

**Федеральное агентство по образованию**  
**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-  
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Кафедра химии и инженерной экологии в строительстве**

**Громаков Н.С.**

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ**

**Учебное пособие**

**Казань  
2008**

УДК 541.18(075.8)  
ББК 24.6я73  
Г87

Г87 Громаков Н.С. Поверхностные явления в дисперсных системах: Учебное пособие. Казань: Каз. гос. арх.-строит.ун-т, 2008.- 99 с.

ISBN 978 – 5 – 7829 – 0213 – 1

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Учебное пособие составлено в соответствии с государственным образовательным стандартом и рабочей программой курса коллоидной химии для специальности «Инженерная защита окружающей среды». Может быть рекомендовано для самостоятельной работы студентам других специальностей при изучении курса общей химии и смежных дисциплин.

Рассмотрены основы термодинамики поверхностных явлений. Дано изложение общих понятий и представлений о природе и закономерностях поверхностных явлений. Даны методические рекомендации по изучению этого раздела учебной программы.

Илл. 34; прил. 1.

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор Н.А.Улахович –  
(Казанский государственный университет)

Доктор химических наук, профессор Л.А. Абдрахманова –  
(Казанский государственный архитектурно-строительный университет)

ISBN 978 – 5 – 7829 – 0213 – 1

УДК 541.18(075.8)  
ББК 24.6я73

© Казанский государственный архитектурно-строительный университет, 2008  
© Громаков Н.С., 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Основы термодинамики поверхностных явлений. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.	5
2. Поверхностное натяжение и природа веществ.	10
3. Поверхностные явления в дисперсных системах и их классификация.	13
<i>Глава первая. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ</i>	
1. Адгезия и когезия.	17
2. Смачивание и растекание.	19
3. Капиллярность и капиллярные явления.	24
4. Поверхностные плёнки. Весы Ленгмюра.	29
5. Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Поверхностное натяжение растворов.	35
<i>Глава вторая. АДСОРБЦИЯ</i>	
1. Общие сведения	40
1. Понятие об адсорбции. Общий обзор сорбционных явлений.	40
2. Адсорбционные взаимодействия.	43
3. Определение адсорбции. Уравнение адсорбции Гиббса.	45
4. Понятие о поверхностном слое.	48
5. Изотерма адсорбции, её построение и обсуждение.	50
2. Адсорбция на плоской поверхности	55
1. Мономолекулярная адсорбция. Изотерма адсорбции Ленгмюра.	55
2. Полимолекулярная адсорбция. Теория БЭТ.	59
3. Энергетические параметры адсорбции.	63
4. Кинетика адсорбции	66
3. Адсорбция на пористых телах	67
1. Теория капиллярной конденсации.	68
2. Теория объёмного заполнения микропор.	70
4. Обменная адсорбция.	74
1. Адсорбция из газовых смесей и жидких растворов.	74
2. Адсорбция электролитов.	76
5. Применение адсорбции	80
1. Пористые тела и адсорбенты	80
2. Практическое использование адсорбции.	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	92
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	94
Предметный указатель	95

## ВВЕДЕНИЕ

**Поверхностные явления** – это совокупность свойств или процессов, обусловленных особенностями поверхности раздела соприкасающихся фаз или поверхностных слоёв между ними.

Поверхностные явления чрезвычайно распространены, многообразны и имеют большое практическое значение. Их изучением занимаются разные науки, возможно, поэтому единой общепринятой классификации поверхностных явлений до сих пор не выработано. В некоторых случаях различают два вида поверхностных явлений.

К первому виду относятся условно *физические* явления, связанные с изменением формы и величины поверхности раздела (капиллярные явления, смачивание, трение, адгезия, слипание, слияние - коалесценция и др.).

Ко второй группе относятся явления, которые могут быть названы *химическими*, и основанные на адсорбционном изменении состава поверхностного слоя.

Поверхностные явления, отражая своё название, имеют место на границе раздела соприкасающихся фаз и охватывают поверхностный слой толщиной в несколько атомов или молекул. Таким образом, поверхностные явления характерны для гетерогенных систем. Напомним, что системы бывают гомогенными и гетерогенными. Гомогенные системы, в отличие от гетерогенных, однородны и их компоненты не образуют между собой фазовой границы раздела. По этой причине поверхностные явления для них нетипичны. Хотя некоторые поверхностные явления, такие как, *диспергирование* (измельчение, разрушение) твёрдых тел или жидкостей или *кристаллизация* (и *конденсация*), связанные с возникновением новой поверхности, могут формально проходить изначально в однородной (гомогенной) среде, хотя фактически протекают в условиях микрогетерогенности на поверхности возникающих зародышей.

Поверхностные явления играют большую роль в самых разных областях производственной, технологической и природоохранной деятельности. Они в значительной мере определяют пути получения, прочность, долговечность и другие свойства как традиционных, так и новых материалов различного назначения. Особые ожидания в этой области знаний связаны с развитием нанотехнологий и практическим использованием их достижений. Большое значение имеют поверхностные явления при борьбе с различными загрязне-

ниями, например, в процессах очистки воды и воздуха, опреснении воды и др.

Учение о поверхностных явлениях составляет содержание первой половины курса коллоидной химии. В государственном образовательном стандарте (ГОС ЕН.Ф.04) для специальности «Инженерная защита окружающей среды» к этой теме в курсе коллоидной химии относятся следующие вопросы (выделены курсивом): *термодинамика поверхностных явлений; адсорбция, смачивание и капиллярные явления (адсорбция на гладких поверхностях и пористых адсорбентах, капиллярная конденсация); адгезия и смачивание; поверхностно-активные вещества; механизмы образования и строение двойного электрического слоя; электрокинетические явления; устойчивость дисперсных систем (седиментация в дисперсных системах, термодинамические и кинетические факторы агрегативной устойчивости); мицеллообразование; оптические явления в дисперсных системах; системы с жидкой и газообразной дисперсионной средой: золи, суспензии, эмульсии, пены, пасты; структурообразование в коллоидных системах.*

Настоящее учебное пособие разработано на основе данного стандарта и содержит необходимый учебный и методический материал. В состав пособия введены также разделы, не вошедшие в данный ГОС, но позволяющие составить более цельную картину обсуждаемых явлений. Эти разделы выделены символами (▼▲) и не являются обязательными.

## **§1. Основы термодинамики поверхностных явлений**

### **Поверхностная энергия и поверхностное натяжение**

Причина возникновения поверхностных явлений заключается в различном состоянии атомов или молекул, расположенных на поверхности и в объёме одной и той же фазы. В первую очередь речь идёт об особом *энергетическом состоянии* поверхностных атомов или молекул. Понятно, что молекулы на поверхности фазы, в отличие от молекул, находящихся в её объёме, имеют иное окружение и взаимодействуют не только друг с другом, но и с молекулами смежной фазы (рис. 1).

Во внутренних слоях фазы (рис.1, фаза 2, а) силы взаимодействия каждой молекулы в среднем во времени одинаковы во всех направлениях, полностью скомпенсированы и их равнодействующая равна нулю. Поэтому, например, перемещение молекулы жидкости или газа внутри собственной фазы в любом направлении не связано с выделением или поглощением энергии. Перемещаясь внутри жидкости, молекула не совершает работы. Иначе обстоит с молекулами, находящимися на фазовой поверхности или на границе раздела фаз. Они имеют неодинаковое окружение и испытывают неодинаковое влияние сил межмолекулярного взаимодействия со стороны каждой из соприкасающихся фаз (рис.1, фаза 2, б). В результате плотность энергии (полной и свободной), энтропия и состав фазы в поверхностном слое отличаются от их значений в объёме. Чем больше различие в напряжённости межмолеку-

лярных сил, действующих в каждой из фаз, тем больше потенциальная энергия межфазовой поверхности. Кратко её называют **поверхностной энергией**. В общем случае равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия поверхностных молекул *перпендикулярна* к поверхности раздела и направлена в сторону фазы с более интенсивным межмолекулярным взаимодействием. Так, например, на границе раздела жидкости с собственным паром или с воздухом (рис.1) силы межмолекулярного взаимодействия из-за их разной плотности оказываются существенно большими со стороны жидкости (стрелки ↑).

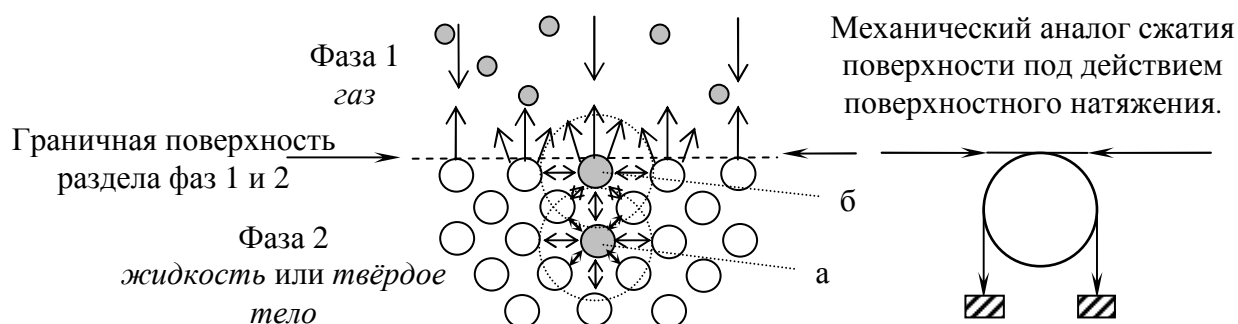


Рис. 1. Появление поверхностной энергии на границе раздела двух разных фаз:

- ↑ - нескомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия поверхностных молекул в фазе 2 и возникновение поверхностной энергии.
- ↓ - скомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия внутри фазы 2.
- ↓ - действие сил внутреннего давления.
- ↔ - действие сил поверхностного натяжения

Равнодействующая этих сил направлена в сторону жидкости (стрелки ↓) и стремится втянуть поверхностную молекулу внутрь жидкости.

Эта сила, отнесённая к единице площади поверхности раздела, носит название *внутреннего давления* и является важной характеристикой жидкости. Понятно, что чем полярнее вещество, тем внутреннее давление выше. Например, внутреннее давление воды составляет  $14800 \text{ атм}$ , а менее полярного бензола -  $3800 \text{ атм}$ . Такие огромные значения внутреннего давления объясняют также практическую несжимаемость жидкостей под действием обычных давлений. Втягивая поверхностные молекулы внутрь фазы, внутреннее давление стремится уменьшить поверхность до возможного минимума. Это объясняет также, почему капля жидкости в невесомости принимает сферическую форму: поверхность шара является наименьшей поверхностью, ограничивающей данный объём.

В физике при изучении этих явлений было сформулировано понятие о силе, действующей на единицу длины контура границы раздела и обуславливающей сокращение поверхности жидкости. Эта сила направлена тангенциально (касательно) поверхности жидкости и называется силой *поверхностного натяжения*, или просто **поверхностным натяжением**. Физическая сущность поверхностного натяжения для наглядности продемонстрирована также на рис. 1 в виде механического блока, который преобразует силу тяжести

в силу горизонтального натяжения (сжатия). Применительно к границе двух конденсированных фаз (например, жидкость – жидкость или твёрдое тело – жидкость) обычно употребляют термин «*межфазное натяжение*», реже «пограничное натяжение».

Следует отметить, что представление о силах, действующих на границе фазовой поверхности, составляют основу учения о поверхностном натяжении и рассматриваются подробно в курсах физики. Само понятие «поверхностное натяжение» было введено в физику ещё до того, как была разработана *термодинамика поверхностных явлений*. В отличие от силового подхода термодинамика для объяснения поверхностных явлений использует энергетические представления.

Согласно основам термодинамики все самопроизвольно протекающие процессы подчиняются принципу минимума энергии, известному как второе начало (закон) термодинамики. В соответствии с ним отмеченное выше стремление к самопроизвольному уменьшению поверхности раздела системы должно сопровождаться снижением поверхностной энергии. Это означает, что самопроизвольное увеличение поверхности раздела фаз невозможно и требует совершения работы против сил внутреннего давления. Эта работа  $W$  в обратимых изотермических условиях при постоянстве состава *пропорциональна* площади образующейся новой поверхности  $s$ :

$$-dW = \sigma ds \quad (1)$$

где  $W$  – работа образования поверхности раздела, Дж;  
 $\sigma$  – коэффициент пропорциональности, называемый удельной свободной поверхностной энергией или поверхностным натяжением, Дж/м<sup>2</sup>;  
 $s$  – площадь поверхности раздела, м<sup>2</sup>.

Образование новой поверхности в результате совершённой работы  $W$  приводит к увеличению поверхностной энергии такой системы. В термодинамике максимальная работа  $W$ , взятая со знаком «минус», равна при  $p=const$  увеличению энергии Гиббса  $\Delta G > 0$  (изобарный потенциал), а при  $V=const$  увеличению энергии Гельмгольца  $\Delta F > 0$  (изохорный потенциал) и называется в общем случае свободной энергией. Применительно к образованию новой поверхности она называется свободной поверхностной энергией. Её величина, отнесённая к единице поверхности, называется *удельной свободной поверхностной энергией* и обозначается символом « $\sigma$ ».

Оба подхода одинаково трактуют действие сил межмолекулярного (межфазового) взаимодействия и стремление таких систем к самопроизвольному уменьшению поверхности раздела. Коэффициент  $\sigma$  в уравнении 1 численно равен одновременно и работе образования единицы новой поверхности, и удельной свободной поверхностной энергии, и определяет поверхностное (межфазовое) натяжение. Поэтому все три понятия обозначаются одним символом  $\sigma$ . При единстве обоих подходов, тем не менее, необходимо учитывать, что размерность используемых в них величин поверхностного на-

тяжения разная. При силовом подходе величина поверхностного натяжения измеряется в единицах силы на единицу длины Н/м, при энергетическом – в единицах энергии на единицу поверхности Дж/м<sup>2</sup>. Соотношение между единицами поверхностного натяжения и поверхностной энергии в разных системах измерения можно представить схемой:

$$1 \text{ Дж/м}^2 = 1000 \text{ эрг/см}^2 = 1 \text{ Н/м} = 1000 \text{ дин/см} = 1000 \text{ мДж/м}^2.$$

С увеличением суммарной поверхности возрастает и величина поверхностной энергии, и наоборот. В общем виде связь поверхностной энергии с различными термодинамическими функциями для разных условий можно выразить следующим образом:  $-\dot{W} = \Delta F = \Delta G = \sigma s$ . (2)

Количественно поверхностная энергия может быть получена из общего термодинамического выражения для внутренней энергии  $U$  системы, например, в изохорных условиях при  $V = \text{const}$ :

$$U = F + TS, \quad (3)$$

где  $U$  – внутренняя энергия,  
 $F$  – энергия Гельмгольца,  
 $T$  – температура,  
 $S$  – энтропия.

Для изохорных условий энтропия может быть записана в виде:  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ , поэтому, произведя соответствующую замену  $S$  в уравнении 3, получим:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (4)$$

Это - *уравнение Гиббса – Гельмгольца*, которое можно применить для определения поверхностной энергии. При обратимом изохорно-изотермическом увеличении площади поверхности на единицу, например для однокомпонентной жидкости, внутренняя энергия  $U$  будет соответствовать полной поверхностной энергии этой единичной поверхности, а увеличение энергии Гельмгольца  $F$  будет равно её поверхностному натяжению  $\sigma$ , т.е.  $\sigma = F$ . Произведя соответствующую замену, получим уравнение Гиббса–Гельмгольца для процесса образования единичной поверхности:

$$U = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V \quad (5)$$

Удобнее обозначить полную поверхностную энергию через  $U_s$ , где индекс  $s$  означает отнесение потенциала к единице поверхности, и переписать это уравнение для поверхности в следующей форме:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V \quad (6)$$

Из уравнений 5 и 6 видно, что *полная* внутренняя (удельная) поверхностная энергия складывается из двух составляющих, получивших название *свободной* и *связанной* поверхностной энергии. Первая определяется величиной  $\sigma$  (энергией Гиббса или Гельмгольца в зависимости от условий образова-



ния поверхности, или поверхностным натяжением), вторая – скрытым тепловым эффектом  $TS$  при образовании единицы новой поверхности. Скрытая теплота образования поверхности равна количеству теплоты, которое необходимо сообщить телу, чтобы при постоянной температуре увеличить его поверхность на единицу площади. Это означает, что её значение в уравнении 6 должно быть положительным, т.е.  $-T(\partial\sigma/\partial T)_V > 0$ . Поэтому полная поверхностная энергия всегда превосходит поверхностное натяжение твёрдых и жидких тел. Например, для воды величина  $-\partial\sigma/\partial T \approx 0,1541$  эрг/см<sup>2</sup>·град, а поверхностное натяжение на границе с воздухом  $\sigma = 72$  эрг/см<sup>2</sup> и, следовательно, при стандартной температуре 298К полная поверхностная энергия 1 см<sup>2</sup> воды будет равна:  $72,0 + 298 \cdot 0,1541 = 118$  эрг, т.е.  $> 72$  эрг.

Характер изменения основных термодинамических параметров поверхности в зависимости от температуры показан на рис.2. Видно, что свободная поверхностная энергия  $\sigma$  с ростом температуры уменьшается практически линейно, а скрытая теплота образования поверхности  $q_s$ , наоборот, увеличивается.

