

### ВЛИЯНИЕ НА ДИФУЗИОННИЯ ОБМЕН ПРИ ПРОМЯНА НА ПОВЪРХНОСТНАТА КОНЦЕНТРАЦИЯ НА РАЗТВОРИМИ АДСОРБЦИОННИ СЛОЕВЕ

Ив. Панайотов и Ив. Иванов

При някои изследвания на динамичните свойства на адсорбционните слоеве [1, 2, 3] повърхността на разтвора е подложена на свиване или разтягане, при което повърхностната концентрация се променя спрямо равновесната си стойност. В резултат протичат адсорбционни и десорбционни процеси, като става обмен на повърхностно-активно вещество между повърхността и обема.

Нека наречем „подповърхност“ на един разтвор на повърхностно-активно вещество слоя от обема с дебелина няколко молекулни размера, разположен непосредствено под повърхността [4]. Можем да си представим адсорбционния процес\* като резултат от два взаимно свързани процеса: дифузионен пренос на молекули на повърхностноактивното вещество от обема до подповърхността и преминаването им от подповърхността на повърхността през евентуално съществуващ енергетичен бариер между разтвореното и адсорбираното състояние. В един най-реалистичен модел двата процеса протичат със сравними скорости и влияят заедно върху скоростта на адсорбция. Ако обаче енергетичният бариер е незначителен, равновесието между подповърхността се установява мигновено. Тогава общата скорост на адсорбционния процес се определя единствено от скоростта на дифузията. Такъв е на пример случаят при разтвори на монокарбонови киселини и алкохоли [5, 6, 7].

Възможни са експерименти, при които площта  $A$  на адсорбционния слой се променя с постоянна скорост  $v = \frac{dA}{dt}$ . Разпределението на концентрацията  $C(x, t)$  и дифузионния поток  $i(x, t)$  могат да бъдат изчислени в случая, като се реши при подходящи гранични условия

\* За десорбционния процес вадат подобни разсъждения.

диференциалното уравнение на Фик:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

където  $D$  е дифузионният коефициент на повърхностноактивното вещество.

Нека имаме една полубезкрайна маса от разтвора с равновесна обемна концентрация  $C_0$ , на която съответствува повърхностна концентрация  $\Gamma_0 = \frac{n_0}{A_0}$  ( $n_0$  и  $A_0$  са началните площ и брой на адсорбираните молекули на повърхностноактивното вещество). Ние ще се ограничим с малки промени  $\Delta A$  на площта, които водят до малки промени  $\Delta \Gamma$  на повърхностната концентрация  $\Gamma(A_0 + \Delta A)$ . Тогава концентрацията на повърхностноактивното вещество в подповърхността  $C(\Gamma_0 + \Delta \Gamma)$  (при  $x=0$ ) може да се развие в ред и с първо приближение получаваме

$$(1) \quad C(\Gamma) = C_0 + \left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)_0 \Delta \Gamma,$$

където  $\left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)_0$  е означена равновесната стойност  $\left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)_{\Delta \Gamma=0}$ , която се определя от експериментални данни  $\Delta \sigma(C)$ , представени в мащаб  $\Delta \sigma \left( \frac{1}{C} \right)$ .

Удобно е в уравнението на Фик да се въведе величината

$$C'(x, t) = C(x, t) - C_0,$$

така че то придобива вида

$$(2) \quad \frac{\partial C'}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C'}{\partial x^2}.$$

Изложените по-горе съображения показват, че граничните условия, при които трябва да се реши (2), са:

а)  $t=0 \quad x \geq 0 \quad C'=0$ ,

$$(3) \quad \text{б) } t > 0 \quad x=0 \quad C' = \left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)_0 \Delta \Gamma,$$

в)  $t > 0 \quad x = \infty \quad C'=0$ .

