению как с чистой водой, так и с раствором KCl (известно, что ионы K^+ разрыхляют структуру воды⁸⁵). Но, как видно из рис. 3, адсорбция KCl по абсолютной величине больше, чем адсорбция LiCl. Следовательно, с этой точки зрения присутствие в растворе KCl должно вызывать большее увеличение поверхностного натяжения. В результате, изотермы поверхностного натяжения этих двух растворов довольно близки (рис. 16).

2. Минимальная возможная толщина и состав поверхностного слоя в водно-солевых системах

Для расчета состава поверхностного слоя по формулам (III, 16), (III, 18) и (III, 21), так же как и для расчета молярной энтропии поверхностного слоя, необходимо задать значение τ , превышающее минимальную возможную толщину. Таким образом, при выборе расчетной толщины необходимо оценить ее минимальное возможное значение.

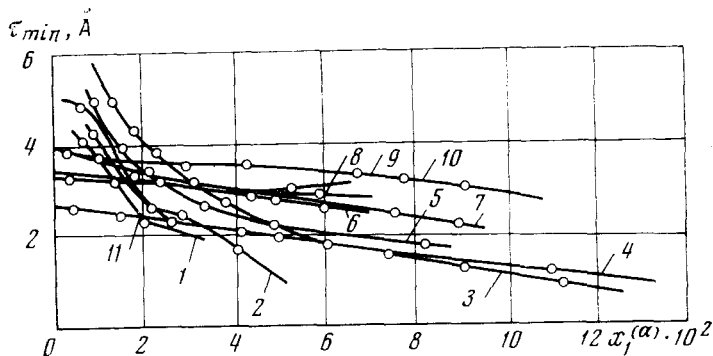


Рис. 17. Концентрационная зависимость минимальной возможной толщины поверхностного слоя водных растворов хлоридов при 25°: SrCl₂—H₂O (1), MgCl₂—H₂O (2), CaCl₂—H₂O (3), LiCl—H₂O (4), MnCl₂—H₂O (5), RbCl—H₂O (6), NaCl—H₂O (7), KCl—H₂O (8), CsCl—H₂O (9), NH₄Cl—H₂O (10), BaCl₂—H₂O (11).

Оценка производилась на основании неравенств (III, 22), (III, 23). Большее из двух значений τ_{min} , полученных по этим неравенствам для каждого состава, приведено на рис. 17—20. Как следует из рисунков, в большинстве случаев значение минимальной возможной толщины уменьшается при увеличении концентрации раствора. Из рисунков видно также, что, за исключением растворов сульфатов и карбонатов, даже в области небольших концентраций соли τ_{min} не превышает 5 Å.

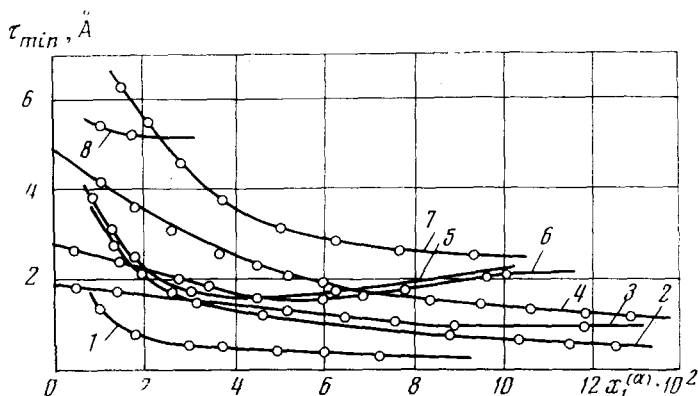


Рис. 18. Концентрационная зависимость минимальной возможной толщины поверхностного слоя водных растворов галогенидов и карбонатов щелочных металлов при 25°. $\text{LiI}-\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{NaI}-\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{NaBr}-\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{KBr}-\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{KI}-\text{H}_2\text{O}$ (6), $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (7), $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (8).

Заметно также более резкое убывание минимальной возможной толщины с ростом концентрации соли в случае растворов сульфатов.

Неравенство (III, 23) может быть использовано также для оценки максимального возможного значения толщины прослойки чистой воды

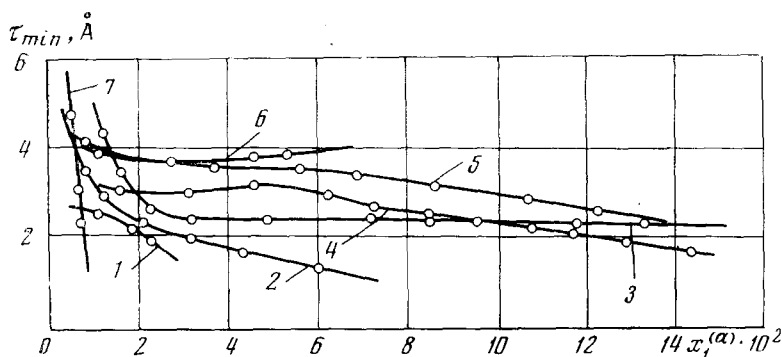
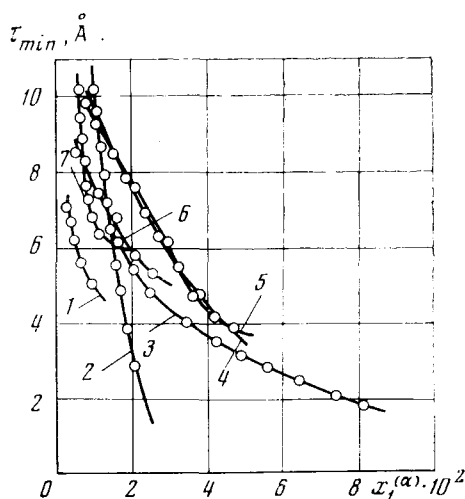


Рис. 19. Концентрационная зависимость минимальной возможной толщины поверхностного слоя водных растворов нитратов при 25°. $\text{LiNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{AgNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{KNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (6), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ (7).