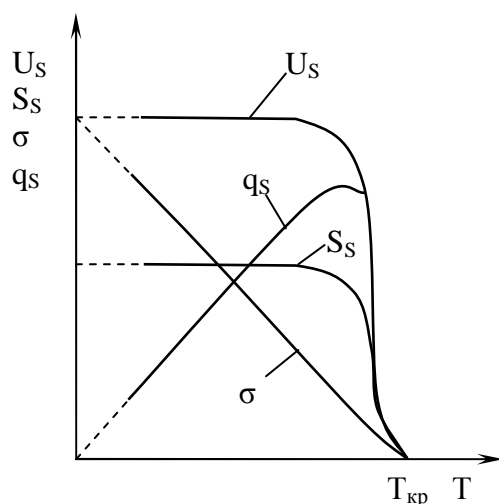


Рис. 2. Зависимость термодинамических параметров поверхности  $U_s$ ,  $S_s$ ,  $\sigma$  и  $q_s = -T(\partial\sigma/\partial T)$  от температуры  $T$ .  $T_{кр}$  – критическая температура.

В результате полная поверхностная энергия  $U_s$  вдали от критической точки практически не зависит от температуры. При этом энтропия  $S_s$ , как и температурный коэффициент  $-\partial\sigma/\partial T$  от температуры не зависят. Для многих веществ экспериментально показано, что в не очень широком температурном интервале уменьшение  $\sigma$  с температурой выражается формулой:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \alpha\sigma_0, \quad (7)$$

где  $\alpha$  – константа (для разных жидкостей составляет  $0,002 - 0,004 \text{ K}^{-1}$ ),  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение при выбранной начальной температуре.

По мере приближения к критической температуре  $T_{кр}$  плотности сосуществующих фаз (жидкости и пара) сближаются, а при достижении  $T_{кр}$  граница раздела фаз исчезает, и все энергетические характеристики поверхности становятся равными нулю.

Таким образом, любая система, имеющая межфазовую поверхность раздела, обладает некоторым избытком поверхностной энергии. Такое состояние с точки зрения термодинамики принципиально неустойчиво. В силу второго начала термодинамики система стремится самопроизвольно уменьшить этот запас путём перехода в более устойчивое равновесное состояние. Все связанные с этим процессы, в ходе которых достигается то или иное состояние равновесия, называются поверхностными явлениями. Чем большим

запасом поверхностной энергии обладает система, тем она менее устойчива и тем более характерны для неё поверхностные явления. Так как величина поверхностной энергии равна произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности, то она может уменьшаться как за счёт сокращения поверхности, так и за счёт снижения поверхностного натяжения. Более подробное содержание этих факторов дано ниже в §§2 и 3.

## **§2. Поверхностное натяжение и природа вещества**

Поверхностное (межфазовое) натяжение является важной физико-химической характеристикой твёрдых и жидких тел. В общем случае его величина зависит от природы граничных сред, температуры и растворённых примесей. Величина поверхностного натяжения является мерой интенсивности молекулярно-силового поля в поверхностном слое и фактором гетерогенности. Поскольку поверхностное натяжение является результатом нескомпенсированности межмолекулярного взаимодействия в разных фазах, оно определяется разностью интенсивности взаимодействия внутри каждой фазы (*когезии*) и взаимодействия молекул различных фаз (*адгезии*). Интенсивность межмолекулярных взаимодействий внутри фазы в теории поверхностных явлений обычно обозначают термином «полярность». Полярность вещества в очень большой степени связана с такими параметрами, как дипольный момент молекул, диэлектрическая проницаемость, поляризуемость молекул, способность к образованию водородной связи между молекулами. Существенную роль играют также плотность (молярный объём) вещества, геометрия строения молекул, ориентация молекул в поверхностном слое, определяющая направление силовых полей, возможная взаимная растворимость граничащих фаз, их химическое взаимодействие. Кроме этого в реальных твёрдых телах дополнительный вклад в свободную энергию поверхности вносят дефекты кристаллической решётки, рёбра и вершины кристаллов, границы зёрен (в поликристаллических телах). Поверхностное натяжение на разных кристаллических гранях также различно. В этой связи граничная поверхность может быть энергетически однородной (или эквипотенциальной) и энергетически неоднородной.

Экспериментальные методы определения поверхностного натяжения применимы лишь к двухфазным системам с легко подвижной, обратимо изменяемой поверхностью раздела газа с жидкостью или двух несмешивающихся жидкостей. Для определения поверхностного натяжения на границе жидкость – пар или жидкость – газ применяют разные методы: капиллярного поднятия, взвешивания или счёта капель, наибольшего давления пузырьков, отрыва кольца и ряд других, описываемых обычно в курсах физики. Аналогичными методами определяется поверхностное натяжение на границе жидкость – жидкость. Прямых методов определения поверхностного натяжения твёрдых тел, к сожалению, не существует. Существуют лишь косвенные ме-

тоды, например, основанные на законе В. Томсона (Кельвина), связывающего растворимость вещества с размером его малых частиц и поверхностным натяжением. Более подробно с методиками экспериментального определения поверхностного натяжения можно ознакомиться в отдельном методическом указании и специальной литературе.

В таблице 1, как пример, приведены известные в литературе значения  $\sigma$  некоторых жидкостей на границе с воздухом или паром этой же жидкости.

Таблица 1.

**Поверхностное натяжение некоторых жидкостей на границе с воздухом или паром**

Жидкое вещество	Температура, °С	$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	Жидкое вещество	Температура, °С	$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>
Гелий (жидк.)	-270,5	0,30	Глицерин	20	63,4
Азот (жидк.)	-195	9,8	Вода	25	71,95
Гексан	20	18,4	Расплав NaCl	810	113
Октан	20	21,8	Расплав AlCl <sub>3</sub>	452	125
Этанол	20	22,8	Ртуть	20	472
Ацетон	20	23,8	Натрий (расплав)	97	202
Бензол	20	28,8	Золото (расплав)	1200	1120
Сероуглерод	20	37,7	Железо (расплав)	1535	1880
Фенол	20	42,3	Железо (крисст.)	298	3959

Видно, что самое малое поверхностное натяжение оказывается у сжиженных инертных газов, симметричные (неполярные) молекулы которых обладают ничтожной поляризуемостью. Поверхностное натяжение органических жидкостей возрастает с увеличением их полярности. Обратим внимание на относительно большую величину поверхностного натяжения воды по сравнению с другими жидкостями. Это связывают не только с высокой полярностью молекул воды, но и их способностью к образованию водородных связей. Ещё выше поверхностное натяжение расплавленных солей и металлов, для которых характерны более сильные связи: ионная и металлическая. По этим же причинам и с учётом более высокой плотности твёрдых тел их поверхностная энергия, определённая косвенными методами, оказывается существенно большей, чем в случае жидкостей (Таблица 2).

Таблица 2. .

**Поверхностное натяжение некоторых кристаллов**

Твёрдое тело	Температура, °С	Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>
CaF <sub>2</sub>	30	2500
SrSO <sub>4</sub>	30	1400
BaSO <sub>4</sub>	25	1250
PbF <sub>2</sub>	25	900
AgCrO <sub>4</sub>	26	575
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	30	270
PbI <sub>2</sub>	30	130

С ростом температуры поверхностное натяжение жидкостей уменьшается. У чистых жидкостей, особенно неполярных, оно снижается практически линейно (см. рис.2), у других веществ - не столь явно.

На границе двух несмешивающихся жидкостей действие силовых полей между двумя фазами значительно сильнее, чем при контакте жидкости с газом или паром. Поэтому нескомпенсированность энергетического состояния поверхностных молекул со стороны каждой из фаз выражена в меньшей степени. Это приводит к понижению межфазового поверхностного натяжения обеих жидкостей по сравнению со случаем, когда каждая из них находится в контакте с газом.

Г.Н.Антонов в 1907 году показал, что поверхностное натяжение между двумя несмешивающимися жидкостями аддитивно и приближённо равно разности между поверхностными натяжениями взаимно насыщенных жидкостей на их границе с воздухом (правило Антонова):

$$\sigma_{12} = \sigma_1'' - \sigma_2', \quad (8)$$

- где  $\sigma_1''$  – поверхностное натяжение на границе с воздухом насыщенного раствора жидкости 2 в жидкости 1,  
 $\sigma_2'$  – поверхностное натяжение на границе с воздухом насыщенного раствора жидкости 1 в жидкости 2,  
 $\sigma_{12}$  – межфазное натяжение на границе взаимно насыщенных растворов первой жидкости во второй и второй в первой.

В таблице 3 приведены данные, демонстрирующие соблюдение правила Антонова для воды и ряда несмешивающихся с ней жидкостей.

Таблица 3.

**Поверхностное натяжение на границе взаимно насыщенных жидкостей (жидкость – вода) и на границе этих жидкостей с воздухом**

Жидкость	Температура, °С	Поверхностное натяжение на границе с воздухом, Дж/м <sup>2</sup>		Поверхностное натяжение на границе двух жидких фаз (жидкость – вода), Дж/м <sup>2</sup>	
		водный слой	органический слой	вычислено	эксперимент
Бензол	19	63,2	28,8	34,4	34,4
Анилин	26	46,4	42,2	4,2	4,8
Хлороформ	18	59,8	26,4	33,4	33,8
ССl <sub>4</sub>	17	70,2	26,7	43,5	43,8
Амиловый спирт	18	26,3	21,5	4,8	4,8
Крезол	18	37,8	34,3	3,5	3,9

Видно, что корреляция вполне удовлетворительная и что понижение поверхностного натяжения тем значительнее, чем меньше разность полярностей обеих жидкостей. При сближении свойств граничащих жидкостей их взаимная растворимость увеличивается, и значение межфазового натяжения уменьшается. Жидкости, близкие по полярности, смешиваются друг с другом во всех отношениях и, очевидно, поверхностное натяжение между ними

должно стремиться к нулю. В предельном случае – при неограниченной растворимости – межфазная граница исчезает.

Если молекулы одной из жидкостей содержат одновременно полярные и неполярные группы (спирты, амины, органические кислоты), то они способны ориентироваться в поверхностном слое полярной группой в сторону наиболее полярной фазы. В этом случае правило Антонова не соблюдается, поскольку строение поверхностного слоя не отражает строения фазы. Поверхностное натяжение жидкостей, содержащих такие молекулы, а также поверхностное натяжение растворов, имеет свои особенности. Более подробно эти вопросы рассматриваются в разделе, посвящённом поверхностно-активным веществам (ПАВ).

### **§ 3. Поверхностные явления в дисперсных системах и их классификация**

Вторым фактором, определяющим величину поверхностной энергии, является площадь поверхности раздела фаз. Поверхностные явления могут иметь место в различных системах, склонность к их проявлению в разных системах зависит в общем случае от *величины поверхности раздела* соприкасающихся фаз и *интенсивности межмолекулярного взаимодействия* на их границе. Для разных систем вклад поверхностных явлений в общую сумму свойств (поверхностных и объёмных) может меняться в самых широких пределах. Для одной и той же системы доля поверхностных явлений растёт с увеличением доли молекул, выходящих на фазовую поверхность. Поэтому, когда каждая из фаз представлена сравнительно крупными частицами, роль поверхности раздела фаз крайне мала. В таких системах преобладают объёмные свойства, тогда как поверхностные явления практически не проявляются или существенны при очень большой поверхности (например, макросистемы в виде нефтяных пятен на поверхности водоёмов). По мере измельчения (диспергирования) частиц вещества одной из фаз их суммарная поверхность увеличивается, и роль поверхностных явлений возрастает.

Для удобства сравнения различных систем, размера их частиц и величины поверхности раздела фаз пользуются понятиями дисперсность (раздробленность) и удельная поверхность систем.

*Дисперсность  $D$*  – это количественная мера раздробленности системы, представляющая собой величину, обратную размеру (диаметру) дисперсной частицы  $a$ :

$$D = \frac{1}{a}, \text{ см}^{-1} \quad (9)$$

*Удельная поверхность  $S_{уд}$*  – это величина межфазной поверхности, приходящаяся на единицу объёма (или массы) дисперсной фазы:

$$S_{уд} = \frac{S_{12}}{V_1} \quad \text{или} \quad S_{уд} = \frac{S_{12}}{m_1} \quad (10)$$

где  $S_{12}$  – поверхность между фазами 1 и 2;

$V_1$  – объём дисперсной фазы;

$m_1$  – масса дисперсной фазы.

Все эти величины взаимосвязаны. Чем меньше размеры частиц, тем больше дисперсность и удельная поверхность, и наоборот.

Для наглядности в таблице 4 показано изменение удельной поверхности вещества на примере частицы кубической формы и объёмом  $1 \text{ см}^3$  при её дроблении на кубики меньших размеров.

Таблица 4. .

**Изменение  $S_{\text{уд}}$  при дроблении  $1 \text{ см}^3$  вещества.**

Длина ребра кубика $a$ , см	Дисперсность $D$ , $\text{см}^{-1}$	Число кубиков $N$	Объём кубика $v$ , $\text{см}^3$	Поверхность кубика $s$ , $\text{см}^2$	$S_{\text{уд}}=S_{12}/V_1$ , $\text{см}^2/\text{см}^3$
1	1	1	1	6	6
$1 \cdot 10^{-1}$ (1мм)	10	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^1$
$1 \cdot 10^{-2}$	$10^2$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^{-3}$	$10^3$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-4}$ (1мк)	$10^4$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-5}$ (100нм)	$10^5$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^5$ (60 м <sup>2</sup> )
$1 \cdot 10^{-6}$ (10нм)	$10^6$	$1 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{-18}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^6$ (600 м <sup>2</sup> )
$1 \cdot 10^{-7}$ (1нм)	$10^7$	$1 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$6 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^7$ (6000 м <sup>2</sup> )

Видно, что по мере измельчения одного и того же образца величина его удельной поверхности многократно возрастает. Это должно сопровождаться увеличением доли поверхностных атомов (молекул). Например, при размере частиц порядка 10 нм (нанометров) величина удельной поверхности составляет сотни квадратных метров на грамм или кубический сантиметр вещества. Понятно, что при такой степени дисперсности большая часть атомов или молекул дисперсных частиц расположена на их поверхности, чем находится внутри объёма. При размере частиц порядка 1 нм практически всё вещество находится на поверхности. Одновременно с этим качественно меняются поведение и свойства таких раздробленных (дисперсных) систем.

Напомним, что в зависимости от степени дисперсности и особенностей поведения все дисперсные системы подразделяют на молекулярные, высокодисперсные и грубодисперсные.

Зависимость величины удельной поверхности дисперсной системы от размера её частиц (дисперсности  $D$ ) и границы существования разных дисперсных систем продемонстрированы на рис. 3.

Из рисунка 3 видно, что по мере измельчения вещества его удельная поверхность возрастает гиперболически. Также видно, что переход от грубодисперсных систем к молекулярно-дисперсным непрерывен и границы между ними условны. Однако, каждый из типов этих систем качественно вполне специфичен. Связано это с величиной дисперсности и влиянием удельной поверхности. Так, с одной стороны, в молекулярно-дисперсных системах ( $D > 10^7$ ), например, в истинных растворах или смесях газов, удельная поверхность вообще отсутствует, поскольку отдельные молекулы фазовой поверхностью не обладают (поверхностью в обычном понимании). С другой стороны, в грубодисперсных системах, особенно с дисперсностью  $D$  меньше

$10^3$ , удельная поверхность мала настолько, что проявление поверхностных свойств незначительно. И лишь высокодисперсные (коллоидные) системы с дисперсностью от  $10^5$  до  $10^7$  имеют наиболее высокоразвитую удельную поверхность. Их частицы настолько малы, что не видимы в микроскоп, обладают относительно высокой подвижностью и отличаются особыми молекулярно-кинетическими, оптическими и другими свойствами, в том числе и поверхностными явлениями, составляющими предмет коллоидной химии. Осо-

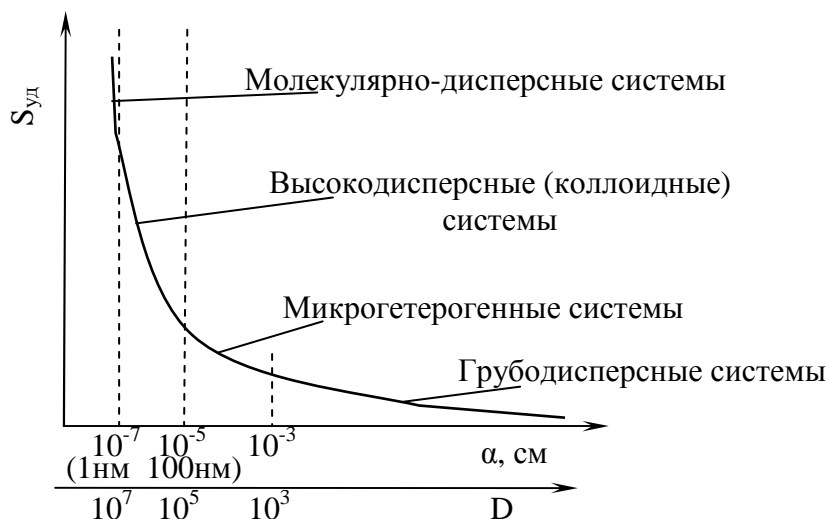


Рис.3. Зависимость удельной поверхности системы  $S_{уд}$  от размера её частиц  $\alpha$  (дисперсности  $D$ ).

бенностью и характерными признаками коллоидных систем являются гетерогенность и высокая дисперсность. Такие системы обладают большим запасом или избытком поверхностной энергии. Связано это с тем, что по мере измельчения всё большая доля молекул измельчаемой (диспергируемой) фазы оказывается на фазовой поверхности, чем в объёме фазы. Отметим, что в курсе коллоидной химии, несмотря на предельный размер 100 нм, установленный для коллоидных частиц, обычно рассматриваются и менее высокодисперсные системы (микрогетерогенные и грубодисперсные). Объясняется это тем, что их частицы, хотя и имеют более крупные размеры (видны в микроскоп), но во многом схожи по свойствам с коллоидными системами. К их числу относятся порошки, суспензии, эмульсии, пены и ряд других систем, имеющих огромное практическое значение.