За да се използва граничното условие (3б), трябва да се познава  $\Delta \Gamma$  като функция на  $t$ . Тази зависимост може да се изчисли по следния начин. По дефиниция

$$(4) \quad \Gamma = \frac{n}{A},$$

така че

$$(5) \quad d\Gamma = \frac{dn}{A} - \frac{n dA}{A^2}.$$

Първото събираемо отчита промяната на  $\Gamma$  вследствие дифузия на  $dn$  адсорбирани молекули ( $dn = i(0, t) Adt$ ), а второто държи сметка за промяната на площта на адсорбционния слой. Като се използва в (4), можем да напишем (5) във вида

$$(6) \quad d\Gamma = idt - \Gamma \frac{dA}{A}.$$

Интегрирайки (6) в граници от 0 до  $t$ , получаваме ( $A = A_0 + vt$ )

$$(7) \quad \Delta \Gamma = \int_0^t i(0, t) dt - v \int_0^t \frac{\Gamma(t)}{A_0 + vt} dt.$$

Тъй като  $\Gamma(t) = \Gamma_0 + \Delta \Gamma$ , уравнение (7) представлява едно интегрално уравнение за  $\Delta \Gamma$ , чието точно решение надали е възможно. Поради това в израза

$$\Gamma(t) = \frac{n}{A} = \frac{n_0 + \Delta n}{A_0 + vt}$$

ще пренебрегнем изменението на броя на адсорбираните молекули  $\Delta n$  за времетраенето на процеса. Това изменение се обуславя само от дифузия на молекули на повърхностноактивното вещество и следователно приближението е валидно при достатъчно малък дифузионен обмен. Точността му ще бъде обсъдена по-късно. Тогава вместо (7) можем да запишем

$$(8) \quad \Delta \Gamma = \int_0^t i(0, t) dt - n_0 v \int_0^t \frac{1}{(A_0 + vt)^2} dt.$$

При малки промени на площта  $\Delta A (vt \ll A_0)$  за  $\Delta \Gamma$  се получава

$$(9) \quad \Delta \Gamma = -\frac{n_0 v}{A_0^2} \cdot t + \int_0^t D \frac{\partial C'}{\partial x^2} dt.$$

Нека да решим уравнението (2) при граничните условия (3 а, б). Подходящо е решението да се проведе по операционния метод с помощта на Лапласова трансформация [8, 9]. Ако преобразуваме по Лаплас двете части на (2) и вземем пред вид началното условие (3а) частното диференциално уравнение на Фик в оригиналното пространство се свежда до обикновено диференциално уравнение в простран-

ството на изображенията:

$$(10) \quad \frac{d^2 \bar{C}'}{dx^2} = \frac{P}{D} \bar{C}'$$

където  $\bar{C}'(x, p) = \int_0^{\infty} C'(x, t) \exp. -pt. dt$  е изображението на функцията  $C'(x, t)$ ;  $p$  — трансформационен параметър.

Решението на уравнение (10) по стандартните методи дава

$$C' = A_1 \exp. -\sqrt{\frac{P}{D}} x + A_2 \exp. \sqrt{\frac{P}{D}} x,$$

където  $A_1$  и  $A_2$  са интеграционни константи. От граничното условие (3 в) получаваме  $A_2 = 0$  и следователно

$$(11) \quad \bar{C}' = A_1 \exp. -\sqrt{\frac{P}{D}} x.$$

Да преобразуваме по Лаплас граничното условие (3б), за да намерим  $A_1$ :

$$\bar{C}' = \left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \int_0^{\infty} \Delta\Gamma \exp. -pt. dt = \left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \frac{1}{p} \int_0^{\infty} \exp. -pt \frac{\partial \Delta\Gamma}{\partial t} dt.$$

Нека определим  $\frac{\partial \Delta\Gamma}{\partial t}$  от (9) и заместим в горния израз:

$$\bar{C}' = -\left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \frac{n_0 v}{A_0^2} \frac{1}{p^2} + \left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \frac{D}{p} \int_0^{\infty} \exp. -pt \frac{dC'}{dx} dt.$$

Сменяйки реда на интегриране и диференциране, получаваме съответното трансформирано гранично условие (3в):

$$(12) \quad \bar{C}' = -\left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \frac{n_0 v}{A_0^2} \frac{1}{p^2} + \left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \frac{D}{p} \frac{d\bar{C}'}{dx}.$$

От (12) определяме стойността на константата  $A_1$  и заместяваме в (11). Така за решението на функцията  $\bar{C}'(x, p)$  получаваме

$$(13) \quad \bar{C}' = -\left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \frac{n_0 v}{A_0^2} \frac{\exp. -\sqrt{\frac{P}{D}} x}{p \sqrt{p} \left(\sqrt{p} + \left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \sqrt{D}\right)}.$$