на поверхности раствора, если бы такая прослойка могла существовать. Оценка этой величины представляет интерес. (Аналогичный метод уже использовался в применении к системе $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$)¹⁶. Существует и другая возможность оценки толщины водного слоя на поверхности солевого раствора. Для этого нужно решить уравнения (III, 18) и (III, 21) относительно τ , полагая $x_1^{(a)}=0$. Предположение об отсутствии соли в поверхностном слое означает переход от реального поверхностного слоя к модели, в соответствии с которой пар и солевой раствор разделены пленкой воды толщины τ .

На рис. 21 приведены значения толщины водной пленки, вычисленные разными способами для растворов LiCl и NaCl . Полученные данные показывают, что толщина прослойки воды убывает при увеличении концентрации раствора, и что на поверхности концентрированных рас-

Рис. 20. Концентрационная зависимость минимальной возможной толщины поверхностного слоя водных растворов сульфатов при 25°. $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (1), $\text{CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (2), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (3), $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (4), $\text{ZnSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (5), $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (6), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ (7).



творов воды недостаточно для образования монослоя. Это означает, что в рассматриваемых системах ионы соли входят в монослой на границе раствор — пар. Сделанный вывод находится в соответствии с ранее полученными данными^{8, 9, 13, 16, 45}.

После оценки минимальной возможной толщины производился расчет состава поверхностного слоя. В случае растворов карбонатов и сульфатов расчеты велись для слоя толщиной 10 Å. В остальных случаях —

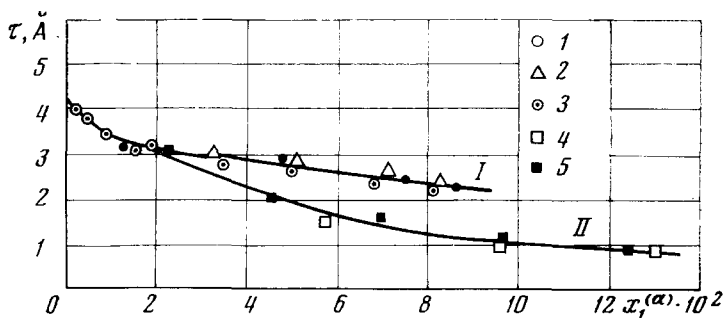


Рис. 21. Толщина водного слоя на поверхности растворов NaCl (I) и LiCl (II) при 25°. 1 — по формуле (III, 17), 2 — по неравенству (III, 22), 3 — по данным¹⁴, 4 — по формуле (III, 17), 5 — по неравенству (III, 22).

для 5 Å. Эти величины допустимы с чисто термодинамической точки зрения, так как заведомо превышают минимальную возможную толщину. Выбор одинаковой толщины (5 или 10 Å, например) при рассмотрении поверхностных слоев ряда солевых растворов позволяет, проводя сравнение, выявить некоторые закономерности, указывающие на связь между природой ионов растворенной соли и свойствами поверхностного слоя.

В случае растворов хлоридов щелочных металлов и раствора хлорида аммония расчет состава производился параллельно тремя способами по уравнениям (III, 16), (III, 18) и (III, 21), причем отмечено хорошее совпадение результатов^{43, 55, 61}. Поэтому в остальных системах состав рассчитывался только по (III, 16). Результаты расчетов представлены на рис. 22—27, из которых видно, что во всех случаях поверхностный

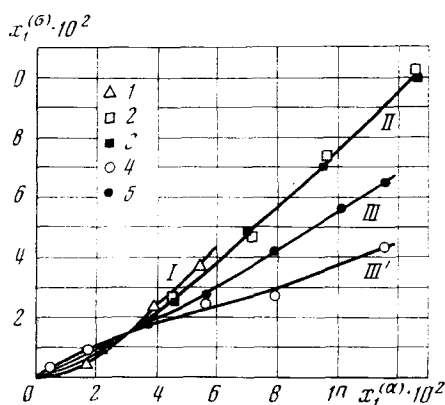


Рис. 22

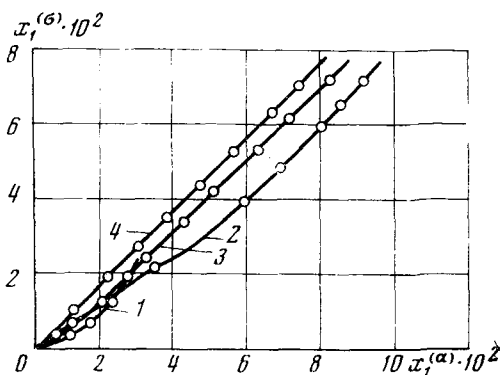


Рис. 23

Рис. 22. Состав поверхностного слоя водных растворов хлоридов кальция (I), лития (II) и аммония (III и III') $\tau=5$ Å. 1, 2, 4 — данные для 25°; 3, 5 — данные для 40°.