Таким образом, любая межфазная граница раздела характеризуется наличием свободной поверхностной энергии. Её величина возрастает с увеличением дисперсности и удельной поверхности системы. Высокодисперсные (коллоидные) системы, обладая большим запасом поверхностной энергии, являются термодинамически неустойчивыми и проявляют высокую активность в стремлении самопроизвольно тем или иным путём снизить этот запас энергии. Это и является причиной как самих поверхностных явлений, так и их разнообразия. Стремление любой, особенно высокодисперсной, системы к

уменьшению запаса поверхностной энергии  $\sigma s$  и пути её реализации можно для наглядности представить в виде следующей схемы:



Данная схема позволяет обосновать наличие двух видов поверхностных явлений: *химических*, обусловленных сорбционным изменением состава поверхностного слоя, и *физических*, сопровождающихся изменением формы и величины поверхности раздела. Реализация каждого из них приводит к снижению запаса поверхностной энергии:

(путь 1) в результате уменьшения межфазового натяжения  $\sigma$  за счёт адсорбции (поглощения) на поверхность раздела тех или иных веществ из одной из смежных фаз;

(путь 2) в результате уменьшения суммарной поверхности системы  $s$  за счёт слипания, слияния, искривления поверхности и др.

В большинстве случаев стремление к уменьшению поверхностной энергии сочетает оба вида явлений и усложняет их классификацию. Ю.Г.Фроловым [1] предложено классифицировать поверхностные явления на основе объединённого уравнения первого и второго начал термодинамики. Для любой гетерогенной системы его можно записать в виде:

$$dG = -SdT + Vdp + \underbrace{\sigma ds}_{\text{circled}} + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (12)$$

где  $G$  – энергия Гиббса,  $S$  – энтропия,  $T$  – температура;  $V$  – объём;  $p$  – давление;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $s$  – площадь поверхности;  $\mu_i$  – химический потенциал компонента  $i$ ;  $n_i$  – число молей компонента  $i$ ;  $\varphi$  – электрический потенциал;  $q$  – количества электричества.

Это уравнение выражает приращение энергии Гиббса системы через алгебраическую сумму приращений других видов энергии. Стрелки указывают на пять возможных процессов превращения поверхностной энергии (соответственно, слева направо): 1) в энергию Гиббса  $dG$ ; 2) в теплоту  $-SdT$ ; 3) в механическую энергию  $Vdp$ ; 4) в химическую энергию  $\sum \mu_i dn_i$ ; 5) в электрическую энергию  $\varphi dq$ . Это демонстрирует более широкие возможности достижения минимума энергии и отвечает определённым поверхностным явлениям, например, (следуя по схеме слева направо) таким как 1) изменение реакционной способности с изменением дисперсности, 2) адгезия и смачивание, 3) капиллярность, 4) адсорбция, 5) электрические явления.

Для удобства изложения учебный материал расположен в двух главах, посвящённых условно физическим и химическим поверхностным явлениям.



## Глава первая. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.

### § 1. Адгезия и когезия

Поверхностное натяжение, как было показано выше, является результатом нескомпенсированности межмолекулярного взаимодействия в разных фазах. Оно определяется разной интенсивностью взаимодействия внутри каждой фазы и взаимодействия молекул различных фаз. В этой связи в гетерогенных системах обычно различают два типа межмолекулярных взаимодействий: внутрифазное и межфазное. (О природе межмолекулярного взаимодействия см. §2 на стр. 43).

В первом случае взаимное притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы называют *когезией*. Именно она определяет возможность различных веществ существовать в конденсированном состоянии, а также ряд их свойств, например, механических. Как известно, для того чтобы разорвать любое вещество на две части требуется совершить определённую работу против сил когезии.

К межфазным взаимодействиям относятся такие поверхностные явления как адгезия (прилипание), смачивание и растекание.

*Адгезия* – взаимодействие между приведёнными в контакт поверхностями конденсированных фаз разной природы. Адгезия, следовательно, характеризует прилипание вещества одной фазы к веществу другой фазы и измеряется работой разрыва (или сопротивлением разрыву) соприкасающихся фаз на единицу площади контакта.

*Смачивание* и *растекание* – это адгезионные взаимодействия между твёрдым и жидким телами при взаимодействии трёх фаз (см. ниже §2).

Схему для расчёта работы адгезии и работы когезии можно проиллюстрировать с помощью рис. 4 и рис. 5 соответственно.

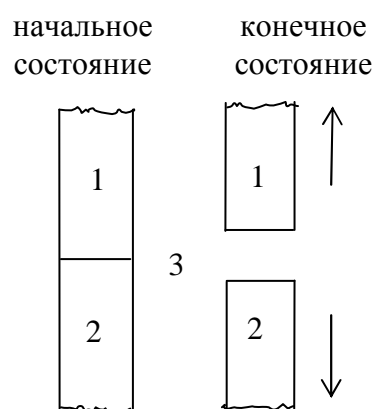


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая понятие адгезии.

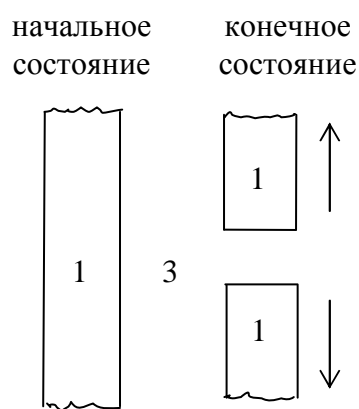


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая понятие когезии.

На рис. 4 показан отрыв столбиков единичного сечения двух различных фаз (1 и 2), находящихся в адгезионном контакте. Для этого требуется совершить работу  $W_{\text{разр}}$  против сил адгезии или работы адгезии  $W_a$ . При этом затрачивается энергия на возникновение двух новых поверхностей раздела

этих фаз с газом или воздухом (фаза 3) с поверхностным натяжением  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{23}$  соответственно. Одновременно перестаёт существовать поверхность раздела этих фаз между собой, характеризующаяся межфазовым натяжением  $\sigma_{12}$ . Это означает, что в данном процессе работа по разрыву  $W_{\text{разр}}$  противоположна работе адгезии  $W_a$  и сопровождается изменением энергии Гиббса  $\Delta G$ :

$$-W_{\text{разр}} = W_a = \Delta G,$$

где  $\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$

Для начального состояния поверхностная энергия Гиббса обусловлена действием только межфазового натяжения между двумя фазами:

$$G_{\text{нач}} = \sigma_{12}.$$

Для конечного состояния поверхностная энергия Гиббса обусловлена образованием двух новых поверхностей, поэтому:

$$G_{\text{кон}} = \sigma_{13} + \sigma_{23}.$$

В результате получим уравнение, характеризующее изменение свободной энергии при адгезии двух столбиков:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \sigma_{13} + \sigma_{23} - \sigma_{12}.$$

Таким образом, работа адгезии  $W_a$  может быть рассчитана по формуле:

$$\boxed{W_a = \sigma_{13} + \sigma_{23} - \sigma_{12}} \quad (13)$$

Это уравнение называют *уравнением Дюпре*. Видно, что адгезия зависит от поверхностного натяжения контактирующих фаз и увеличивается в первую очередь с уменьшением межфазового натяжения  $\sigma_{12}$  – различия в полярностях между фазами 1 и 2. Понятно, что при снижении  $\sigma_{12}$  до нуля межфазовое натяжение и межфазовая поверхность исчезнут. Это может происходить, например, при взаимном растворении фаз.

Подобную схему можно применить к когезионному разрыву столбика одной фазы (рис.5). Понятно, что работа по разрыву  $W_{\text{разр}}$  против когезии  $W_k$  будет затрачиваться только на образование двух единичных поверхностей с поверхностным натяжением  $\sigma_{13}$ :

$$\boxed{W_k = 2\sigma_{13}} \quad (14)$$

В этом процессе также работа по разрыву  $W_{\text{разр}}$  противоположна работе когезии  $W_k$  и сопровождается изменением энергии Гиббса  $\Delta G$ :

$$-W_{\text{разр}} = W_k = \Delta G$$

Поскольку внутри единой фазы все силы межмолекулярного взаимодействия скомпенсированы и межфазовая поверхность раздела отсутствует, то при когезионном разрыве для начального состояния  $G_{\text{нач}} = 0$ . Образование двух одинаковых поверхностей в результате когезионного разрыва сопровождается появлением поверхностной энергии Гиббса  $G_{\text{кон}} = 2\sigma_{13}$ .

Следовательно,  $\Delta G = G_{\text{кон}} = 2\sigma_{13}$ .

Сопоставление величин работы когезии и адгезии даёт наглядное представление о соотношении сил сцепления между молекулами внутри одного

вещества в виде жидкого или твёрдого тела и молекулами двух разнородных жидких или твёрдых тел. Эти явления обуславливают прочностные свойства различных материалов и их соединений.

Следует отметить, что уравнение 14 справедливо только для легкоподвижных жидкостей. Для твёрдых тел вместо этого часто используют понятие *когезионной прочности* – предельно высокой прочности, которой бы обладало данное тело в случае (идеальной) бездефектной структуры. Причина в том, что прочность реальных тел из-за дефектов их структуры намного (иногда в тысячи раз) ниже когезионной. Адгезия между двумя твёрдыми телами также обычно весьма мала, поскольку из-за неровностей поверхности реальная площадь контакта твёрдых тел гораздо меньше, чем кажущаяся площадь соприкосновения. Поэтому использование уравнения Дюпре (13) при оценке адгезии двух твёрдых тел также не вполне правомерно. Если соприкасающиеся тела находятся в пластичном или эластичном состоянии, то адгезия между ними увеличивается. Только на границе раздела двух жидкостей или твёрдого тела и жидкости вследствие полного контакта по всей площади соприкосновения адгезия достигает предельно высокого значения.

## **§ 2. Смачивание и растекание.**

При одновременном контакте трёх несмешивающихся фаз установление равновесия в такой системе определяется соотношением взаимной адгезии всех трёх фаз. Если хотя бы одна из фаз – жидкость, то её подвижная граница может изменять форму, удовлетворяя стремлению системы к минимуму поверхностной энергии. При этом капля жидкости, нанесённая на поверхность твёрдого тела или другой жидкости, может либо *растекаться* по поверхности и *смачивать* её, либо не растекаться и оставаться на ней в виде капли (линзы). Принципиальное различие между поверхностным явлением адгезии и поверхностным явлением *смачивания* состоит в том, что смачивание имеет место при наличии трёх сопряжённых фаз. Таким образом, *смачивание* – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твёрдым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трёх несмешивающихся фаз, одна из которых является газом (воздухом). Смачивание может быть полным и неполным, вплоть до практически полного несмачивания.

*Полное несмачивание* – это случай, когда капля жидкости старается сохранить свою сферическую форму, едва касаясь твёрдой поверхности. В чистом виде этот случай практически не наблюдается, поскольку между жидкостью и твёрдым телом всегда действуют силы притяжения и в первую очередь силы тяжести. Так ведёт себя капля ртути на стекле или любой неметаллической поверхности.

При *полном смачивании* происходит *растекание* жидкости по твёрдой или жидкой поверхности. При этом капля жидкости, нанесённая на поверх-

ность другой (несмешивающейся) жидкости или твёрдого тела, не остаётся на ней в виде капли (линзы), а растекается по поверхности в виде *поверхностной плёнки* той или иной толщины. Как пример можно привести поведение капли воды на чистом стекле или капли жидкого масла на поверхности воды. Полное смачивание, таким образом, приводит к полному растеканию, т.е. происходит до тех пор, пока слой жидкости не покроет всю поверхность твёрдого тела или пока слой жидкости не станет мономолекулярным.

Понятно, что если молекулы жидкости, нанесённой на поверхность другой жидкости или твёрдого тела, взаимодействуют с их молекулами сильнее, чем между собой (работа адгезии выше работы когезии), то жидкость будет *растекаться* по поверхности. Если молекулы жидкости взаимодействуют друг с другом значительно сильнее (работа когезии выше работы адгезии), то растекания не произойдёт. Таким образом, условие растекания жидкости 1 по поверхности жидкости 2 может быть записано в форме неравенства  $W_a - W_k \geq 0$ , что в соответствии с уравнениями 13 и 14 даёт:

$$\sigma_{23} - \sigma_{13} - \sigma_{12} \geq 0 \quad (15)$$

Следовательно, растеканию жидкости 1 по поверхности жидкости 2 способствует малая величина  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{12}$  и большая величина  $\sigma_{23}$ . Поэтому неполярная жидкость хорошо растекается по поверхности более полярной жидкости. Опыт показывает, что органические кислоты и спирты с длинными цепями, имеющие сродство к воде благодаря наличию полярных функциональных групп, хорошо растекаются по её поверхности; тогда как гексан, не имеющий таких групп, растекается слабее, а сероуглерод и бромформ остаются на поверхности воды в виде линзы. На поверхности ртути, обладающей одним из наиболее высоких значений поверхностного натяжения, растекаются практически все жидкости.

В соответствии с правилом Антонова в уравнение 15 должны входить не поверхностное натяжение чистых жидкостей, а поверхностные натяжения их взаимно насыщенных растворов (в ряде случаев, даже при ничтожной взаимной растворимости, пограничное натяжение жидкостей заметно уменьшается). Поэтому, например, бензол при нанесении на воду вначале растекается, т.к.  $\sigma_{23} - \sigma_{13} - \sigma_{12} = 72,7 - 28,8 - 34,4 = 9,5 > 0$ , а затем стягивается в линзу, т.к.  $\sigma_{23} - \sigma_{13} - \sigma_{12} = 62,2 - 28,8 - 34,4 = -1,0 < 0$  (см. табл. 1 и 3).

Образование *поверхностных плёнок* различных веществ на жидкой поверхности – это одно из наиболее распространённых поверхностных явлений. Они имеют самостоятельное значение и рассматриваются более подробно в последующих разделах.

Между рассмотренными выше крайними случаями смачивания наблюдаются, также, переходные случаи неполного смачивания, когда капля образует с поверхностью тела определённый равновесный угол, называемый *краевым углом смачивания*  $\Theta$  или углом смачивания. Угол смачивания  $\Theta$  принято измерять со стороны жидкости, а его вершина должна располагаться

на линии раздела трёх фаз (рис. 6). Величина  $\Theta$  может меняться от 0 до  $180^\circ$  и служит в качестве меры смачивания. При  $\Theta=0^\circ$  имеет место полное смачивание, при  $\Theta=180^\circ$  имеет место полное несмачивание. Неполному смачиванию отвечает условие  $0 < \Theta < 90^\circ$ .

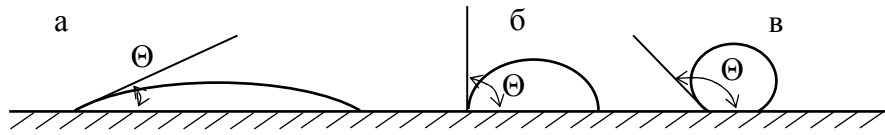


Рис.6. Различные случаи неполного смачивания:  
а) острый угол  $\Theta < 90^\circ$ ; б) прямой угол  $\Theta = 90^\circ$ ; в) тупой угол  $\Theta > 90^\circ$

Рассмотрим пример неполного смачивания на системе, состоящей из капли жидкости 1, нанесённой на поверхность твёрдого тела 2 в среде газа или воздуха 3 (рис. 7). Эти среды имеют разграничивающие их поверхности: поверхность жидкость – воздух с поверхностным натяжением  $\sigma_{1,3}$ ; поверхность твёрдое тело – воздух с поверхностным натяжением  $\sigma_{2,3}$  и поверхность жидкость – твёрдое тело с поверхностным натяжением  $\sigma_{1,2}$ . Действие этих сил показано на рис. 7 соответствующими векторами, приложенными к одной точке на границе или периметре смачивания. Каждая из этих сил направлена перпендикулярно границе взаимодействия трёх фаз (периметру капли на поверхности), тангенциально (касательно) к соответствующей поверхности раздела и стремится сократить эту поверхность.

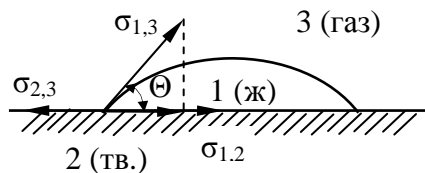


Рис.7. Смачивание на границе трёх фаз.

Форма капли в состоянии равновесия соответствует минимуму энергии Гиббса (или Гельмгольца) системы. При этом действие всех сил будет уравновешено, т.е.

$$\sigma_{1,2} - \sigma_{2,3} + \sigma_{1,3} \cdot \cos \Theta = 0. \quad (16)$$

Это уравнение называется уравнением Юнга.

Решив его относительно  $\cos \Theta$ , получим:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{1,3}} = B. \quad (17)$$

Величина  $B = \cos \Theta$  определяется в первую очередь соотношением величин поверхностной энергии Гиббса (или Гельмгольца) твёрдого тела на границе с жидкостью  $\sigma_{1,2}$  и газовой фазой  $\sigma_{2,3}$  и характеризует способность жидкости смачивать данную поверхность. Поэтому  $B$  называют *смачиванием*.