Обратната Лапласова трансформация дава окончателно

$$(14) \quad C'(x, t) = -\left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \frac{n_0 v}{A_0^2} \left[ \frac{2}{\left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \sqrt{D}} \sqrt{\frac{t}{\pi}} \exp. -\frac{x^2}{4Dt} - \frac{1 + \left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 x}{\left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 D} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{1}{\left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 D} \exp. \left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 x + \left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0^2 Dt \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \sqrt{Dt}\right) \right].$$

Ако в израза (9) за  $\Delta\Gamma$  пренебрегнем изобщо влиянието на дифузионния обмен, интегралът отпада:

$$(15) \quad \Delta\Gamma = -\frac{n_0 v}{A_0^2} t.$$

Решавайки по аналогичен начин (2) при граничните условия (3 а, б, в), в които изразяваме  $\Delta\Gamma$  чрез (15), получаваме

$$(16) \quad C'(x, t) = -\left(\frac{dC}{d\Gamma}\right)_0 \frac{n_0 v}{A_0^2} \left[ \left(1 + \frac{x^2}{2Dt}\right) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}} \exp. -\frac{x^2}{4Dt} \right].$$

Последното по-неточно решение за  $C'(x, t)$  ще ни помогне да преценим експериментално точността на допусканията, които направихме при извода на (9). За целта ще използваме данни за еластичността  $E$  на разтворими адсорбционни слоеве от капринова [10] и лауринова [3] киселина. По дефиниция  $E = -\frac{d\pi}{dA} A$ , където  $\pi$  е двумерното налягане на адсорбционния слой. Ако означим с индекс  $n_0$  величините, характеризиращи процеса при отсъствие на дифузионен обмен ( $n = n_0$ ), а без индекс съответните експериментални стойности, за отношението на еластичностите (при еднакво  $d\pi$ ) получаваме\*

$$\frac{E_{n_0}}{E} = \frac{dA}{dA_{n_0}}.$$

Тъй като

$$(17) \quad A = \frac{n}{\Gamma},$$

$$dA = dA_{n_0} + \frac{dn}{\Gamma_0},$$

което дава

$$(18) \quad \frac{E_{n_0}}{E} = 1 + \frac{dn}{\Gamma_0 dA_{n_0}}.$$

\* При малки изменения на площта може да заместим  $A$ ,  $n$  и  $\Gamma$  с техните начални стойности  $A_0$ ,  $n_0$  и  $\Gamma_0$ .

Ако от закона на Фик заместим  $dn = D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} dt$  (дифузионният поток е насочен противно на оста  $Ox$ ), в (18) ще влезе  $\frac{dt}{dA_{n_0}}$ , което може да се изчисли от (17). Като вземем пред вид още, че  $\frac{dA}{dt} = v$ , получаваме

$$\frac{E_{n_0}}{E} = 1 + \frac{D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} A_0}{\Gamma_0 v \left[ 1 - \frac{A_0 D}{\Gamma_0 v} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \right]}$$

При достатъчно малък дифузионен обмен можем да пренебрегнем в знаменателя на последната формула  $\frac{A_0 D}{\Gamma_0 v} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$  спрямо единицата, при което намираме\*

$$(19) \quad E_{n_0} = E \left[ 1 + \frac{A_0^2 D}{n_0 v} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \right]$$

Ако определим  $\left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$  от двете последователни приближения за  $C(x, t)$  (14) и (16) и заместим в (19), се получават следните корекционни формули:

$$(20) \quad E_{n_0} = E \left\{ 1 + \left[ \exp. \left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)_0^2 D t \left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)_0 \sqrt{\frac{D t}{\pi}} - \left( \frac{1}{\left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)_0 \sqrt{D \pi t}} - 1 \right) \left( 1 - \exp. \left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)_0 D t \right) \right] \right\}$$

и

$$(21) \quad E_{n_0} = E \left\{ 1 + 2 \left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)_0 \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \right\},$$

от които (20) съответствува на по-точното приближение (14).

\* От данни по затихване на капилярни вълни на повърхността на разтвори може да се пресмята еластичността  $\epsilon$  ( $\epsilon = -E$ ). В [2] е изведена от Лукасен и Ханзен една корекционна формула, отчитаща дифузионния обмен. Лесно може да се докаже, че тя е идентична с формула (19).