Рис. 23. Состав поверхностного слоя водных растворов солей лития при 25°. $\tau=5$ Å. $\text{LiNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (I), $\text{LiCl—H}_2\text{O}$ (2), $\text{LiBr—H}_2\text{O}$ (3), $\text{LiI—H}_2\text{O}$ (4)

слой обеднен солью по сравнению с раствором, что соответствует отрицательным значениям относительной адсорбции соли. Замеченное соответствие является естественным и обязательным, так как рассматриваемые величины непосредственно связаны соотношением (III, 16).

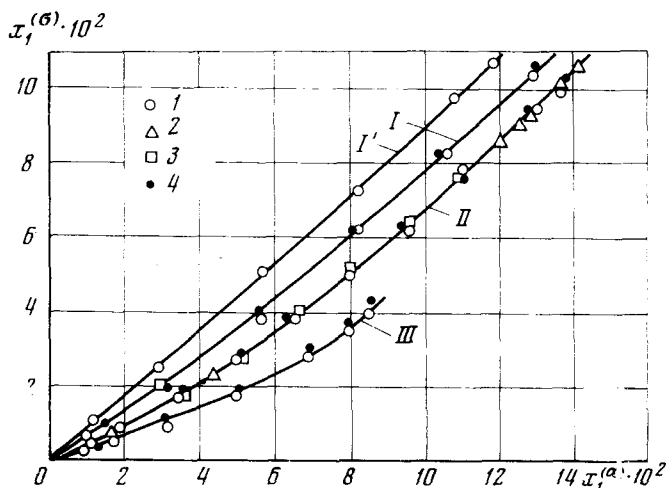


Рис. 24. Состав поверхностного слоя водных растворов галогенидов натрия. $\text{NaI—H}_2\text{O}$ (I и I'), $\text{NaBr—H}_2\text{O}$ (II), $\text{NaCl—H}_2\text{O}$ (III). Кривые I, II и III относятся к поверхностному слою толщиной 5 Å. Кривая I' — 10 Å. 1, 2, 3 — данные для 25°. 4 — данные для 40°.

Рассмотрим изотермы состава поверхностного слоя растворов галогенидов лития (рис. 23). Во всем интервале концентраций при одинаковом составе раствора содержание соли в поверхностном слое убывает в ряду $\text{NaI} > \text{NaBr} > \text{NaCl}$. Аналогичная картина наблюдается при сравнении составов поверхностных слоев растворов галогенидов натрия

(рис. 24) и калия⁵⁵. Таким образом, из полученных данных об адсорбции и составе поверхностного слоя следует, что иодиды легче проникают в поверхностный слой, чем бромиды и хлориды (а бромиды, в свою очередь, легче, чем хлориды). Увеличение содержания галогенидов лития, натрия и калия в поверхностном слое по ряду Cl^- , Br^- , I^- , как уже ука-

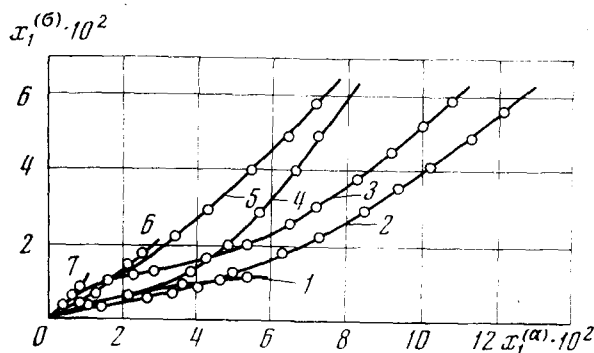


Рис. 25

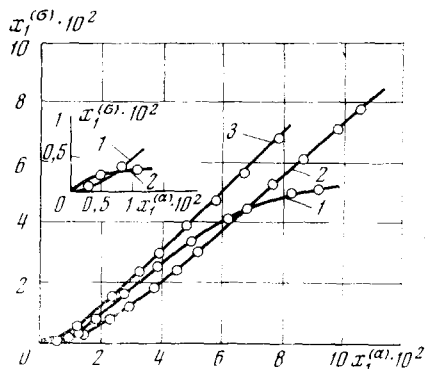


Рис. 26

Рис. 25. Состав поверхностного слоя водных растворов нитратов при 25°. $\tau=5$ Å. $\text{KNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (1), $\text{AgNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (2), $\text{NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (3), $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (4), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ (5), $\text{LiNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (6), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ (7).

Рис. 26. Состав поверхностного слоя водных растворов бромидов щелочных металлов при 25°. $\tau=5$ Å. $\text{KBr—H}_2\text{O}$ (1), $\text{NaBr—H}_2\text{O}$ (2), $\text{LiBr—H}_2\text{O}$ (3).

зывалось, соответствует величинам энергий гидратации рассматриваемых ионов.

На рис. 22 приведены изотермы состава поверхностного слоя хлоридов лития, кальция и аммония. Как показано на рисунке, в области малых концентраций ($x_1^{(a)} < 0,03$) количество соли в поверхностном слое

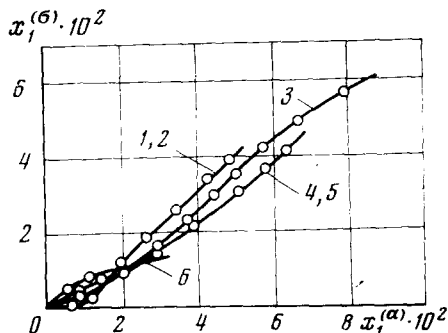


Рис. 27. Состав поверхностного слоя водных растворов сульфатов и карбонатов при 25°. $\tau=10$ Å. $\text{CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (1), $\text{ZnSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (2), $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (3), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (4), $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (5), $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (6).