Значения  $B = \cos \Theta$  меняются в широких пределах  $-1 < \cos \Theta < 1$ . Если угол  $\Theta$  острый (рис. 6, а) и  $\cos \Theta > 0$ , т.е.  $\sigma_{2,3} > \sigma_{1,2}$ , то жидкость *смачивает*

твёрдое тело. Если угол  $\Theta$  тупой (рис.6, б) и  $\cos \Theta < 0$ , жидкость *не смачивает* твёрдое тело. В этом случае  $\sigma_{2,3} < \sigma_{1,2}$ . Поэтому, чем меньше угол  $\Theta$ , тем лучше жидкость смачивает данную поверхность.

Жидкости с малым поверхностным натяжением обычно хорошо смачивают все поверхности. Например, углеводороды, поверхностное натяжение которых невелико и составляет около  $20 - 30$  мДж/м<sup>2</sup>, смачивают практически любую поверхность. Вода, поверхностное натяжение которой при  $20^\circ\text{C}$  составляет  $72$  мДж/м<sup>2</sup>, смачивает лишь гетерополярные вещества (стекло, алюмосиликаты, некоторые минералы, ионные кристаллы). Ртуть (поверхностное натяжение  $472$  мДж/м<sup>2</sup>) практически не смачивает твёрдые тела.

Все поверхности по отношению к смачиванию делятся на *лиофильные* и *лиофобные*.

*Лиофильными* называют поверхности, хорошо смачиваемые жидкостью ( $\cos \Theta > 0$ ), в частности гидрофильными – поверхности, смачиваемые водой; *лиофобными* называют поверхности, не смачиваемые жидкостью ( $\cos \Theta < 0$ ); и гидрофобными – поверхности, не смачиваемые водой.

К веществам с наиболее гидрофобной поверхностью относятся все углеводороды и другие органические соединения с большими углеводородными радикалами. Все эти вещества *олеофильны* (т.е. хорошо смачиваются неполярными органическими веществами, маслами). Из неорганических соединений к веществам со сравнительно гидрофобной поверхностью относятся графит, сера, сульфиды тяжёлых металлов (неионогенные вещества).

Понятно, что смачивание, как самопроизвольный процесс, сопровождается уменьшением свободной энергии. Когда жидкость растекается по твёрдому телу, происходит замена поверхности с большим поверхностным натяжением  $\sigma_{2,3}$  на поверхность с меньшим поверхностным натяжением  $\sigma_{1,2}$ . Уменьшение поверхностной энергии при смачивании сопровождается снижением не только энергии Гиббса, но и внутренней (полной) энергии поверхностного слоя, поэтому смачивание всегда сопровождается выделением тепла. Её величину при нанесении жидкости, взятой с избытком, называют *теплотой смачивания*. Теплота смачивания очень чувствительна к природе поверхности и может служить мерой *лиофобности* или *лиофильности* поверхности. Её измерение особенно ценно в тех случаях, когда определить краевой угол смачивания практически невозможно, например, при смачивании порошков. Теплота смачивания  $1$  см<sup>2</sup> поверхности обычно колеблется от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$  Дж.

Рассмотренные выше закономерности смачивания выполняются не на всех поверхностях, а только на идеально гладких и однородных поверхностях твёрдых тел. Реально же твёрдые тела всегда имеют неоднородности: поры, трещины шероховатости и т.д., от которых зависит краевой угол смачивания и которые затрудняют определение равновесных краевых углов. Отклонения так называемых статических краевых углов от равновесных значений характеризуются *гистерезисом смачивания*.

При наличии гистерезиса смачивания различают краевые углы *натекания* и *оттекания* (рис. 8). Причины, вызывающие гистерезис, могут быть различны: это процессы испарения, растворения, адсорбции, загрязнение поверхности и т.п.

Если к капле жидкости, образующей на твёрдой поверхности равновесный краевой угол, добавить очень небольшое количество жидкости или отобрать из неё небольшое количество жидкости, то в обоих случаях площадь, занимаемая каплей, сразу не изменится. При этом статический краевой угол,

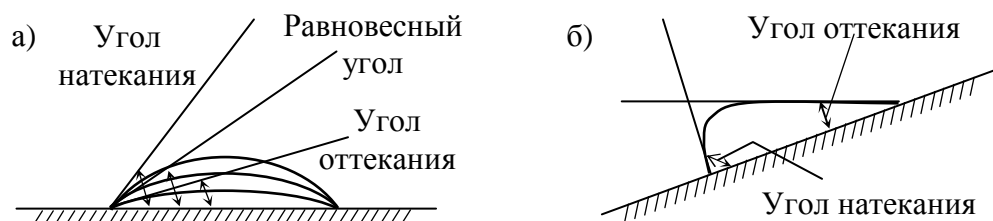


Рис. 8. Формирование статических углов натекания и оттекания при изменении количества жидкости в капле (а) и угла наклона поверхности (б)

характеризующий соответственно натекание и оттекание жидкости увеличится или уменьшится (рис. 8, а). Ещё нагляднее различие углов натекания и оттекания будет заметно, если наклонить пластинку с нанесённой на неё каплей жидкости (рис. 8, б).

Чаще под этими терминами понимают экстремальные значения краевых углов, то есть максимальный угол – угол натекания, а минимальный угол – угол оттекания. Как только достигается экстремальное значение этих углов, площадь, занимаемая каплей, начинает изменяться. Например, при увеличении угла наклона пластинки капля какое-то время удерживается от течения. Начало течения означает преодоление некоего потенциального барьера, тормозящего достижение равновесия. Если на гладкой поверхности за счёт наличия угла смачивания только тормозится достижение краевого угла смачивания, то *шероховатость* поверхности изменяет угол смачивания.

▼ Шероховатость характеризует микрорельеф поверхности: наличие трещинок, впадин, выступов. Количественно шероховатость чаще всего характеризуют коэффициентом шероховатости  $K$  – отношение фактической площади поверхности (с учётом впадин и выступов) к её проекции на горизонтальную плоскость. Следовательно, всегда  $K > 1$ .

Коэффициент шероховатости поверхности связан с краевым углом смачивания уравнением Дерягина – Венцеля:

$$K = \cos\Theta_{ш}/\cos\Theta, \quad (18)$$

где  $\Theta_{ш}$  – равновесный краевой угол на шероховатой поверхности.

Из анализа этого уравнения следует, что шероховатость гидрофильной поверхности повышает её гидрофильность, а шероховатость гидрофобной поверхности повышает её гидрофобность, и наоборот. ▲

Смачивание имеет большое значение для успешного протекания целого ряда технологических процессов. При обогащении природных ископаемых широко используются явления избирательного смачивания и флотации (прилипание малых тяжёлых частиц к пузырькам газа в жидкой среде вследствие неполного смачивания). Явления смачивания лежат в основе процессов, связанных с удалением пыли и других загрязнений. Стирка, беление, крашение текстильных волокон и тканей требует хорошего смачивания. Склеивание различных поверхностей или нанесение на них лакокрасочных материалов (ЛКМ) также требует предварительного смачивания. В строительстве смачивание играет важную роль в процессах измельчения твёрдых тел, при затворении и гидратации минеральных вяжущих веществ. В ряде случаев, наоборот, требуется снижение смачиваемости поверхности. Строительные материалы должны быть по возможности гидрофобными. Гидрофобные поверхности требуются для зонтов, плащей и т.д.

### **§ 3. Капиллярность и капиллярные явления** **Равновесие фаз при искривлённой поверхности раздела.**

На практике нередко приходится иметь дело с искривлёнными поверхностями. Например, поверхность капли выпукла, а поверхность жидкости в смачиваемом капилляре вогнута. Причиной искривления поверхности является стремление к установлению равновесия в тех или иных сложившихся условиях. Особенности условий равновесия на искривлённых поверхностях лежат в основе так называемых *капиллярных явлений*.

Капиллярные явления – это явления, связанные с образованием, движением и равновесными формами поверхностей раздела фаз жидкости и пара (или двух несмешивающихся жидкостей) под влиянием поверхностного натяжения. В более широком смысле капиллярными явлениями называют все поверхностные явления на границах раздела соприкасающихся тел (в поверхностных слоях). Если поверхность раздела фаз подвижна (поверхность жидкость – газ или жидкость – жидкость), то её форма под влиянием поверхностного натяжения изменяется, стремясь к форме, отвечающей минимальной поверхности. В простейшем случае, когда на жидкость не действуют внешние силы, она принимает форму шара. В иных условиях, например, вблизи твёрдой стенки капилляра вследствие смачивания или несмачивания поверхность жидкости также искривляется (рис. 9). На таких искривлённых жидких поверхностях поверхностное натяжение, т.е. удельная свободная поверхностная энергия  $\sigma$ , вызывает возникновение добавочного давления. Очевидно, если взаимодействие молекул не ограничивается только взаимодействием с ближайшими соседями, то молекула жидкости, находящаяся на выпуклой поверхности, будет испытывать равнодействующую силу, направленную вглубь жидкости, меньшей величины, чем на плоской поверхности. На вогнутой поверхности эта сила, наоборот, больше. Такое изменение поверхностных взаимодействий вызывает и изменение условий равновесия фаз, раз-



делённых искривлённой поверхностью. Если на плоской поверхности давление в обеих сосуществующих фазах одинаково, то на искривлённой поверхности возникает добавочное давление, направленное в сторону фазы, по отношению к которой поверхность вогнута. Другими словами, при равновесии давление в фазе, отделённой от другой фазы вогнутой поверхностью, больше. Разность давлений, возникающая по обе стороны искривлённой поверхности жидкости, носит название *капиллярного* (или *лапласова*) *давления*.

Капиллярное давление является причиной ряда важнейших *капиллярных явлений*. Таковы прежде всего явления *поднятия* и *всасывания* жидкостей в узкие трубки (капилляры или поры) со смачиваемыми стенками, а также *опускание* жидкости в таких трубках или выталкивание жидкостей из узких пор в случае несмачивания. Для выпуклой поверхности капиллярное давление положительно, для вогнутой – отрицательно.

При смачивании жидкостью стенок капилляра в нём образуется вогнутый мениск, и уменьшение давления пара над ним приводит к появлению отрицательного капиллярного давления, которое компенсируется подъёмом жидкости в капилляре или всасыванием (рис. 9, а).

При несмачивании образуется выпуклый мениск, следствием этого является положительное капиллярное давление, которое вызывает опускание жидкости в капилляре (рис. 9, б).

Уравнение, разъясняющее физическую суть капиллярного давления, было впервые получено в 1806 г. П.Лапласом. Рассмотрим его вывод.

▼ Рассмотрим элементарный участок искривлённой поверхности с площадью  $s = \ell_1 \cdot \ell_2$  (рис. 10). Если  $r_1$  и  $r_2$  – радиусы кривизны криволинейных отрезков  $\ell_1$  и  $\ell_2$ , то  $s$  равна:

$$s = \ell_1 \cdot \ell_2 = r_1 \varphi_1 \cdot r_2 \varphi_2,$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – соответствующие центральные углы.

Если под действием силы, вызванной разностью давлений  $\Delta p$  по обе стороны поверхности, сама поверхность сместилась на величину  $dr$  без изменения кривизны, то произошло увеличение этой поверхности на величину  $ds$ . Затраченная работа  $dW$  может быть вычислена двумя способами: работа  $dW$  равна произведению силы на путь:  $dW = \Delta p s dr$ . Но эта же работа  $dW$  равна произведению поверхностного натяжения на прирост поверхности  $dW = \sigma \cdot ds$ . Поэтому

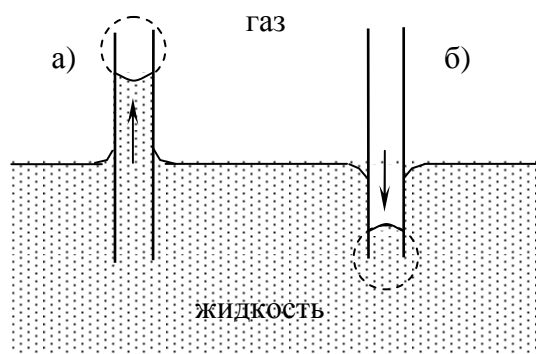


Рис. 9. Явление капиллярности. Изменение формы и уровня жидкости в капилляре:  
а) при смачивании;  
б) при несмачивании стенок капилляра.

$$\sigma ds = \Delta p s dr = r_1 \varphi_1 \cdot r_2 \varphi_2 \Delta p dr \quad (19)$$

Теперь найдём  $ds$ . Очевидно, что

$$ds = \varphi_1 \varphi_2 (r_1 + dr)(r_2 + dr) - \varphi_1 \varphi_2 r_1 r_2$$

После несложных преобразований, пренебрегая членом  $(dr)^2$  как величиной бесконечно малой второго порядка, получим

$$ds = \varphi_1 \varphi_2 r_1 dr - \varphi_1 \varphi_2 r_2 dr \quad (20)$$

Подставляя 20 в 19 и поделив обе части уравнения на  $\varphi_1 \varphi_2 r_1 r_2$ , получим уравнение Лапласа, выражающее избыток давления со стороны вогнутой поверхности: ▲

для несферической поверхности ( $r_1 \neq r_2$ )

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (21)$$

для сферической поверхности ( $r_1 = r_2$ )

$$\Delta p = 2\sigma/r \quad (22)$$

где  $\Delta p$  – капиллярное давление,

$r_1$  и  $r_2$  – радиусы кривизны поверхности;

$\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости.

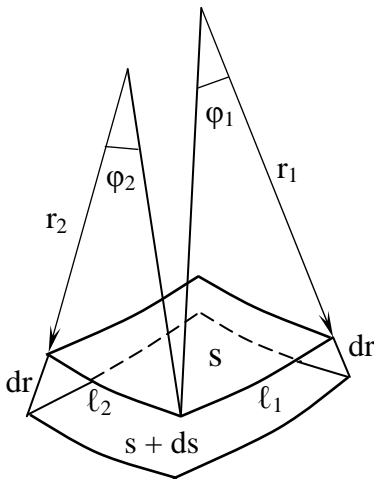


Рис.10. Капиллярное (лапласово) давление на искривлённой поверхности.

Таким образом, величина капиллярного давления  $\Delta p$  зависит от кривизны поверхности  $r$  и поверхностного натяжения  $\sigma$ .

Вследствие существования капиллярного давления величина давления насыщенного пара жидкости при данной температуре зависит от формы поверхности. Эта зависимость установлена в 1871 г. В.Томсоном-Кельвином.

▼ Для вывода соответствующего уравнения обозначим через  $r$  радиус сферической поверхности раздела фаз (радиус капли), через  $p_0$  – давление насыщенного пара над плоской ( $r = \infty$ ), а через  $p$  – над выпуклой поверхностью. Перенесём некоторое количество жидкости  $dm$  с плоской поверхности в каплю радиуса  $r$  путём обратимого изотермического испарения при давлении  $p_0$ , затем обратимого сжатия пара от  $p_0$  до  $p$  и последующей обратимой изотермической конденсации при  $p$ . Поскольку работа испарения и работа конденсации в этих условиях равны и противоположны по знаку, то общая работа переноса  $dW$ , совершаемая над системой, оказывается работой сжатия пара:

$$dW_1 = \frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_0}{p}$$

где  $M$  – молекулярная масса.

С другой стороны, при переносе  $dm$  вещества вследствие увеличения массы капли увеличивается её радиус на  $dr$  и поверхность на  $ds$ , что требует затраты энергии на работу против сил поверхностного натяжения (работу увеличения поверхности  $dW_2$ ).

В обоих случаях осуществляется перенос количества вещества  $dm$ , поэтому работы  $dW_1$  и  $dW_2$  равны по абсолютной величине и противоположны по знаку:

$$\frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_0}{p} = -\sigma ds \quad (23)$$

Так как масса капли  $m$  радиуса  $r$  равна  $m = 4/3\pi r^3 \rho$  (где  $\rho$  – плотность жидкости), то  $dm = 4\pi r^2 dr$ . Поверхность капли  $s = 4\pi r^2$ , поэтому  $ds = 8\pi r dr$ . Подставляя эти значения в уравнение 22 и решая уравнение относительно  $r$  при  $M/\rho = V_m$ , получим: ▲

$$\left. \begin{array}{l} \text{для выпуклой поверхности} \quad r = -\frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p_0/p)} \quad \text{или} \quad \ln \frac{p_0}{p} = -\frac{2\sigma V_m}{RT r} \\ \text{для вогнутой поверхности} \quad r = -\frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p/p_0)} \quad \text{или} \quad \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\sigma V_m}{RT r} \end{array} \right\} \quad (24)$$

где  $V_m$  – молярный объём жидкости,  
 $p_0$  – давление насыщенного пара над ровной поверхностью,  
 $p$  – давление насыщенного пара над искривлённой поверхностью.

Уравнение 24 называется уравнением В. Томсона (Кельвина) и может приводиться в той или иной форме. Уравнение Томсона (Кельвина), как и уравнение Лапласа, является основным уравнением в физике и химии поверхностных явлений.