Измерените стойности [3, 10] на еластичността за капринова и лауринова киселина са коригирани с помощта на горните формули (20) и (21). Резултатите са представени на следната таблица:

Таблица 1

$v = 6,53$  см/сек,  $D = 5,8 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек,  $A_0 = 91,0$  см<sup>2</sup>

| C. 10 <sup>6</sup><br>mol/l | Лауринова к-на                                  |               |                            |                            | Капринова к-на                |   |               |                            |                            |
|-----------------------------|---|---------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|---|---------------|----------------------------|----------------------------|
|                             | $\left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)_0$<br>[1/cm] | E<br>[dyn/cm] | $E_{n_0}$ (21)<br>[dyn/cm] | $E_{n_0}$ (20)<br>[dyn/cm] | C. 10 <sup>6</sup><br>[mol/l] | $\left( \frac{dC}{d\Gamma} \right)_0$<br>[1/cm] | E<br>[dyn/cm] | $E_{n_0}$ (21)<br>[dyn/cm] | $E_{n_0}$ (20)<br>[dyn/cm] |
| 2,00                        | 3,37  | 25,4          | 25,49                      | 25,49                      | 2,00                          | 44,22   | 18,0          | 19,63                      | 19,59                      |
| 3,00                        | 5,63  | 31,4          | 31,72                      | 31,72                      | 4,00                          | 70,02   | 20,0          | 22,84                      | 22,66                      |
| 4,00                        | 5,73  | 37,3          | 37,66                      | 37,66                      | 5,00                          | 70,50   | 20,9          | 24,20                      | 23,67                      |
| 5,00                        | 5,93  | 45,1          | 45,53                      | 45,53                      |                               |   |               |                            |                            |

Както се вижда от приведените в таблицата резултати, приближението за  $E$  (20) ни дава вече задоволителен резултат в рамките на точността на експерименталното определяне на  $E$  [10]. По този начин отпада необходимостта от намиране на по-точни решения за  $C(x, t)$  с помощта на изразите (7) и (8).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Thiessen, D., A. Scheludko, Kolloid-Z., 218, 139 (1967).
2. Lucassen, J., R. S. Hansen, J. Colloid Interface Sci., 22, 32 (1966); 23 319 (1967).
3. Панайотов, Ив., Д. Платиканов, Годишник Соф. унив., Хим. фак., 61, 203, (1966/1967). Platikanov, D., I. Panajotov, Proc. V Intern. Congress Surface Active Subst., Barcelona (1968).
4. Ward, A. F. H., L. Tordai, J. Chem. Phys., 14, 453 (1946).
5. Defay, R., J. R. Hommelen, J. Colloid Sci., 14, 411 (1959).
6. Pétré G., P. Debelle, Proc. V Intern. Congress Surface Active Subst., Barcelona (1968).
7. Ter Minassian-Saraga, L., J. chimie phys., 52, 181 (1955).
8. Carslaw, H. S., J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Clarendon, Oxford, 1959.
9. Лыков, А. В., Теория теплопроводности, Москва, 1967.
10. Платиканов, Д., Ив. Панайотов, Годишник Соф. унив., Хим. фак., 60, 85, 1965/1966.

L'INFLUENCE DE LA DIFFUSION SUR LE CHANGEMENT  
DE LA CONCENTRATION SUPERFICIELLE DES COUCHES  
D'ADSORPTION SOLUBLE

*I. Panařotov et I. Ivanov*

Résumé

Dans certaines expériences [1, 2, 3] on peut étudier les propriétés dynamiques des couches d'adsorption à l'aide de compression (ou d'expansion) de la surface à une vitesse constante. Au cours de chaque expérience a lieu un processus de diffusion „surface-volume“. Si la vitesse d'adsorption et désorption, proprement dite, est beaucoup plus grande que celle de diffusion, on peut admettre que la couche sous-jacente de la surface est toujours en équilibre thermodynamique avec la couche d'adsorption [5, 6, 7].

Dans ce cas on peut résoudre l'équation différentielle de Fick 2, si l'on exprime d'une manière appropriée les conditions aux limites. La solution est obtenue par la méthode du calcul symbolique à l'aide d'une transformation de Laplace.

L'étude expérimentale de l'élasticité des couches d'adsorption des acides gras (acide caprique et acide laurique [3, 10] nous a permis de mettre en évidence la validité des formules obtenues.