убывает в ряду $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{LiCl} > \text{CaCl}_2$, т. е. по мере возрастания энергии гидратации катиона в бесконечно разбавленном растворе ($-\Delta H_0$: NH_4^+ 78, Li^+ 127, Ca^+ 386 ккал/г-ион)⁴⁹. В более концентрированных растворах взаимное положение изотерм меняется, что объясняется различной концентрационной зависимостью энергий гидратации рассматриваемых ионов⁴⁹.

Аналогичная картина наблюдается при рассмотрении поверхностных слоев растворов бромидов щелочных металлов (рис. 26) и сульфатов

(рис. 27). В поверхностных слоях разбавленных растворов концентрация солей, содержащих наиболее сильно гидратированные катионы (LiBr в случае бромидов, CuSO_4 и ZnSO_4 в случае рассматриваемых сульфатов) меньше, чем в поверхностных слоях других бромидов и сульфатов. С ростом концентрации раствора по вышеуказанным причинам взаимное положение изотерм состава меняется.

Заканчивая обсуждение состава поверхностных слоев водно-солевых систем, отметим, что изменение температуры от 25 до 40° незначительно меняет состав поверхностного слоя растворов солей с металлическим катионом (рис. 22, 24).

3. Энтропия поверхностных слоев

Избыточная энтропия. После расчета молярной энтропии раствора $s^{(\alpha)}$ и относительной адсорбции по формулам (III, 26) — (III, 28) можно оценить избыточные энтропии $\bar{s}_{(1)}$ и $\bar{s}_{(2)}$. Первые расчеты избыточной энтропии в двухкомпонентных системах приведены в работе ⁴³ (в случае однокомпонентных систем избыточная энтропия может быть определена на основании адсорбционного уравнения Гиббса).

Результаты расчетов показывают, что величина $\bar{s}_{(1)}$ положительна и во всех случаях больше $\bar{s}_{(2)}$ (см., например, рис. 28, 29, а также рабо-

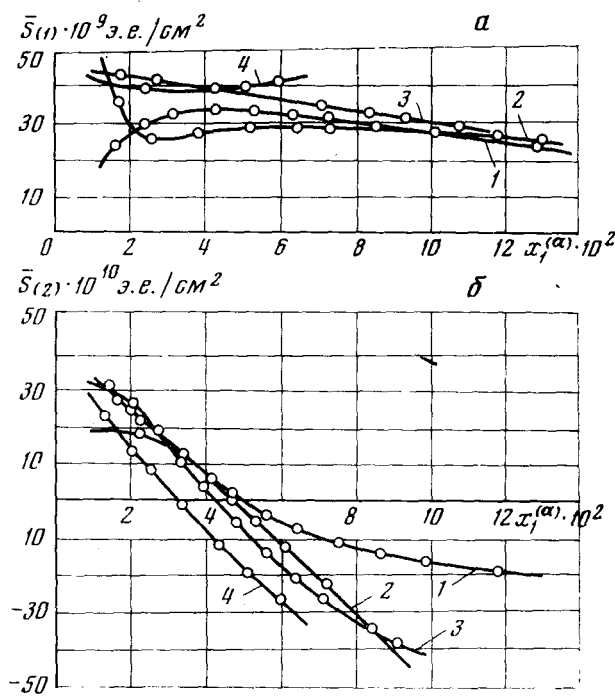


Рис. 28. Избыточные энтропии при 25° в системах $\text{NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (1), $(\text{NH}_4)\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (2), $\text{AgNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (3), $\text{KNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (4).

ты ^{43, 55, 61, 68}. Напомним, что $\bar{s}_{(1)}$ и $\bar{s}_{(2)}$ характеризуют избытки энтропии для поверхностей $\Gamma_1=0$ и $\Gamma_2=0$ соответственно. Следовательно, тот факт, что $\bar{s}_{(1)} > \bar{s}_{(2)}$ означает, что разделяющая поверхность, для которой справедливо условие $\Gamma_1=0$, расположена ниже, чем поверхность, отвечающая условию $\Gamma_2=0$ (см. рис. 1).

Во всех рассматриваемых системах величина $\bar{s}_{(2)}$ уменьшается при росте концентраций и в некоторых случаях (например, растворы нитратов) становится отрицательной. Отрицательное значение $\bar{s}_{(2)}$ (при $\bar{s}_{(1)} > 0$) не означает обязательно уменьшения молярной энтропии поверхностного слоя по сравнению с энтропией раствора. Возможно, это связано лишь с изменением положения поверхности $\Gamma_2=0$ с концентрацией. Перемещение поверхности $\Gamma_2=0$ вверх (увеличение ее координаты z , на рис. 1) соответствует уменьшению величины $\bar{s}_{(2)}$ вплоть до отрицательных значений.

Молярная энтропия поверхностного слоя. В случае растворов галогенидов щелочных металлов и раствора хлорида аммония молярная энтропия поверхностного слоя толщиной 5Å (для системы NaI—H₂O расчет повторялся также и для $\tau=10$ Å) вычислялась по формулам (III, 24) (III, 32) и (III, 35) для 25 и 40°. При этом наблюдалось удовлетворительное совпадение результатов^{43, 45, 55, 61}. В остальных системах энтропия рассчитывалась для 25° по (III, 24), так как этот метод наиболее точен. На рис. 30—35 представлена зависимость энтропии поверхностного слоя $s^{(\sigma)}$ от состава поверхностного слоя (а) и молярные энтропии раствора $s^{(\alpha)}$ как функции состава раствора (б).