Анализ этого уравнения приводит к ряду важных следствий:

1. Давление насыщенного пара жидкости  $p_0$  над плоской поверхностью (поверхность с бесконечно большим радиусом кривизны  $r = \infty$ ) *меньше*, чем давление пара  $p$  над каплей радиуса  $r$  ( $p_0 < p$ ), но *больше*, чем давление пара  $p$  над вогнутой поверхностью ( $r < 0$ ,  $p_0 > p$ ). Более низкое давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью является причиной таких капиллярных явлений, как капиллярная конденсация и изменение уровня мениска жидкости в капилляре.
2. Чем меньше размер капли, тем больше равновесное давление её насыщенного пара и, следовательно, тем выше значение химического потенциала жидкости, т.е. тем менее устойчиво её состояние. Если в системе одновременно существуют капли различных размеров (такая система называется полидисперсной), давление насыщенного пара над ними различно. Поэтому мелкие капли, обладая бóльшим давлением пара, испаряются; а испарившееся вещество может конденсироваться на поверхности более крупных частиц и на плоской поверхности. Такой процесс роста крупных частиц за счёт исчезновения (испарения) мелких носит название *изотермической перегонки* (переконденсации). Таким образом, всякая полидисперсная система термодинамически неравновесна, а потому неустойчива.
3. Равновесие твёрдых частиц по отношению к жидкому раствору можно выразить уравнением, сходным с уравнением Томсона (Кельвина). В растворе мерой интенсивности перехода вещества в другую фазу является концен-

трация насыщенного раствора, и применительно к дисперсной системе твёрдая фаза – раствор подобное уравнение может быть записано в виде:

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln c/c_0} \quad \text{или} \quad \ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad (25)$$

где  $c_0$  – концентрация насыщенного раствора (растворимость) вещества,  
 $c$  – концентрация вещества в растворе, равновесном с кристалликами размера  $r$ .

Хотя в отличие от капель, поверхность которых искривлена, поверхность кристаллов, даже самых маленьких – это совокупность плоских граней, но аналогия, вызываемая тем, что доля поверхностных молекул, особых по своим свойствам, несущих избыточную энергию, велика. Поэтому *при растворении высокодисперсного вещества можно получить концентрацию раствора выше обычной растворимости*. Термодинамическая неравновесность таких систем вызывает перекристаллизацию вещества – рост крупных кристаллов в пересыщенном растворе за счёт растворения мелких (выращивание кристаллов). Эта формула (25), выведенная В. Оствальдом, а затем Г. Фрейндлихом, даёт возможность, исследуя растворимость как функцию размеров частиц, рассчитывать поверхностную энергию Гиббса на границе твёрдое тело – жидкость ( $\sigma_{т-ж}$ ). Например, для  $\text{BaSO}_4$  найдено, что растворимость частиц с  $r = 2$  мкм равна 15,3 ммоль/л, а растворимость частиц с  $r = 0,3$  мкм равна 18,2 ммоль/л. При подстановке этих данных в уравнение (25) для величины  $\sigma_{т-ж}$  получается значение  $1250 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

4. Повышение давления насыщенного пара над высокодисперсными частицами по сравнению с частицами крупных размеров обуславливает и некоторое *понижение температуры их плавления*. Например, уменьшение размера частиц салола до 8 мкм понижает его температуру плавления от 42 до 38°C. Такие данные позволяют также составить представление о возможных значениях поверхностной энергии твёрдых тел.

С описываемыми явлениями связано также возникновение значительных *пересыщений* при образовании новой фазы. Вначале образуются зародышевые частицы весьма малых размеров. Давление пара (или концентрация раствора), равновесное по отношению к таким высокодисперсным агрегатам (кластерам), заметно выше давления насыщенного пара (концентрации насыщенного раствора). Таким образом, для образования мелких зародышей необходимо накопление избыточной энергии, т.е. создание пересыщенных состояний (пересыщенный пар при конденсации, пересыщенный раствор при кристаллизации и т. д.), что сильно тормозит образование новой фазы.

К числу капиллярных явлений, имеющих важное практическое значение, относятся также явления смачивания и *флотации* (прилипания малых тяжёлых частиц к пузырькам газа в жидкой среде вследствие неполного смачивания). В тонкопористых телах с высокими значениями капиллярного давления  $\Delta p$  капиллярные явления в значительной мере определяют прочность,

усадку, проницаемость и другие свойства различных материалов, в том числе и строительных.

Капиллярные явления обуславливают также и *капиллярную конденсацию*, т.е. конденсацию паров в узких порах пористых тел (сорбентов), смачиваемых данной жидкостью, при давлениях пара ниже насыщения. Обычно капиллярная конденсация происходит наряду с *адсорбцией* и завершает сорбцию в пористых телах. Более подробно особенности этого явления рассмотрены в разделе 2.3.1 (Теория капиллярной конденсации).

#### § 4. Поверхностные плёнки. Весы Ленгмюра.

Полное смачивание одной жидкостью поверхности другой несмешивающейся жидкости (или при их ограниченной растворимости), как было отмечено выше, приводит к полному растеканию с образованием *поверхностных плёнок* различной толщины.

Ещё древние греки научились использовать это явление для успокоения морских волн. Во время шторма они выливали в бушующее море оливковое масло, которое, растекаясь на очень большой поверхности, успокаивало волны и давало возможность зайти в бухту. Растекание может приводить к образованию на поверхности воды очень тонких плёнок. Ещё в 18 веке В.Франклин установил, что для успокоения волн на поверхности пруда площадью 0,2 га достаточно одной чайной ложки масла. Он же рассчитал, что толщина плёнки при этом составляет около 2,5 нм. Исследования, проведённые в конце 19 века А. Покельсом и Дж. Рэлеем, показали, что вещество, растекающееся на достаточно большой площади воды, образует на её поверхности слои, толщина которых соответствует размерам отдельных молекул. Такие слои, толщина которых не превышает размеров отдельных молекул, называются *мономолекулярными слоями* (монослоями). При наличии избытка свободной поверхности такая плёнка, неограниченно растекаясь по поверхности, может потерять свою сплошность, в результате чего её молекулы полностью утрачивают контакт друг с другом, стремясь равномерно распределиться по всей поверхности. Впоследствии выяснилось, что подобным свойством обладают вещества, молекулы которых содержат длинную углеводородную цепь с присоединенными к ней полярными группами типа  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  и т.д. Такие вещества обладают *дифильной* природой или *дифильны*. Их углеводородная цепь неполярна, гидрофобна и отталкивается водой, а полярные группы, наоборот, гидрофильны и втягиваются в воду. Дифильные молекулы принято изображать символом  $\text{~~~~}\circ$ , где кружочек обозначает полярную или ионогенную группу («головку»), а  $\text{~~~~}$  – неполярный углеводородный радикал («хвост»).

Первые научные сведения о природе и характере поверхностных плёнок были получены на основе метода и прибора, предложенных в 1917 г. Ир. Ленгмюром. С их помощью было показано, что мономолекулярные плёнки на поверхности воды могут находиться в трёх агрегатных состояниях: *газо-*

образом, жидком и твёрдом. Жидкие и твёрдые плёнки называются также конденсированными плёнками. Принципиальная схема весов Ленгмюра приведена на рис. 11 и 12.

Метод Ленгмюра основан на том, что на поверхность воды (рис. 11), налитой вровень с краями кюветы 1 и ограниченной слева и справа барьерами 2 и 3 в виде полосок пропитанной парафином бумаги, помещается небольшое количество летучего растворителя, содержащего нерастворимое в воде вещество, способное образовывать на её поверхности плёнку. Растворитель быстро улетучивается, а молекулы дифильного вещества распространяются по поверхности воды. Приближая левый подвижный барьер 2 к правому 3, связанному с коромыслом весов 4, уменьшают пространство, занятое плёнкой.

На определённом этапе вещество, образующее плёнку, начинает оказывать сопротивление, которое получило название *поверхностного бокового давления* ( $\pi$ ). Возросшее поверхностное давление плёнки передвигает барьер 3 вправо и таким образом выводит из равновесия связанные с ним чувствительные весы 4. Помещая нужные разновесы на чашечку весов 5, можно привести весы к нулевому положению и таким путём измерить давление, под которым находится плёнка.

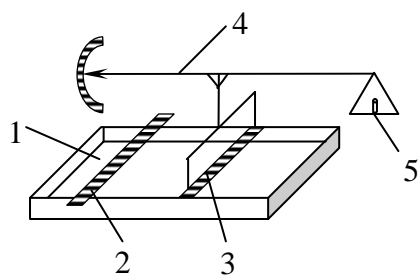


Рис. 11. Весы Ленгмюра:  
 1 – кювета с жидкостью;  
 2 – левый (подвижный) барьер  
 3 – правый барьер;  
 4 – коромысло весов;  
 5 – чашечка весов с противовесом.

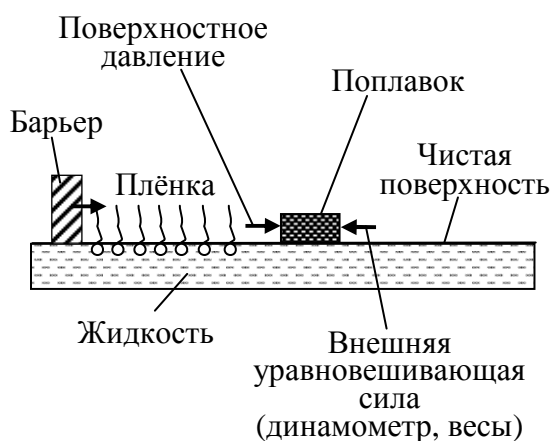


Рис. 12. Схема весов Ленгмюра

На рис. 12 для большей наглядности действия поверхностного давления представлена принципиальная схема усовершенствованного прибора Ленгмюра, в котором весы заменены чувствительным динамометром. Видно, что поверхностное давление  $\pi$  может быть представлено в виде разности поверхностных натяжений чистой воды  $\sigma_0$  и воды, покрытой плёнкой,  $\sigma$ , действующих на поплавок с разных сторон:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma$$

Проделав операцию по перемещению левого барьера несколько раз, получают экспериментальные данные для построения изотермы поверхностного давления  $\pi$  от площади  $\omega$ , занимаемой 1 м о л ь (или одной молекулой) поверхностного вещества. На рис. 13 приведены ставшие классическими изо-

термы состояния поверхностных плёнок на воде при 12,5 – 14,5°C, полученные Н.К.Адамом для различных жирных кислот: 1 - лауриновой  $C_{11}H_{23}COOH$ , 2 – миристиновой  $C_{13}H_{27}COOH$  и 3 – пальмитиновой  $C_{15}H_{31}COOH$ .

Кривая 1 по форме напоминает изотерму состояния трёхмерного газа  $pV=const$ : при сжатии (уменьшение площади плёнки  $\omega$ ) давление монотонно, гиперболически возрастает, т.е. при этом не происходит никаких фазовых пе-

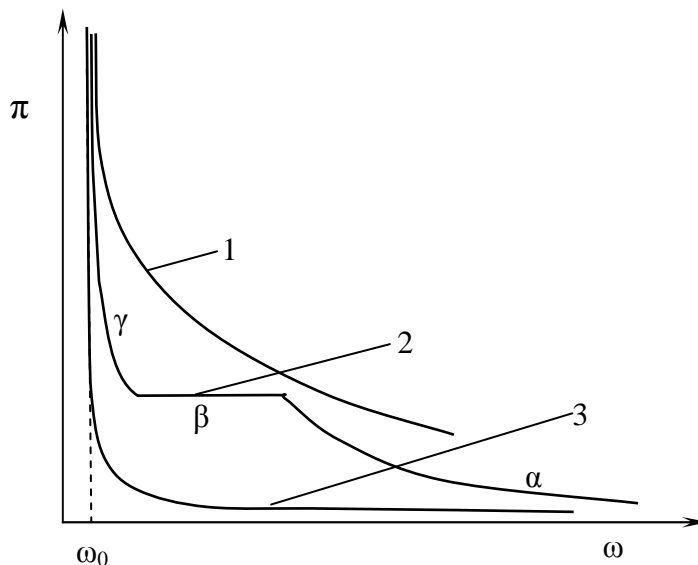


Рис. 13. Зависимость поверхностного давления  $\pi$  от площади  $\omega$ , занимаемой 1 моль вещества:

- 1 – лауриновая кислота  $C_{11}H_{23}COOH$ ;
- 2 – миристиновая кислота  $C_{13}H_{27}COOH$ ;
- 3 – пальмитиновая кислота  $C_{15}H_{31}COOH$ .

реходов. Такой характер кривой 1 связывают с образованием газообразной поверхностной плёнки. При наличии избытка свободной поверхности такая плёнка, неограниченно растекаясь по поверхности, теряет свою сплошность, в результате чего её молекулы полностью утрачивают контакт друг с другом, стремясь равномерно распределиться по всей поверхности. В отличие от обычного (трёхмерного) газа, в котором молекулы беспорядочно и независимо друг от друга двигаются в трёх измерениях, в данном случае хаотическое движение молекул ограничено двумерным пространством (плоскостью, поверхностью жидкости). Подобно молекулам трёхмерного газа, молекулы двухмерного газа также создают давление расширения, или *поверхностное давление*. Считается, что благодаря сравнительно короткому углеводородному радикалу молекулы лауриновой кислоты  $C_{11}H_{23}COOH$  не способны переплетаться друг с другом и распределяются на поверхности разрозненно в виде двумерного газа (как на рис.14, а).

Кривая 2 относится к миристиновой кислоте  $C_{13}H_{27}COOH$  и состоит из трёх участков. Их наличие отождествляется со способностью более длинных молекул образовывать как газообразные, так и конденсированные плёнки. На начальном участке (участок  $\alpha$ ) плёнка ведёт себя как газообразная, подобно

лауриновой кислоте. При достижении определённой степени сжатия плёнки давление  $\pi$  перестаёт увеличиваться, и кривая идёт параллельно оси абсцисс (участок  $\beta$ ). Существование этого участка (аналогично подобному же участку на изотерме  $p, V$  для неидеального трёхмерного газа) указывает на *конденсацию* двумерного газа. По мере уменьшения площади плёнки  $\omega$  всё большая часть поверхностных молекул переходит из газообразной поверхностной фазы в островки конденсированной плёнки (как показано на рис. 14, в). В области постоянного давления  $\pi$  островки сплошной плёнки существуют в равновесии с газообразной плёнкой. При дальнейшем сжатии участки двумерного газа между островками исчезают, поверхность покрывается сплошной плёнкой, и давление резко возрастает (участок  $\gamma$ ). Этот очень крутой участок на изотерме отвечает состоянию малосжимаемой двумерной жидкости. Дальнейшее сжатие при гораздо более высоком давлении (на рисунке 13 этот участок не показан) приводит к механическому разрушению мономолекулярной конденсированной плёнки, наслоению и образованию полимолекулярных слоёв.

Кривая 3 относится к пальмитиновой кислоте  $C_{15}H_{31}COOH$ , обладающей ещё более высокой молекулярной массой. Её крутой характер связывают с тем, что молекулы с длинными углеводородными цепями характеризуются сильными межмолекулярным взаимодействием и способны образовывать при обычной температуре только конденсированные плёнки. Даже если такой плёнке предоставлена достаточно большая поверхность, её поверхностное давление остаётся очень низким и практически не растёт при сжатии. Это означает, что подавляющая часть поверхностных молекул находится в конденсированном состоянии в виде отдельных разрозненных «островков», а не в виде двумерного газа. Между «островками», конечно, находится разреженный двумерный газ, но давление его настолько мало, что соизмеримо с чувствительностью весов и может быть измерено с трудом. У лауриновой кислоты, образующей газообразную плёнку (кривая 1), поверхностное давление в этих же условиях монотонно возрастало. И лишь после того, как между от-

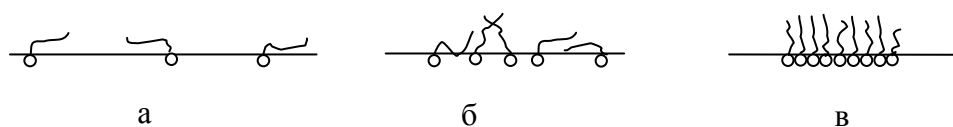


Рис. 14. Схема распределения молекул в поверхностном слое:  
 а – двумерный газ;  
 б – жидкорастянутое состояние;  
 в – конденсированное состояние

дельными островками конденсированной плёнки не остаётся свободного пространства, поверхностное давление сразу резко возрастает.

Следует обратить внимание на то, что для всех трёх кислот абсцисса  $\omega_0$  резкого роста давления практически перестаёт изменяться и на этом участке кривые идут параллельно оси ординат. Это было связано с тем, что абсцисса



начала резкого увеличения давления соответствует наиболее плотной упаковке поверхностного слоя молекулами данных кислот. Такой вывод впервые был сделан Ир. Ленгмюром. Более того, обобщив накопленный к тому времени обширный экспериментальный материал, полученный различными исследователями, включая его собственные опыты с более широким кругом веществ, он показал, что размер площади, приходящейся на одну молекулу жирной кислоты в конденсированной плёнке, практически не зависит от длины её углеводородной цепи. Объяснение было только одно – в конденсированных плёнках поверхностные молекулы располагаются *перпендикулярно* поверхности воды: полярными группами в воду (в данном семействе одинаковыми карбоксильными группами), а неполярными разной длины от неё (рис.14, в). Понятно, что при таком расположении площадь, занимаемая молекулой на поверхности воды, будет определяться только размером её гидрофильной части, которая у каждого семейства одинакова. Это было использовано для оценки характера плёнки и площади, приходящейся на единичную молекулу в конденсированной плёнке.

Рассмотрим, как можно определить величину и форму нерастворимых в воде дифильных молекул. Если считать, что резкий подъём изотермы: давление – площадь плёнки, отвечает образованию плотно упакованного слоя молекул, ориентированных перпендикулярно поверхности воды, то этот перегиб (см. рис. 13) позволяет найти  $\omega_0$  - площадь, приходящуюся на одну молекулу в вертикальном (по отношению к воде) положении:

$$\omega_0 = \frac{S}{\frac{m}{M} N_A} = \frac{1}{\frac{m}{MS} N_A} = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} \quad (26)$$

где  $S$  – площадь всей плёнки, равная произведению расстояния между барьерами на ширину кюветы;  $m$  – масса взятого вещества, г;

$M$  – его молекулярная масса;  $N_A$  – число Авогадро.

$\Gamma_\infty$  – предельная *адсорбция* или максимальная поверхностная концентрация.

Расчётами Ир. Ленгмюра было показано, что для всех жирных кислот, имеющих в цепи более 14 атомов углерода (от 16 до 26),  $\omega_0$  оказалось равно  $0,205 \text{ нм}^2$ . Позднее такие же данные были рассчитаны и для гомологических рядов различных органических соединений с иными полярными группами: для спиртов  $\omega_0=0,216 \text{ нм}^2$ ; амидов жирных кислот  $\omega_0=0,205 \text{ нм}^2$ ; сложных эфиров жирных кислот  $\omega_0=0,220 \text{ нм}^2$ . Тот факт, что площадь, занимаемая молекулой в конденсированной плёнке, не зависит от длины цепи, а определяется только её полярной функциональной группой, позволяет судить о размере самих полярных групп в этих молекулах.

Эти же данные позволили рассчитать и длину поверхностных молекул. Расчёт строился на том, что молекулы в конденсированных плёнках, ориентированные перпендикулярно поверхности жидкости, определяют толщину мономолекулярной плёнки  $\delta$ . Её и, соответственно, длину молекулы вещества можно рассчитать исходя из следующих соображений. Масса поверхностного

слоя  $m$ , находящегося на  $1 \text{ см}^2$ , очевидно, численно равна произведению объёма этого слоя  $\delta$  на его плотность  $\rho$  или  $m = \delta\rho$ . С другой стороны масса этого же поверхностного слоя равна произведению числа молекул  $\Gamma_\infty$  на их молекулярную массу  $M$  или  $m = \Gamma_\infty M$ .

Приравнивая массы, находим:  $\delta = \Gamma_\infty M / \rho$ .

Следует отметить, что таким образом впервые в химии были определены размеры молекул, которые в последующем были подтверждены другими методами исследования.

Таким образом, метод предложенный Ир. Ленгмюром позволил изучать поведение различных веществ в поверхностных слоях жидкости и установить наличие агрегатного состояния у поверхностных плёнок.

Газообразные плёнки образуются в тех случаях, когда концентрация молекул поверхностного вещества очень низкая и расстояния между ними велики настолько, что силы когезии не действуют. В результате теплового движения молекулы будут всё время перемещаться по поверхности независимо друг от друга, создавая аналогию двумерного газа. Подобно молекулам трёхмерного газа, молекулы двумерного газа обладают давлением расширения, или *поверхностным давлением*. В отличие от обычного (трёхмерного) газа, в котором молекулы беспорядочно и независимо друг от друга двигаются в трёх измерениях, в данном случае хаотическое движение молекул ограничено двумерным пространством (плоскостью, поверхностью жидкости). По аналогии с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса для реального (трёхмерного) газа с двумя константами  $a$  и  $b$ :

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT \quad (27)$$

А.Н.Фрумкин предложил уравнение состояния реального двумерного газа, учитывающее взаимодействие молекул на поверхности:

$$(\pi + \alpha/s_m^2)(s_m - \beta) = RT \quad (28)$$

где  $\pi$  – поверхностное давление двумерного газа,

$\alpha$  – постоянная, учитывающая взаимодействие молекул ПАВ на поверхности,

$\beta$  – молярная площадь, занимаемая 1 моль ПАВ.

$s_m$  – поверхность, реально занимаемая 1 моль ПАВ.

Вещества, образующие на поверхности жидкости газообразные плёнки, являются органическими соединениями с дифильными молекулами, имеющими не слишком большой углеводородный радикал. К ним относятся алифатические кислоты, спирты, амины с относительно небольшим молекулярным весом (число атомов углерода в цепи до 12). Входящие в состав этих молекул гидрофобные углеводородные радикалы отталкиваются водой и удерживают молекулы на поверхности жидкости, не давая им растворяться и уходить в объём (рис.14, а).

Конденсированные (жидкие и твёрдые) плёнки образуются в тех случаях, когда тангенциально действующие силы между молекулами поверхностной плёнки велики и молекулы слипаются друг с другом, образуя крупные

конденсированные «острова» (рис.14, в). Если тепловое движение отдельных молекул внутри таких островков сохраняется, хотя и затруднено, такие плёнки считаются жидкими. Силы взаимодействия между молекулами увеличиваются с увеличением длины углеводородного радикала. При числе атомов углерода в цепи больше 20 – 24 силы взаимодействия увеличиваются настолько, что перемещение отдельных молекул становится невозможным. Такие плёнки считаются твёрдыми.

Кроме вышеописанных типов плёнок, обнаружено ещё одно состояние поверхностных плёнок, получившее название *растянутые* плёнки (рис. 14,б). Их свойства являются промежуточными между свойствами газообразных и конденсированных плёнок, и не имеют аналогии у трёхмерных систем. Такие плёнки образуются, например, из конденсированных плёнок при повышении температуры. Установлено, что в растянутых плёнках площадь, занимаемая молекулой, является промежуточной между площадями молекул, ориентированных перпендикулярно к поверхности и лежащих на них плашмя. Это означает, что ориентация молекул в таком случае может быть произвольной. Причины образования растянутых плёнок кроются в уменьшении взаимодействия между углеводородными радикалами соседних молекул с возрастанием температуры. Способность к образованию растянутых плёнок увеличивается у дифильных молекул с увеличением их длины и при наличии в середине алифатического радикала двойной связи, способной устанавливать с водой водородные связи, препятствуя вертикальному расположению молекул.

В заключение данного раздела отметим, что всё изложенное выше об образовании поверхностных плёнок и ориентации поверхностных молекул на границе раздела вода – воздух относилось к нерастворимым в воде дифильным веществам. Аналогичные результаты были получены и для растворимых дифильных веществ. Последние являются низкомолекулярными гомологами более высокомолекулярных нерастворимых веществ. Они также способны образовывать поверхностные плёнки. Особенности поверхностных свойств этих и других растворимых веществ изложены в следующем параграфе.

## **§ 5. Поверхностное натяжение растворов** **Поверхностно-активные вещества (ПАВ).**

Изучение поверхностного натяжения растворов различных веществ показало, что оно может меняться в самых широких пределах. Всё многообразие зависимости поверхностного натяжения растворов от природы и концентрации растворимых веществ может быть представлено кривыми трёх типов (рис. 15). В этой связи все растворимые вещества по их способности изменять поверхностное натяжение растворов делят на три вида: поверхностно-активные (ПАВ), поверхностно-инактивные (ПИАВ) и поверхностно-инертные (вещества, не влияющие на поверхностное натяжение). Вещества, снижающие поверхностное натяжение раствора, получили название поверх-

ностно-активных; повышающие его – поверхностно-инактивных. Их строение и природу рассмотрим далее, но прежде отметим причины такого влияния.

Понятно, что в поверхностном слое раствора присутствуют одновременно и молекулы растворителя и молекулы растворённого вещества. Поэтому поверхностное натяжение раствора  $\sigma$  должно отличаться от поверхностного натяжения чистого растворителя  $\sigma_0$ . За счёт диффузии молекулы растворённого вещества способны перемещаться в растворе, стремясь к выравниванию концентрации. Но выяснилось, что это не так, а под влиянием сил поверхностного натяжения происходит самопроизвольное неравномерное пере-

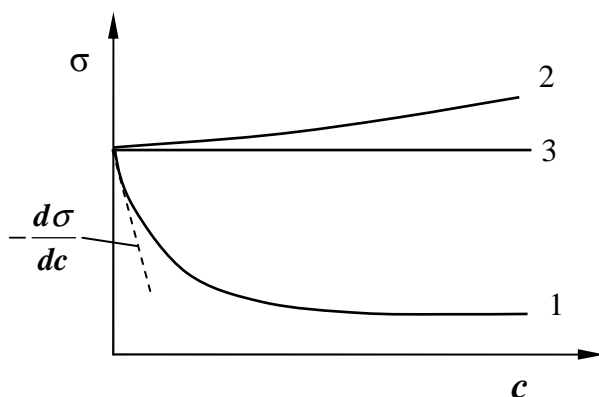


Рис. 15. Зависимость поверхностного натяжения растворов  $\sigma$  от концентрации  $c$ :  
1 – раствор ПАВ; 2 – раствор ПИАВ; 3 – раствор вещества, не влияющего на  $\sigma$ .

распределение их концентраций между объёмом и поверхностью раствора. Этим удовлетворяется стремление системы к снижению поверхностной энергии. Разные вещества в зависимости от их природы меняют поверхностное натяжение раствора по-разному, приводя к разному их распределению между объёмом и поверхностью. Установлено, что если поверхностное натяжение растворённого вещества  $\sigma'$  больше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя  $\sigma_0$ , то поверхностное натяжение раствора возрастает. Если же поверхностное натяжение растворённого вещества меньше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя, то появление его молекул в поверхностном слое приводит к понижению поверхностного натяжения раствора. При этом если  $\sigma' < \sigma_0$ , то молекулы растворённого вещества стремятся сосредоточиться в поверхностном слое; если  $\sigma' > \sigma_0$ , напротив, стремятся перейти вглубь раствора.

Таким образом, в обоих случаях концентрации растворённого вещества в объёме раствора и в его поверхностном слое не равны между собой. Подобное изменение концентрации растворённого вещества у поверхности раздела фаз называют *адсорбцией*. Вопросам адсорбции посвящена следующая глава, в данном же разделе ограничимся обсуждением влияния природы и концентрации различных веществ на поверхностное натяжение растворов.

Способность различных веществ снижать поверхностное натяжение растворов, как и само поверхностное явление, называют *поверхностной ак-*

тивностью. Мерой способности растворённого вещества к понижению поверхностного натяжения раствора является величина производной поверхностного натяжения по концентрации ( $-d\sigma/dc$ ). Её геометрический смысл соответствует касательной к кривой 1 (рис. 15). Следует упомянуть, что именно эту величину советский академик П.А.Ребиндер (1924 г.) назвал *поверхностной активностью*. В честь Дж.Гиббса её обозначают через  $G$  и называют гиббсом. Единица измерения поверхностной активности:

$$1 \text{ гиббс} = 1 \frac{\text{эрг} / \text{см}^2}{\text{моль} / \text{л}} = 10^{-6} \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{моль}.$$

**Поверхностно-инертные вещества.** Такие вещества обладают поверхностным натяжением, близким к поверхностному натяжению растворителя, и равномерно распределяются между поверхностным слоем и объёмом раствора. Примером веществ, малоактивных по отношению к воде, могут служить сахара. Вещества, не влияющие на поверхностное натяжение растворителя  $\sigma$  при изменении концентрации, естественно, приводят к горизонтальному ходу кривой 3 (рис.15).

**Поверхностно-инактивные вещества.** Вещества, добавление которых приводит к увеличению поверхностного натяжения раствора, называются *поверхностно-инактивными* по отношению к данному растворителю (ПИАВ). В случае поверхностно-инактивных веществ ПИАВ (кривая 2) поверхностное натяжение раствора возрастает медленно. Связано это с тем, что ПИАВ, благодаря собственному большому поверхностному натяжению взаимодействуют с водой сильнее, чем молекулы воды между собой, но в силу хорошей растворимости стараются уйти в объём. На поверхности присутствует лишь очень незначительная их часть в противоположность молекулам ПАВ. Поверхностно-инактивными по отношению к воде являются все неорганические электролиты – кислоты, щелочи, соли. Эти вещества не содержат гидрофобной части и распадаются в воде на полярные, хорошо гидратирующиеся ионы. Более гидратированные ионы вызывают большее повышение поверхностного натяжения в рядах:  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  и  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Двухзарядные катионы эффективнее однозарядных в эквимольных растворах. Из органических веществ поверхностно-инактивными являются лишь весьма немногие. К ним относятся ионизирующиеся вещества, у которых углеводородные цепи отсутствуют или очень короткие: типа муравьиной и аминокусусной кислоты.

**Поверхностно-активные вещества.** Вещества, способные при растворении понижать поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными* по отношению к данному растворителю. Как видно из рис. 15, поверхностно-активным веществам (ПАВ) соответствуют кривые типа 1. Характерной особенностью строения всех поверхностно-активных веществ является *дифильность*, т. е. наличие в составе молекул двух частей – полярной группы и неполярного органического радикала. Примеры дифильных веществ были приведены выше в § 1.4. при рассмотрении поверхностных плё-

нок. Молекулы ПАВ в соответствии с полярностью своих частей способны ориентироваться на поверхности раздела фаз по принципу: полярная группа в сторону полярной среды и наоборот. Располагаясь подобным образом на границе раздела двух разных фаз, они тем самым уменьшают интенсивность и нескомпенсированность поля межмолекулярных сил между ними. По отношению к воде (полярный растворитель) поверхностно-активными веществами являются такие органические соединения как карбоновые кислоты, их соли, сульфокислоты и их соли, высокомолекулярные спирты, амины. Их углеводородные цепи неполярны, гидрофобны (олеофильны) и выталкиваются молекулами воды на поверхность. Тогда как полярные группы типа  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др. обладают высоким сродством к воде, гидрофильны (олеофобны), хорошо гидратируются и втягиваются в воду. Поэтому органические вещества, не обладающие полярной группой (например, парафины, нафтенны), в воде практически нерастворимы. Полярные группы в таких молекулах способствует растворимости ПАВ. Растворимость ПАВ в воде зависит также от длины углеводородного радикала (растворимость уменьшается с увеличением длины в гомологическом ряду). Например, карбоновые кислоты с числом атомов углерода  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  неограниченно растворяются в воде: растворимость кислот  $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$  заметно падает с ростом числа С-атомов, а при длине углеводородной цепи более  $\text{C}_{12}$  они практически нерастворимы (именно их использовал Ленгмюр в описанных выше опытах).

По типу гидрофильных групп различают ионные (ионогенные) и неионные (неионогенные) ПАВ. Первые диссоциируют в растворах на ионы, одни из которых поверхностно активны, другие (противоионы) – нет. В зависимости от знака заряда поверхностно-активного иона ПАВ делят на анионные, катионные и амфотерные (амфолитные). Молекулы неионогенных ПАВ не диссоциируют в растворе и сохраняют электрическую нейтральность. По поведению в воде все ПАВ делят также на истинно растворимые и коллоидные. Главной отличительной особенностью последних является способность образовывать термодинамически устойчивые (лиофильные) гетерогенные дисперсные системы (*ассоциативные* или *мицеллярные* коллоиды). Кроме высокой поверхностной активности, другой важной количественной характеристикой коллоидных ПАВ является гидрофильный-липофильный баланс (ГЛБ). Соотношение между гидрофильными свойствами полярной группы и липофильными (липос – жир) свойствами углеводородного радикала, зависящими от его размера, характеризуются числами ГЛБ. Числа ГЛБ определяются путём сравнения способности различных ПАВ к мицеллообразованию, стабилизации эмульсий и др. (Более подробно этот вопрос рассматривается в темах "Мицеллярные коллоиды" и "Эмульсии").

Многочисленные исследования, проведённые в конце 19 - начале 20 века ещё до создания первой научной теории адсорбции, позволили установить некоторые экспериментальные зависимости. Было установлено, что по-

верхностная активность ПАВ зависит от их природы и концентрации, природы растворителя и температуры.

При малых концентрациях ПАВ поверхностное натяжение растворов  $\sigma$  уменьшается прямо пропорционально концентрации  $c$ , подчиняясь закону Генри (см. стр. 52):  $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = k \cdot c$  (29)

где  $\Delta\sigma$  – уменьшение поверхностного натяжения;  
 $\sigma_0$  – поверхностное натяжение чистого растворителя;  
 $k$  – константа.

На изотерме поверхностного натяжения (рис. 15, кривая 1) этому соответствует наличие крутого практически прямолинейного участка, который связывают с тем, что всё небольшое количество ПАВ почти целиком располагается на поверхности. Находясь на значительном удалении друг от друга, молекулы ПАВ при этом практически не взаимодействуют между собой. Чем круче снижается поверхностное натяжение, тем выше поверхностная активность ПАВ.

При средних концентрациях ПАВ наблюдается криволинейный участок изотермы. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от концентрации на этом участке кривой уже не подчиняется закону Генри. Для её описания Б.А.Шишковским в 1908 г. было получено эмпирическое уравнение, получившее его имя (*уравнение Шишковского*):

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = \sigma_0 B \cdot \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right) \quad (30)$$

где  $B$  – константа для всего данного гомологического ряда,  
 $1/A$  – так называемая *удельная капиллярная постоянная* является индивидуальной характеристикой каждого ПАВ.

Криволинейный характер изотермы объясняется тем, что в этих условиях значительная часть поверхности уже занята молекулами ПАВ, которые затрудняют его дальнейшую адсорбцию на границе раздела. Уравнение Шишковского справедливо только для ПАВ с небольшой молекулярной массой ( $c$  числом атомов углерода не более шести  $C_6$ ) и обладающих высокой поверхностной активностью.

Наконец, большим концентрациям ПАВ на изотерме отвечает участок, на котором поверхностное натяжение мало зависит от концентрации. Его появление объясняется тем, что на поверхности жидкости образуется сплошной мономолекулярный слой ПАВ, вследствие чего дальнейшая адсорбция становится невозможной. Строение поверхностных плёнок ПАВ аналогично рассмотренным выше поверхностным плёнкам нерастворимых веществ.