Во всех случаях энтропия раствора меньше энтропии сосуществующего с ним поверхностного слоя $s^{(\sigma)} > s^{(\alpha)}$. Однако эта разница не может быть отнесена целиком за счет природы поверхностных явлений, поскольку имеется существенная разница составов раствора в объеме и на поверхности. Поэтому представляет интерес также сравнение энтропийных характеристик раствора и поверхностного слоя с одинаковой концентрацией соли. И в этом случае оказывается, что $s^{(\sigma)} > s^{(\alpha)}$. Например, в системе LiCl—H₂O при $x_1^{(\alpha)}=0,045$, $s^{(\alpha)}=16,1$ э. е./моль. Энтропия же поверхностного слоя $s^{(\sigma)}$ при такой же концентрации соли в поверхностном слое составляет 16,8 э. е./моль. Аналогично в системе CsCl—H₂O при $x_1^{(\alpha)}=0,020$ $s^{(\alpha)}=17,5$ э. е./моль, в то время как $s^{(\sigma)}$ при такой же концентрации соли в поверхностном слое равна 18,6 э. е./моль. В системе MgCl₂—H₂O сопоставление энтропии поверхностного слоя и раствора, концентрация соли в которых равна 1 мол. %, дает: $s^{(\alpha)}=17,0$ э. е./моль; $s^{(\sigma)}=17,6$ э. е./моль (рис. 30—34).

Приведенные примеры показывают, что большее значение энтропии поверхностного слоя связано не только с обеднением солью переходного слоя, но и с определенными структурными изменениями в этом слое (с разрыхлением структуры поверхности при переходе к пару).

Вместе с тем следует отметить симбатное изменение энтропии раствора и поверхностного слоя: при увеличении концентрации соли $s^{(\sigma)}$ и $s^{(\alpha)}$

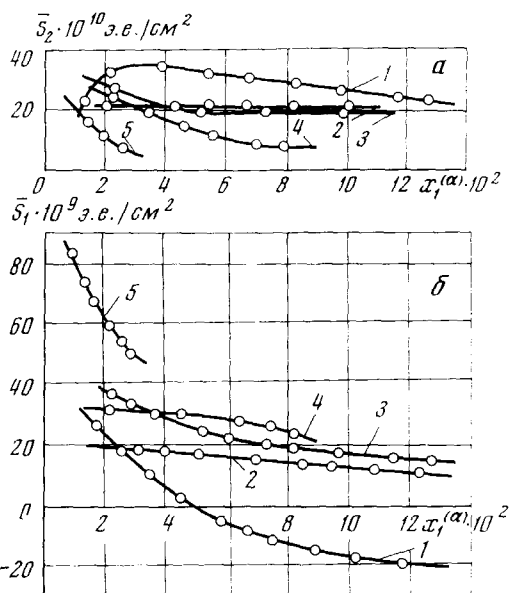


Рис. 29. Избыточные энтропии при 25° в системах NaNO₃—H₂O (1), NaI—H₂O (2), NaBr—H₂O (3), NaCl—H₂O (4), Na₂SO₄—H₂O (5).

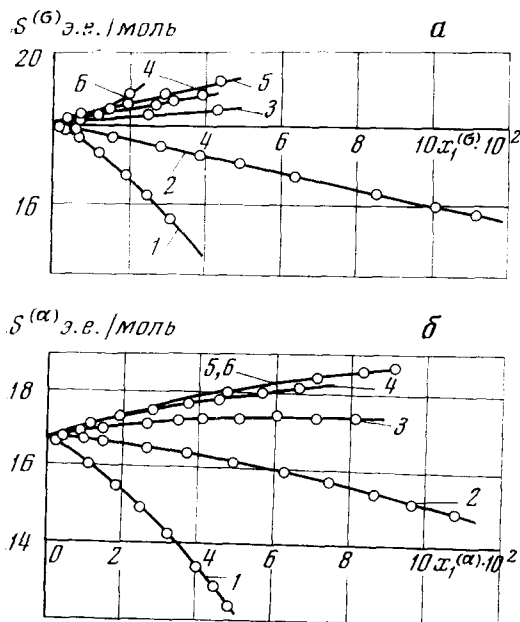


Рис. 30

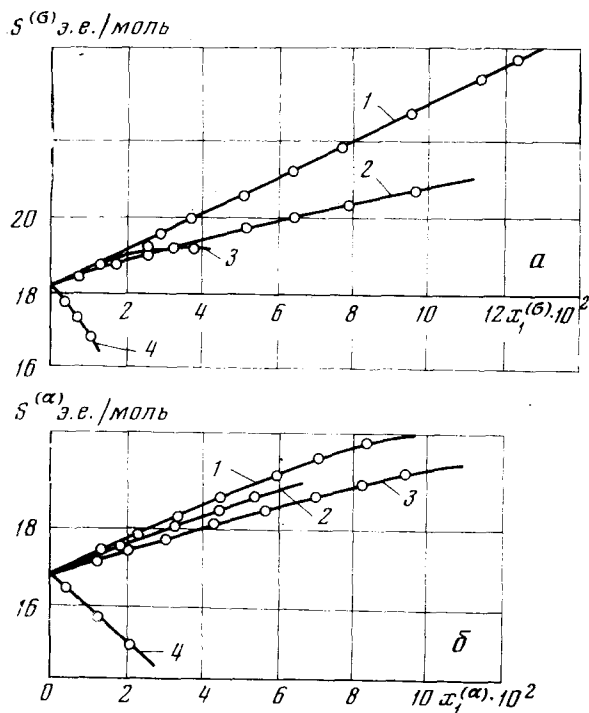


Рис. 32

уменьшаются в системах $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ и растут в остальных рассматриваемых случаях. Такое изменение энтропии с концентрацией представляется естественным: увеличение содержания положительно гидратированных ионов Li^+ , Mg^{2+} упорядочивает как раствор, так и поверхностный слой⁸³, что приводит к уменьшению энтропии. В то