Зависимость поверхностного натяжения раствора от длины углеводородного радикала ПАВ известна, как *правило Дюкло – Траубе*. Была выведена в конце XIX в. на основе анализа большого экспериментального материала сначала Дюкло, а затем Траубе для гомологического ряда предельных жирных кислот. Они установили, что поверхностная активность кислот возрастает в *среднем* в 3,2 раза с увеличением длины углеводородного радикала на

каждую  $\text{CH}_2$  группу. Правило Дюкло – Траубе соблюдается и для других гомологических рядов – спиртов, аминов и др. Причина зависимости, устанавливаемой данным правилом, заключается в том, что с увеличением длины цепи растворимость неионогенных ПАВ уменьшается и тем самым увеличивается стремление её молекул перейти из объёма в поверхностный слой. При повышении температуры (выше  $20^\circ\text{C}$ ) множитель 3,2 уменьшается, стремясь в пределе к единице. Это связывают с увеличением десорбции молекул ПАВ с поверхности раздела в объём и сглаживанием активности гомологов. При замене полярного растворителя (воды) на неполярный правило Дюкло – Траубе обращается, так как с увеличением углеводородной цепи растворимость ПАВ в неполярных растворителях возрастает и вещество стремится перейти из поверхностного слоя в раствор.

Дальнейшее развитие представлений о поверхностных явлениях в различных дисперсных системах связано с многочисленными работами по адсорбции, которые позволили составить математическое описание процессов адсорбции и сформировать их теоретическую основу.

## **Глава вторая. АДСОРБЦИЯ**

### **I. Общие сведения**

#### **§1. Понятие о сорбции. Общий обзор сорбционных явлений.**

При рассмотрении закономерностей поверхностного натяжения неоднократно отмечалось, что в многокомпонентных системах у поверхности раздела фаз с участием жидкости или газа имеет место самопроизвольное изменение их состава по сравнению с составом этой же фазы в её объёме.

В общем случае явления, связанные с перераспределением веществ между различными частями гетерогенной системы, называют сорбцией. *Сорбция* (от латинского «sorbeo» - поглощаю, сгущаю, втягиваю) – это любой процесс поглощения одного вещества (сорбата, сорбтива) другим (*сорбентом*), независимо от механизма поглощения. *Сорбтивом* называют поглощаемое или сорбирующееся вещество, а *сорбатом* – сорбированное, т.е. уже поглощённое вещество. В зависимости от механизма поглощения различают адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию.

*Адсорбция* – это поверхностное явление, сопровождающееся изменением концентрации вещества у поверхности раздела фаз по сравнению с объёмной фазой. Адсорбционные явления многообразны, так как многообразны возможные сочетания агрегатного состояния и состава пограничных фаз. Фазы или вещества, принимающие участие в процессе адсорбции, называют аналогично сорбционным с добавлением приставки «ад». Соответственно, *адсорбент* – поглощающее вещество или фаза, *адсорбат* – поглощённое вещество, *адсорбтив* – поглощаемое вещество.



*Абсорбция* – это изменение (увеличение) концентрации компонента в объёме одной из фаз. Примером абсорбции является растворение газа в жидкостях или твёрдых телах.

*Хемосорбция* или химическая сорбция сопровождается химическим взаимодействием поглощаемого вещества с поверхностью адсорбента и образованием химических поверхностных соединений.

*Капиллярная конденсация* состоит в сжижении паров (конденсации адсорбата) в тонких порах микропористых сорбентов при давлениях меньших, чем давление насыщенного пара.

Таким образом, сорбционные процессы многообразны и различны по своему механизму. Это затрудняет до настоящего времени построение единой теории сорбционных процессов, позволяющей составить их общее математическое описание. Это же многообразие сорбционных процессов затрудняет и их единое изложение в учебной литературе. Обычно учебный материал по адсорбции излагается в нескольких главах, посвящённых явлениям на той или иной границе соприкасающихся фаз в зависимости от фазового состояния адсорбента и адсорбтива. При этом *адсорбентом* принято считать компонент гетерогенной системы, определяющий форму граничной поверхности. По этой причине адсорбенты бывают либо твёрдыми, либо жидкими. Адсорбтив может быть или жидкостью или газом, так как на границе двух твёрдых тел переходы между фазами практически отсутствуют. В этой связи можно выделить четыре случая адсорбции на границе:

- а) твёрдого тела - жидкости (раствора),
- б) твёрдого тела - газа,
- в) двух несмешивающихся жидкостей (растворов) и
- г) жидкости (раствора) - газа.

Каждый из этих случаев имеет свои особенности, но прежде постараемся отметить наиболее общие моменты.

Любой сорбционный процесс начинается с адсорбции на границе соприкасающихся фаз, которые могут быть жидкими, газообразными и твёрдыми. Адсорбироваться могут вещества как в молекулярной форме (*молекулярная* адсорбция), так и в ионной – *ионообменная* адсорбция. Все эти процессы имеют общую термодинамическую природу. *Адсорбция* с термодинамической точки зрения является самопроизвольным процессом. Причиной адсорбции является стремление к минимуму поверхностной энергии или свободной энергии всей системы, которое сопровождается в зависимости от условий понижением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ) или энергии Гельмгольца ( $\Delta F < 0$ ). При этом происходит не выравнивание концентрации по всему объёму системы, а выравнивание химических потенциалов веществ в объёме и межфазном (поверхностном) слое, которое напротив приводит к увеличению разности концентраций между газовой фазой (раствором) и поверхностью. Это сопровождается уменьшением энтропии системы ( $\Delta S < 0$ ). Отсюда основное уравнение термодинамики можно записать в виде:  $\Delta H = T\Delta S + \Delta G$ , а так как

при адсорбции  $\Delta S$  и  $\Delta G$  имеют отрицательные значения, то и изменение энтальпии  $\Delta H$  отрицательно, то есть процесс адсорбции *экзотермический*. Во всех случаях при сорбции имеет место взаимодействие между молекулами (атомами и др.) сорбента и сорбата, которое сопровождается выделением тепла. Теплота адсорбции служит важной характеристикой адсорбционного процесса и является мерой интенсивности адсорбционных сил. Её величина весьма чувствительна к влиянию многих факторов, связанных с не только с природой и составом взаимодействующих фаз, но и состоянием и структурой поверхности адсорбента, её энергетической неоднородностью, изменением состояния адсорбата и адсорбента при адсорбции и др. Различают интегральную и дифференциальную теплоту адсорбции (см. ниже в §2.2.3). Тем не менее, природа адсорбционного взаимодействия едина и обусловлена действием электромагнитных сил. В зависимости от интенсивности и специфики этого взаимодействия выделяют обычно физическую и химическую адсорбцию, хотя резкой границы между ними нет, и существует множество переходных случаев. Для физической адсорбции характерно межмолекулярное взаимодействие (см. ниже §2.1.2) более слабое, чем химическая связь, которая имеет место при химической адсорбции. Это отражается на теплоте адсорбции, в первом случае она не превышает величин порядка 10–40 кДж/моль, тогда как во втором – обычно высока и соответствует прочности химической связи (40–400 кДж/моль). Физическая адсорбция неспецифична, мало зависит от природы веществ, обратима и быстро достигает равновесия. При этом поглощённое вещество не теряет своей индивидуальности. Процесс обратный сорбции называется *десорбцией*. Десорбция, как процесс обратный адсорбции, сопровождается поглощением тепла. Состояние адсорбционного равновесия аналогично равновесию между конденсацией и испарением и подчиняется правилу Ле Шателье. При физической адсорбции для каждой концентрации адсорбтива и температуры устанавливается своё состояние равновесия. Понятно, что чем выше концентрация адсорбтива, тем больше адсорбция. Также ясно, что чем выше температура, тем меньше адсорбция.

Хемосорбция гораздо более избирательна и чувствительна к химической природе адсорбата и адсорбента. Более того, хемосорбция нередко протекает довольно медленно и заметно ускоряется при нагревании, что свидетельствует о наличии некоего активационного барьера (энергии активации), поэтому часто используют термин «активированная адсорбция». Хемосорбция обычно необратима и связана с потерей индивидуальности сорбированным компонентом в результате образования поверхностных химических соединений.

Многие закономерности адсорбции справедливы для любых составов и природы поверхности раздела фаз (это должно облегчить усвоение учебного материала), но при рассмотрении разных пограничных ситуаций имеет место специфика, достаточно полный учёт и отражение которой является до настоящего времени нерешённой задачей. В силу этого единой теории сорбции

онных процессов, как уже отмечалось выше, не выработано. Помимо чисто научного интереса адсорбция находит широкое практическое применение при очистке, осушке, разделении газов и жидкостей, в том числе при решении различных экологических проблем.

## §2. Адсорбционные взаимодействия

▼ Процессы адсорбции, как отмечалось выше, подразделяют в зависимости от типа взаимодействия адсорбата с адсорбентом на: 1) *физическую* (молекулярную) адсорбцию, 2) *химическую* (*хемосорбцию*) и 3) *ионный обмен*.

Для физической адсорбции характерно действие межмолекулярных сил (силы Ван-дер-Ваальса и образование водородных связей): эти силы обеспечивают притяжение. Кроме них действуют также силы отталкивания (на очень близком расстоянии). Среди сил Ван-дер-Ваальса различают *три вида взаимодействий*: дисперсионное, индукционное и ориентационное. Основным из них при физической адсорбции считается дисперсионное взаимодействие. Оно возникает вследствие взаимосогласованного движения электронов соседних атомов, приводящего к образованию мгновенных диполей. Резонанс таких диполей (флуктуаций) приводит к уменьшению общей энергии системы, то есть к притяжению атомов. Очевидно, что эти силы имеют общий характер и могут возникать между любыми атомами, что и обуславливает их универсальность. При наличии у молекул постоянных диполей межмолекулярное дисперсионное взаимодействие может усиливаться ориентационным эффектом (диполь-дипольное взаимодействие). Чем больше дипольные моменты взаимодействующих молекул, тем больше составляющая ориентационного эффекта. При взаимодействии полярной и неполярной молекул, благодаря тому, что полярная молекула индуцирует диполь в неполярной, проявляется индукционный эффект. Этот эффект тем больше, чем больше поляризуемость молекул.

При оценке вкладов этих эффектов в общую энергию притяжения молекул оказывается, что для молекул с небольшими дипольными моментами основной вклад в энергию взаимодействия вносят дисперсионные силы. Доля индукционного эффекта обычно составляет не более 5%, а доля ориентационного эффекта в значительной степени зависит от величины диполей взаимодействующих молекул. Но даже для молекул с очень большими дипольными моментами, например, для молекул аммиака и воды ориентационный эффект приблизительно равен дисперсионной составляющей.

Характерно, что для всех трёх составляющих сил Ван-дер-Ваальса выполняется один и тот же закон изменения энергии притяжения с расстоянием

$$U_{np}(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (31)$$

где  $C$  – константа, характерная для каждого вида взаимодействия;  
 $r$  – расстояние между взаимодействующими атомами или молекулами.

На очень близких расстояниях при перекрывании электронных оболочек атомов возникает их отталкивание, энергию которого представляют эмпирическим соотношением:

$$U_{omm}(r) = \frac{b}{r^m} \quad (32)$$

где  $b$  – эмпирическая константа,

$m$  – константа, обычно принимаемая равной 12 (показывает, что отталкивание начинает действовать только на очень близких расстояниях).

Полную потенциальную энергию двух взаимодействующих атомов удовлетворительно передаёт уравнение Леннарда-Джонса, объединяющее соотношения (31) и (32):

$$U_{полн}(r) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (33)$$

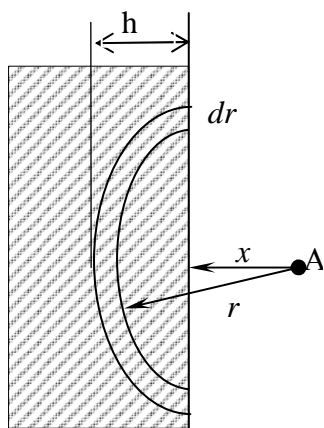


Рис.16. К определению энергии притяжения молекулы газа А твёрдым сорбентом.

Следует учитывать, что при адсорбции каждый атом (молекула) адсорбата взаимодействует не с одним атомом, а с поверхностью адсорбента, т. е. очень большим числом его атомов (молекул). В этом случае зависимость энергии притяжения от расстояния значительно изменяется. Связано это с *аддитивностью* дисперсионных сил, т.е. суммированием отдельных взаимодействий адсорбированного атома с каждым атомом адсорбента. На рис.16 представлена схема подобного расчёта. Величина  $x$  обозначает расстояние атома А от поверхности, а  $r$  – расстояние атома А от отдельных атомов адсорбента. Не приводя самого расчёта (с ним можно ознакомиться в со-

ответствующей учебной литературе), отметим, что общая энергия взаимодействия при адсорбции  $U_{адс}$  определяемая суммой энергий взаимодействия адсорбированного атома со всеми атомами объёма тела, даёт в итоге выражение:

$$U_{адс} = -\frac{\pi C n}{6x^3} \quad (35)$$

где  $n$  – число атомов (молекул) в единице объёма адсорбента.

Видно, что энергия притяжения при адсорбции убывает с увеличением расстояния в *третьей* степени вместо шестой при взаимодействии двух атомов. Это указывает на более медленное убывание энергии притяжения при адсорбции и на дальное действие адсорбционных сил.

Уравнение 35 было использовано Лондоном, а затем и другими учёными для экспериментального доказательства дисперсионной природы адсорбционных сил и связи энергии адсорбции со свойствами адсорбированных молекул и адсорбента.

Полную потенциальную энергию взаимодействия при адсорбции можно выразить уравнением:

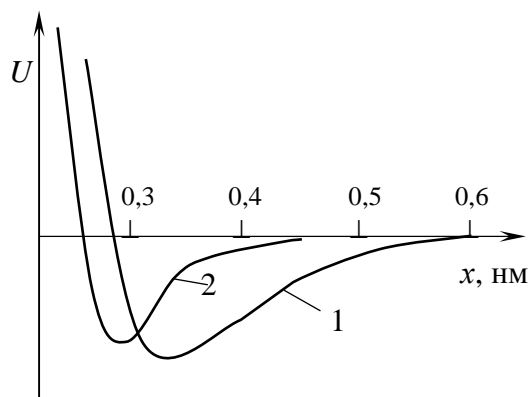


Рис. 17. Потенциальные кривые для адсорбции аргона на графите (1) и взаимодействия атомов аргона и углерода (2).

$$U_{\text{полн}}(x) = \frac{b}{x^m} - \frac{\pi C n}{6x^3} \quad (36)$$

На рис. 17 дано приближённое сравнение зависимостей потенциальных энергий  $U$  взаимодействия двух отдельных атомов (кривая 2) и единичного атома с поверхностью адсорбента от расстояния (кривая 1) [1]. Как видно кривые 1 и 2 подобны, однако действие адсорбционных сил (кривая 1) простирается на большее удаление, чем взаимодействие двух отдельных атомов.

Из рассмотрения природы адсорбционного взаимодействия можно сделать несколько практически важных выводов. Если при адсорбционном взаимодействии преобладают дисперсионные силы то, как следует из уравнений (35) и (36), чем больше атомов в молекуле адсорбата, тем с большей энергией она будет притягиваться к адсорбенту. При этом лучше всего адсорбция веществ будет происходить в трещинах и порах, так как в этом случае вблизи адсорбированной молекулы будет находиться больше атомов твёрдого тела. Если при адсорбционном взаимодействии более значителен электростатический вклад, то, наоборот, в щелях и порах адсорбента его положительные и отрицательные заряды должны взаимно компенсировать друг друга, и наибольший потенциал оказывается на выступах, где и будет преобладать адсорбция, особенно при образовании водородных связей (адсорбция воды, метилового спирта и др.). ▲

### §3. Определение адсорбции. Уравнение Гиббса.

Первое научное определение и теория адсорбции (термодинамическая) принадлежат американскому учёному Виларду Дж. Гиббсу. Опубликованные им в 1876 году в малоизвестном журнале, они стали известны только в 20 веке благодаря Ир. Ленгмюру.

*Адсорбцией* данного компонента на границе раздела двух фаз называется разность между фактическим количеством этого компонента в системе и тем его количеством, которое было бы в системе, если бы концентрации в обеих сосуществующих фазах были постоянны вплоть до некоторой геометрической поверхности, разделяющей их.

Физический смысл гиббсовской адсорбции и разделяющей поверхности рассматриваются ниже в §2.1.4.

Уравнение Гиббса устанавливает связь между всеми параметрами процесса адсорбции – величиной поверхностного натяжения  $\sigma$ , концентрацией компонента  $c$  в одной из фаз, его адсорбцией  $\Gamma$ :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (37)$$

Оно носит фундаментальный характер и является общим термодинамическим уравнением справедливым для любых составов и природы поверхности раздела фаз. Адсорбционное уравнение Гиббса – одно из важнейших уравнений, описывающих поверхностные явления. В научной и учебной литературе приводятся разные способы вывода этого уравнения.

▼ Приведём вывод уравнения Гиббса, основанный на термодинамических соображениях с применением изобарно-изотермического потенциала.

Рассмотрим систему, состоящую из двух компонентов 1 и 2 и двух фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , разделённых поверхностью раздела с площадью  $s$ . Общее число молей каждого компонента в системе равно  $n_1^0$  и  $n_2^0$ . Если для упрощения мысленно представить, что поверхностный слой не имеет толщины и представляет собой геометрическую поверхность, то обе объёмные фазы будут иметь постоянный состав вплоть до геометрической поверхности.