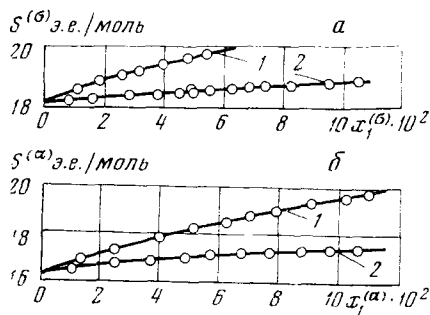


Рис. 31

Рис. 30. Зависимость молярной энтропии поверхностного слоя от состава поверхностного слоя $\tau=5 \text{ \AA}$ (a) и молярной энтропии раствора от состава раствора (б) в системах $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{RbCl}-\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$ (6) при 25°

Рис. 31. Зависимость молярной энтропии поверхностного слоя от состава поверхностного слоя $\tau=5 \text{ \AA}$ (a) и молярной энтропии раствора от состава раствора (б) в системах $\text{KI}-\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{NaI}-\text{H}_2\text{O}$ (2), 25°

Рис. 32. Зависимость молярной энтропии поверхностного слоя от состава поверхностного слоя $\tau=5 \text{ \AA}$ (a) и молярной энтропии раствора от состава раствора (б) в системах $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{AgNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{LiNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (4), 25°

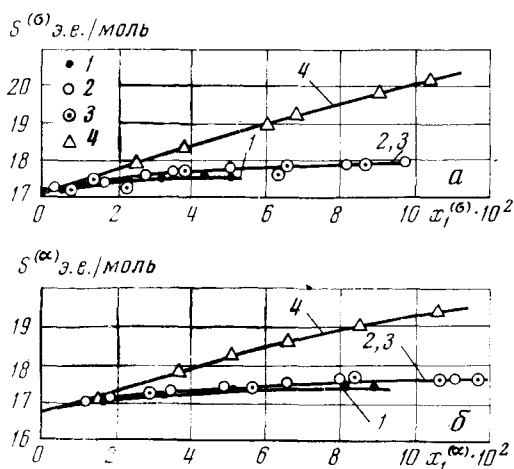


Рис. 33

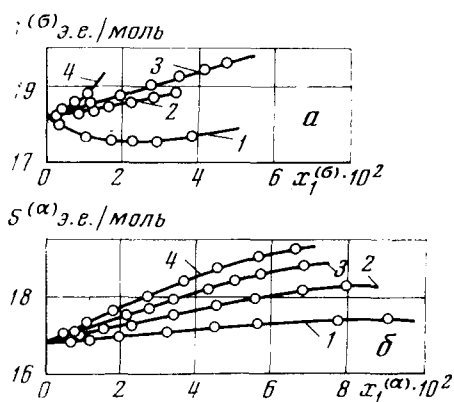


Рис. 34

Рис. 33. Зависимость молярной энтропии поверхностного слоя от состава поверхностного слоя $\tau=5$ Å (а) и молярной энтропии раствора от состава раствора (б) в системах NaCl—H₂O (1), NaBr—H₂O (2), NaI—H₂O (3), NaNO₃—H₂O (4).

Рис. 34. Зависимость молярной энтропии поверхностного слоя от состава поверхностного слоя $\tau=5$ Å (а) и молярной энтропии раствора от состава раствора (б) в системах KBr—H₂O (1), KCl—H₂O (2), KI—H₂O (3), KNO₃—H₂O (4).

же время накопление слабо гидратированных и больших ионов Rb⁺, Cs⁺. NH₄⁺ вызывает увеличение энтропии.

Полученные данные позволяют из сопоставления энтропий поверхностных слоев различных водно-солевых систем выявить влияние отдельных ионов на структуру раствора. Изменение структуры связано, во-первых, с переориентацией молекул воды посредством ион-дипольного взаимодействия. При сравнении влияния ионов одинаковой валентности здесь наиболее эффективны будут ионы, имеющие меньшие размеры. Во-вторых, внедряясь в структуру воды, ионы должны нарушать и деформировать ее, при том тем сильнее, чем больше их собственные размеры. На основании обширного экспериментального материала Боннер⁸⁷ пришел к выводу, что в случае однозарядных ионов комбинация двух вышеуказанных эффектов должна быть минимальна для Na⁺. Полученные результаты (рис. 30, 33) полностью подтверждают этот вывод. Изотерма энтропии поверхностного слоя в системе NaCl—H₂O идет практически горизонтально. Это означает, что с накоплением соли в поверхностном слое энтропия возрастает незначительно, т. е. внедрение ионов Na⁺ действительно вызывает минимальное нарушение структуры поверхностного слоя.

На рис. 33(а) приведены молярные энтропии $s^{(\sigma)}$ в зависимости от состава поверхностного слоя растворов NaCl, NaBr, NaI и NaNO₃. В области небольших концентраций соли значения энтропии практически совпадают. Но с увеличением содержания соли в поверхностном слое ($x_1^{(\sigma)} > 0,03$) различие в поведении галогенид-ионов Br⁻, I⁻ и Cl⁻ (ион Cl⁻ меньше, чем Br⁻ и I⁻, нарушает структуру воды⁴⁹) сказывается на энтропии поверхностного слоя.

В то же время при сопоставлении энтропии растворов (рис. 33 б) различие в значениях величин $s^{(\alpha)}$ обнаруживается при гораздо более высоких концентрациях ($x_1^{(\alpha)} > 0,08$). К такому же заключению мы при-

ходим, рассматривая молярные энтропии растворов и поверхностных слоев в системах $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KI}-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 31).

Особенно интересные результаты получаются при рассмотрении энтропийных характеристик растворов RbCl и CsCl (рис. 35а, б). Изотермы молярных энтропий этих растворов совпадают во всем концентрационном интервале. Что же касается энтропий поверхностных слоев, то, начиная с $x_1^{(\sigma)} = 0,02$, $s^{(\sigma)}$ в системе $\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$ возрастает с концентрацией соли в поверхностном слое быстрее, чем в системе $\text{RbCl}-\text{H}_2\text{O}$.

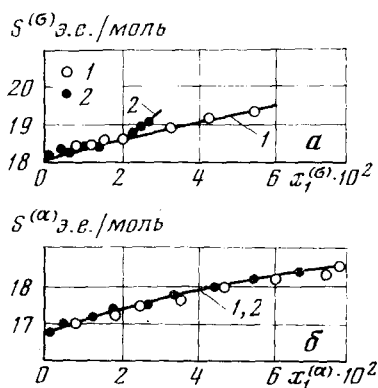


Рис. 35. Зависимость молярной энтропии поверхностного слоя от состава поверхностного слоя $\tau=5 \text{ \AA}$ (а) и молярной энтропии раствора от состава раствора (б) в системах $\text{RbCl}-\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$ (2), 25° .

Приведенные примеры показывают, что в некоторых случаях разница поведения ионов проявляется в поверхностном слое сильнее, чем в растворе. Поэтому различие значений соответствующих термодинамических характеристик исследуемых систем становится заметным раньше (при более низких концентрациях) в поверхностном слое, чем в растворе.

В заключение отметим, что из всех свойств поверхностных слоев энтропия наиболее чувствительна к изменению температуры и заметно возрастает при переходе от 25 до 40° 43, 45, 55, 61.

Материал обзора показывает, что проведение термодинамических расчетов по экспериментальным данным о поверхностном натяжении и обсуждение полученных термодинамических характеристик поверхностных слоев оказывается полезным для изучения структуры водно-солевых систем и влияния природы растворенных ионов на свойства растворов и поверхностных слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Valson, C. r., 74, 103 (1872).
2. G. Quincke, Pogg. Ann., 160, 562 (1877).
3. W. C. Röntgen, I. Schneider, Ann. Phys. Chem., 29, 165 (1866).
4. W. H. Whatmough, Ztschr. Phys. Chem., 32, 129 (1902).
5. A. Heidweiller, Phys. Ztg., 3, 329 (1902).
6. A. Heidweiller, Ann. Phys., 33, 145 (1910).
7. J. L. R. Morgan, G. R. Bole, J. Am. Chem. Soc., 35, 1750 (1913).
8. J. L. R. Morgan, W. W. McKirahan, Там же, 35, 1759 (1913).
9. A. K. Goard, J. Chem. Soc., 1925, 2451.
10. F. de Block, Bull. Acad. Roy. Belge, 11, 333 (1925).
11. Н. И. Гельперин, Б. М. Гурович, К. Х. Дубинчик, Ж. прикл. химии, 42, 214 (1969).
12. Н. И. Гельперин, Б. М. Гурович, К. Х. Дубинчик, Там же, 45, 1354 (1972).
13. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 39, 1848 (1917).
14. W. D. Harkins, H. M. McLaughlin, Там же, 47, 2083 (1925).
15. W. D. Harkins, M. Gilbert, Там же, 48, 604 (1926).
16. А. Н. Фрумкин, Сб. работ Физико-химического ин-та им. Карпова, 1924, вып. 2, стр. 106.

17. А. Н. Фрумкин, Там же, 1924, вып. 3, стр. 27.
18. П. Н. Павлов, Труды Одесского гос. ун-та. Сб. хим. ф-та, 1, 5 (1949).
19. Л. А. Ребиндер, В сб.: Свойства и строение поверхностных слоев в растворах, стр. 135, Изд-во «Молекулярные силы и их электрическая природа», М.—Л., 1928.
20. В. И. Яшичев, Ж. структ. химии, 4, 837 (1963).
21. В. Г. Глейм, И. К. Шеломов, Б. Ф. Шидловский, Ж. прикл. химии, 32, 1046 (1959).
22. В. Г. Глейм, В. Я. Хентов, Там же, 41, 2233 (1968).
23. В. Г. Глейм, В. Я. Хентов, Там же, 41, 2475 (1968).
24. М. М. Башкиров, В. Я. Хентов, М. С. Остриков, Коллоидн. ж., 32, 822 (1970).
25. В. Я. Хентов, В. В. Крыжановская, В. М. Левченко, Е. Г. Семин, Ж. прикл. химии, 44, 1413 (1971).
26. G. Jones, W. A. Ray, J. Am. Chem. Soc., 59, 187 (1937).
27. G. Jones, W. A. Ray, Там же, 63, 288 (1941).
28. G. Jones, W. A. Ray, Там же, 63, 3262 (1941).
29. I. Langmuir, Science, 88, 430 (1938).
30. G. Jones, L. D. Frizzell, J. Chem. Phys., 8, 986 (1940).
31. M. Dole, I. A. Swartaut, J. Am. Chem. Soc., 62, 3039 (1940).
32. M. Dole, Там же, 60, 904 (1938).
33. J. J. Bikerman, Trans. Faraday Soc., 34, 1268 (1938).
34. G. Passoth, Ztschr. Phys. Chem. (D. D. R.), 211, 129 (1959).
35. А. И. Русанов, Х. И. Дердулла, ЖФХ, 43, 350 (1969).
36. K. L. Schäfer, A. P. Masia, H. Jüntgen, Ztschr. Electrochem., 59, 425 (1955).
37. Д. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехиздат, М.—Л., 1950.
38. И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констант, Курс термостатики, т. 1, ОНТИ, 1936.
39. G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, Hand. b. d. Exp. Phys., B, VI, Wien-Harms, Leipzig, 1928.
40. I. E. Verschaffelt, Acad. Roy. Belge, 22, 373 (1936).
41. А. И. Русанов, Фазовые равновесия и поверхностные явления, «Химия», Л., 1967.
42. А. И. Русанов, Коллоидн. ж., 25, 742 (1963).
43. Э. А. Фактор, А. И. Русанов, Там же, 35, 681 (1973).
44. А. И. Русанов, Расширенные тезисы докладов на второй всесоюзной конференции по теоретическим вопросам, «Наука», М., вып. 1, М., (1967).
45. А. И. Русанов, Э. А. Фактор, Коллоидн. ж., 27, 869 (1965).
46. А. И. Русанов, С. А. Левичев, Там же, 27, 749 (1965).
47. А. И. Русанов, Там же, 28, 443 (1966).
48. Г. Попов, Э. Фактор, А. Русанов, Научн. Труды Пловдивского ин-та пищевой пром-сти, 10, вып. 1, 337 (1972).
49. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, «Химия», Л., 1968.
50. Я. Г. Дорфман, С. Э. Фриш, Сб. физических констант, ОНТИ, 1937.
51. Справочник химика, т. 3, «Химия», М., 1964.
52. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963.
53. М. Х. Карапетьяни, М. Л. Карапетьяни, Основные термодинамические константы органических и неорганических веществ, «Химия», М., 1968.
54. Э. В. Бричке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, А. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, АН СССР, М.—Л., 1949.
55. Э. А. Фактор, А. И. Русанов, Коллоидн. ж., 35, 1117 (1973).
56. С. А. Богатых, И. Д. Евнович, В. М. Смирнов, Ж. прикл. химии, 39, 2590 (1966).
57. J. W. Belton, Trans. Faraday Soc., 32, 1717 (1936).
58. Справочник физических, химических, технологических величин. Техническая энциклопедия, т. 5, 1930.
59. J. Timmermans, The Physico-chemical constants of binary Systems in concentrated Solutions. Interscience publishers LTD, London, 1960.
60. Б. М. Гурович, С. М. Мезеритский, Ж. Ш. Полищук, Л. Н. Тактаева, Тр. Ташкентского Политехн. Ин-та, 1969, № 57, стр. 68.
61. Э. А. Фактор, А. И. Русанов, Коллоидн. ж., 35, 928 (1973).
62. В. Е. Лакинская, Сб. научн. трудов Одесского инж.-строит. ин-та, 1959, вып. 7, стр. 101.
63. J. A. Donnison, E. Heymann, Trans. Faraday Soc., 42, 1 (1946).
64. A. Lannung, Ztschr. Phys. Chem. (A), 170, 134 (1934).
65. H. Sentis, Ann. Univ. Crenoble, 9, 1 (1937).
66. J. L. R. Morgan, E. Schramm, J. Am. Chem. Soc., 35, 1845 (1913).
67. H. L. Cupples, Там же, 67, 987 (1945).
68. H. Sentis, J. Phys. (Paris), 6, 183 (1897).
69. P. Volkmann, Ann. Phys. Chem., 16, 321 (1822).
70. P. Volkmann, Там же, 17, 353 (1882).
71. I. Traube, J. prakt. Chem., 31, 177 (1885).
72. H. Stocker, Ztschr. Phys. Chem. (A), 94, 149 (1920).

73. Н. И. Гельперин, Б. М. Гурович, К. Х. Дубинчик, Ж. прикл. химии, 40, 2354 (1967).
74. J. Mingins, M. M. Standish, Ann. Progr. Chem. Soc. (London), 63, 91 (1966).
75. C. Forch, Drude's Ann., 17, 744 (1905).
76. A. N. Campbell, I. B. Fishman, G. Rutherford, T. P. Schaefer, L. Ross, Canad. J. Chem., 34, 151 (1956).
77. G. Zemplen, Drude's Ann., 20, 783 (1906).
78. H. M. Glass, W. M. Madgin, J. Chem. Soc., 1934, 1124.
79. В. К. Семеченко, Х. Н. Рустамов, ЖФХ, 8, 383 (1936).
80. H. L. Cupples, J. Phys. Chem., 50, 257 (1946).
81. O. Faust, Ztschr. anorg. Chem., 160, 373 (1927).
82. T. Reis, Introduction a la chimie-physique des surfaces, VI, Dunod, Paris, 1952.
83. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М.—Л., 1930.
84. Г. А. Крестов, Термодинамика ионных процессов в растворах, «Химия», Л., 1973.
85. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд. АН СССР, 1957.
86. Э. А. Фактор, Г. И. Попов, А. И. Русанов, Вестник ЛГУ, 1974, № 4, стр. 120.
87. O. Bonner, Rec. Chem. Progr., 32, 1 (1971).

ЛГУ, Химфак

Лаборатория поверхностных явлений