Как известно из термодинамики, для системы, состоящей из двух компонентов, связь между изобарно-изотермическим потенциалом  $G$  и химическими потенциалами  $\mu_1$  и  $\mu_2$  обоих компонентов выражается уравнением:

$$G = \mu_1 n_1^0 + \mu_2 n_2^0. \quad (38)$$

Приведённое уравнение не учитывает возможности изменения поверхности системы. Для реального раствора, обладающего поверхностью, в уравнение следует ввести член  $\sigma s$  (где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, а  $s$  – площадь поверхности). Тогда вышеприведённое уравнение можно записать следующим образом:

$$G = \sigma s + \mu_1 n_1^0 + \mu_2 n_2^0. \quad (39)$$

После дифференцирования получим:

$$dG = \sigma ds + s d\sigma + \mu_1 n_1^0 + \mu_2 n_2^0 + n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 \quad (40)$$

С другой стороны, из термодинамики известно, что

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1^0 + \mu_2 dn_2^0, \quad (41)$$

где  $S$  – энтропия.

Это уравнение также не учитывает возможности изменения поверхности. При введении же соответствующей поправки оно принимает вид:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1^0 + \mu_2 dn_2^0 + \sigma ds \quad (42)$$

Приравнявая друг другу правые части уравнений 40 и 42, имеем:

$$SdT - Vdp + s d\sigma + n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 = 0 \quad (43)$$

При постоянной температуре и давлении это уравнение превращается в следующее:

$$s d\sigma + n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 = 0 \quad (44)$$

Рассматриваемый раствор можно представить состоящим из двух частей – части, испытывающей действие поверхностных сил (поверхностная фаза), и части, не находящейся под действием этих сил (объёмная фаза). Для этого введём новые обозначения, пусть  $n_1^0$  и  $n_2^0$  обозначают число молей обоих компонентов в объёмной фазе, а  $n_1$  и  $n_2$  – число молей тех же компонентов в поверхностной фазе.

Тогда с учётом новых обозначений уравнение 44 для поверхностной фазы запишется в виде, называемым *уравнением Гиббса для поверхностного слоя*:

$$sd\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (45)$$

Для объёмной фазы вне действия поверхностных сил  $\sigma$  аналогичным будет следующее уравнение:

$$n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 = 0 \quad (46)$$

Решив уравнение 46 относительно  $d\mu_1$ , получим:

$$d\mu_1 = -\frac{n_2^0}{n_1^0} d\mu_2 \quad (47)$$

Подставив найденное значение  $d\mu_1$  в уравнение 45, получим

$$sd\sigma + \left( n_2 - \frac{n_1 n_2^0}{n_1^0} \right) d\mu_2 = 0 \quad (48)$$

или

$$-\frac{d\sigma}{d\mu_2} = \frac{n_2 - \frac{n_1 n_2^0}{n_1^0}}{s} \quad (49)$$

где  $n_2$  – число молей второго компонента, связанных с  $n_1$  молями первого компонента в поверхностной фазе;

$\frac{n_1 n_2^0}{n_1^0}$  – число молей второго компонента, связанных с  $n_1$  молями первого компонента в его объёмной фазе.

Правая часть уравнения 49 представляет собой избыток концентрации растворённого компонента на единицу поверхности или  $\Gamma_2$ . Введя это обозначение в уравнение 49, получим уравнение, называемое *фундаментальным уравнением Гиббса*:

$$\Gamma_2 = -\frac{d\sigma}{d\mu_2} \quad (50)$$

Поскольку для разбавленных растворов  $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln c$ , то при постоянной температуре  $d\mu_2 = RT d \ln c$ . Подставляя найденное значение  $d\mu_2$  в уравнение 50, получаем адсорбционное уравнение Гиббса: ▲

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Напомним, что величина  $-d\sigma/dc$  называется *поверхностной активностью*. Взятая на начальном, практически прямолинейном участке изотермы поверхностного натяжения, где концентрации растворённого вещества не-

лики и где её значение постоянно, она служит мерой поверхностной активности вещества.

Из уравнения Гиббса видно, что если поверхностное натяжение  $\sigma$  увеличивается с ростом концентрации  $c$ , т.е. если  $d\sigma/dc > 0$ , то  $\Gamma < 0$ . Иначе говоря, концентрация растворённого вещества в поверхностном слое меньше, чем в объёме раствора (отрицательная адсорбция). Это соответствует поверхностно-инактивным веществам. Наоборот, если  $\sigma$  уменьшается с увеличением  $c$ , т.е. если  $d\sigma/dc < 0$ , то  $\Gamma > 0$  и концентрация вещества в поверхностном слое больше, чем во всём объёме (положительная адсорбция). Это соответствует поверхностно-активным веществам.

В тех случаях, когда имеют дело с достаточно концентрированными растворами, концентрация  $c$  в адсорбционном уравнении Гиббса должна быть заменена его активностью  $a$ :

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da} \quad \text{или} \quad d\sigma = -\Gamma \cdot RT d(\ln a) \quad (51)$$

Для разреженного газа уравнение Гиббса записывается в виде:

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp} \quad (52)$$

где  $p$  – давление газа.

#### **§4. Понятие о поверхностном слое.**

На практике для количественного описания адсорбции используют обычно два метода: метод избыточных величин Гиббса и метод слоя конечной толщины. Оба метода строятся на основе строгого определения понятия адсорбции, сформулированного Дж. Гиббсом. Хотя в этом определении адсорбция отнесена к геометрической поверхности, не имеющей толщины (что особенно удобно при выводе уравнений), фактически граница между фазами представляет собой очень тонкий слой (поверхностный слой), в котором все свойства отличаются от свойств объёмных фаз и изменяются не скачкообразно (как у Гиббса), а непрерывно. На рис. 18 показано возможное изменение концентрации вблизи границы раздела (РП): концентрация компонента может быть как выше концентраций в обеих фазах (1), так и ниже (2) или иметь промежуточное значение (3). Область, внутри которой концентрация меняется от одного постоянного значения в фазе  $\alpha$  до другого постоянного значения в фазе  $\beta$  (на рис 18 между вертикальными штрих-пунктирными линиями), рассматривается как поверхностный слой.

В методе избыточных величин состав поверхностного слоя характеризуется *избытком* вещества в реальной системе по сравнению с идеализированной. Под реальной понимается система, имеющая неоднородный по составу поверхностный слой (П.с.), в котором концентрация изменяется по некоторому неизвестному закону (кривые 1-3 на рис.18). За пределами поверхностного слоя с толщиной  $h$  располагаются объёмные фазы  $\alpha$  и  $\beta$ , внутри которых концентрация компонентов или распределяемого вещества постоян-



на. В идеализированной системе поверхностный слой имеет нулевую толщину, а концентрация компонентов при достижении границы раздела или разделяющей поверхности (РП) изменяется скачкообразно. При этом участки с двойной штриховкой будут характеризовать отмеченный выше избыток распределяемого вещества в реальной системе.

В методе слоя конечной толщины, являющемся разновидностью метода Гиббса, используют две разделяющие поверхности, расположенные на произвольном расстоянии  $h$  друг от друга. В этом случае *вся* заштрихованная область под кривой концентрации будет соответствовать величине адсорбции.

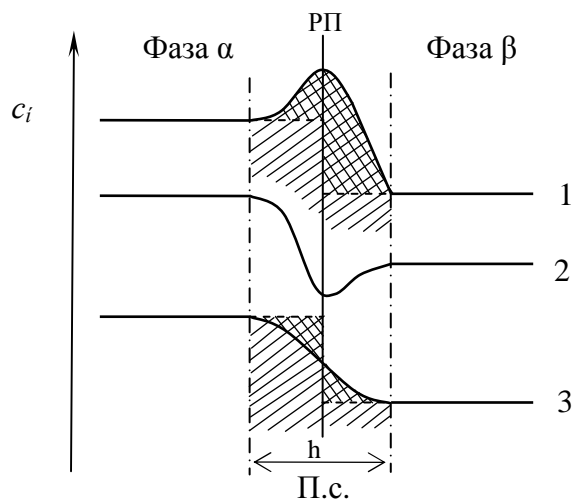


Рис.18. Изменение концентрации  $c_i$  компонентов у границы раздела фаз  $\alpha$  и  $\beta$ :

П.с. – поверхностный слой.

Наличие этих двух методов приводит к появлению двух величин, используемых для количественного измерения адсорбции. В первом методе величина адсорбции, оцениваемая по избытку количества адсорбированного вещества в поверхностном слое по сравнению с его объёмной фазой, и отнесённым к единице поверхности или массы адсорбента, называется избыточной адсорбцией по Гиббсу или *гиббсовской адсорбцией* и обозначается прописной греческой буквой гамма  $\Gamma$ . Её размерность обычно моль/ $m^2$  или моль/кг.

Во втором методе определяется не избыток, а всё количество адсорбата вблизи поверхности. Это количество обозначают символом « $a$ » или « $A$ » и называют *полным* содержанием или просто адсорбцией (без прилагательного гиббсова). В связи с тем, что для пористых твёрдых тел бывает затруднительно знать реальную величину поверхности, величину адсорбции  $A$  часто относят не к единице поверхности, а к единице массы (моль/кг или моль/г).

Различие между  $A$  и  $\Gamma$  вполне наглядно следует из рис.18. Напомним, что вся заштрихованная область под кривой концентрации в поверхностном слое (П.с.) соответствует величине  $A$ , тогда как гиббсовская адсорбция  $\Gamma$  со-

ставляет площадь с двойной штриховкой. Физический смысл и различие между  $A$  и  $\Gamma$  можно отразить с помощью уравнения (вывод приведён в [1]):

$$\Gamma = A - c_i \cdot V_0/s = A - c_i \cdot h. \quad (53)$$

где  $c_i$  – средняя концентрация компонента в поверхностном слое.  
 $V_0$  – адсорбционный объём,  
 $s$  – площадь поверхностного слоя.

Эта разность может быть как положительной (кривая 1), так и отрицательной (кривая 2). В соответствии с этим различают положительную и отрицательную адсорбцию. Адсорбция и в том и другом случае обозначается символом  $\Gamma$ . Таким образом, изучая границу раздела фаз, нужно рассматривать состояние трёх фаз: двух объёмных и одной поверхностной. Однако уравнение 53 нельзя использовать для определения величин адсорбции по экспериментальным данным, поскольку объём и толщина поверхностного слоя остаются неизвестными. Для того чтобы получить выражение, в котором все величины могут быть установлены экспериментально, его преобразуют до вида (вывод приведён в [1]):

$$\Gamma_i = V(c_0 - c_i)/s, \quad (54)$$

где  $V$  – общий объём системы;  $c_0$  – исходная концентрация адсорбата  $i$ ;  $c_i$  – концентрация адсорбата в объёме;  $s$  – площадь поверхностного слоя.

Это соотношение широко используется для расчёта гиббсовской адсорбции. В тех случаях, когда концентрация адсорбата в поверхностном слое значительно больше, чем в объёме, то  $A \approx \Gamma$  и для определения адсорбции также используют уравнение 54. В общем случае за ходом адсорбции можно следить по изменению величины поверхностного натяжения жидкости как сорбента или по изменению давления газа или концентрации адсорбтива. Адсорбцию очень часто определяют также по привесу адсорбента.

Ниже рассмотрим схему графического расчёта адсорбции на основе экспериментальных данных.

### **§5. Изотерма адсорбции, её построение и обсуждение.**

Как следует из уравнений адсорбции Гиббса величина адсорбции  $\Gamma$  или  $A$  определяется такими термодинамическими параметрами состояния как температура  $T$ , концентрация  $c$  (активность  $a$ ) и/или давление  $p$ . При установлении адсорбционного равновесия в системе количество адсорбированного вещества в поверхностном слое находится в определённой зависимости от этих параметров. Согласно правилу фаз Гиббса число параметров, определяющих состояние системы, равно

$$F = K - \Phi + 2 \quad (55)$$

где  $F$  – число степеней свободы;  $K$  – число компонентов в системе;  $\Phi$  – число фаз; 2 – два параметра: давление и температура.

Во многих случаях состояние адсорбционной системы можно описать с помощью только двух основных параметров: концентрации (или давления) и

температуры. При этом функциональная зависимость любых трёх величин, включая величину адсорбции, составит *уравнение состояния* адсорбционной системы, называемое также *термическим уравнением* обратимой сорбции:

$$f(A, p, T) = 0 \quad \text{или} \quad \varphi(\Gamma, c, T) = 0 \quad (56)$$

Каждое из этих уравнений позволяет однозначно определять любой из параметров системы через два других. В теории и практике адсорбции особенно часто рассматривают адсорбционное равновесие при условии, что один из параметров, входящих в термическое уравнение, поддерживается постоянным. Это позволяет упростить задачу описания системы и сделать более наглядной зависимость адсорбции от влияния того или иного параметра. Обычно адсорбцию характеризуют тремя следующими способами:

1) зависимостью количества адсорбированного вещества ( $\Gamma$ ) от температуры при постоянных давлениях  $p$  или концентрациях  $c$ ; графики  $\Gamma=f(T)$  при  $p=\text{const}$  называют *изобарами*, а при  $c=\text{const}$  – *изопикнами* адсорбции;

2) зависимостью равновесного давления (концентрации) от температуры при постоянных количествах адсорбированного вещества; графики  $p=f(T)$  и  $c=f(T)$  при  $\Gamma=\text{const}$  называются *изостерами*;

3) зависимостью количества адсорбированного вещества от равновесного давления или концентрации при постоянной температуре; графики  $\Gamma=f(p)$  или  $\Gamma=f(c)$  при  $T=\text{const}$  называются *изотермами* адсорбции.

Получение таких зависимостей имеет большое значение при изучении закономерностей адсорбции. Поскольку из всех параметров системы гораздо проще обеспечивать постоянство температуры, то наиболее распространённой зависимостью, получаемой экспериментально, является изотерма адсорбции. Другие зависимости можно построить графически из серии (обычно не менее пяти) изотерм. Схематически вид обычных изотерм адсорбции изображён на рис.19. На этом рисунке система точек, образуемых при пересече-

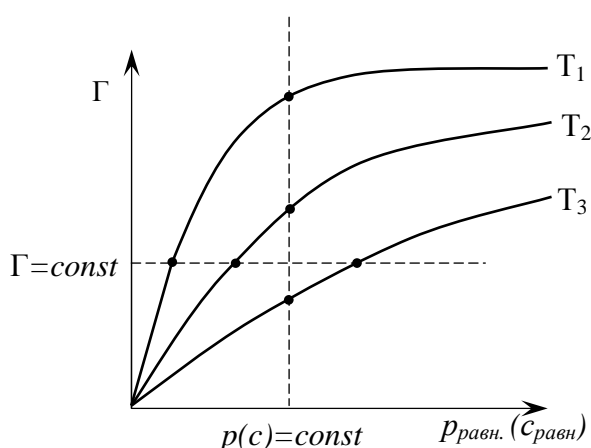


Рис. 19. Основной вид изотерм адсорбции при различных температурах:  $T_1 < T_2 < T_3$ .

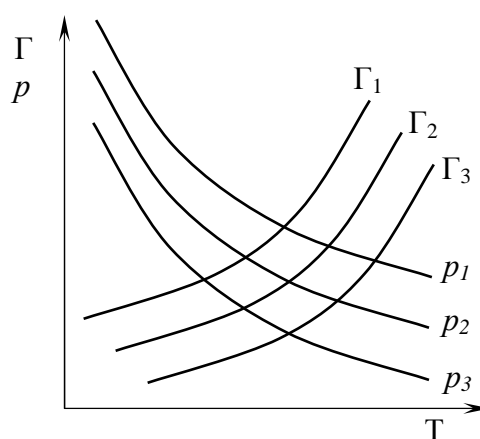


Рис.20. Основной вид изобары адсорбции  $p_1 > p_2 > p_3$  и изостеры адсорбции  $\Gamma_1 > \Gamma_2 > \Gamma_3$ .

нии нескольких изотерм прямой параллельной оси ординат, соответствует

изопикне (изобаре), а при пересечении этих же изотерм прямой, параллельной оси абсцисс, получаются точки изостеры. По полученным точкам строят зависимость величины адсорбции (изопикна или изобара) или концентрации (изостера) от температуры. Типичный вид изобар и изостер представлен на рис.20.

Для построения или расчёта самой изотермы адсорбции по адсорбционным уравнениям Гиббса требуется знание зависимости  $d\sigma/dc$  (производной поверхностного натяжения от концентрации или давления пара адсорбата). Поскольку экспериментальное измерение поверхностного натяжения возможно только для жидкостей, то изотермы адсорбции могут быть построены непосредственно только для растворов на основе их изотерм поверхностного натяжения. Существуют графические, численные или аналитические методы дифференцирования. Схема графического расчёта изотермы адсорбции по изотерме поверхностного натяжения показана на рис. 21. Для этого в нескольких точках кривой  $\sigma=f(c)$  проводят касательные и определяют тангенсы угла наклона  $\alpha_j$  их по отношению к оси абсцисс, которые соответствуют значениям производных  $d\sigma/dc$  в данных точках. Зная эти производные, по уравнению Гиббса можно рассчитать величины  $\Gamma_j = -\frac{c_j}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ , что позволяет по рассчитанным точкам построить изотерму адсорбции.

При адсорбции газов или паров на поверхности твёрдого тела (адсорбента), когда прямое экспериментальное определение поверхностного натяжения невозможно, расчёт удельной адсорбции проводится либо по привесу адсорбента, либо по разности давлений газа до и после адсорбции. В первом случае экспериментально определяется полное содержание газа в поверхностном слое ( $A$ ), а во втором – избыток по Гиббсу ( $\Gamma$ ). Поскольку равновесная концентрация газа в объёме системы значительно меньше его концентрации в поверхностном слое, то различие между избытком и полным содержанием газа в поверхностном слое при газовой адсорбции незначительно ( $A \approx \Gamma$ ).

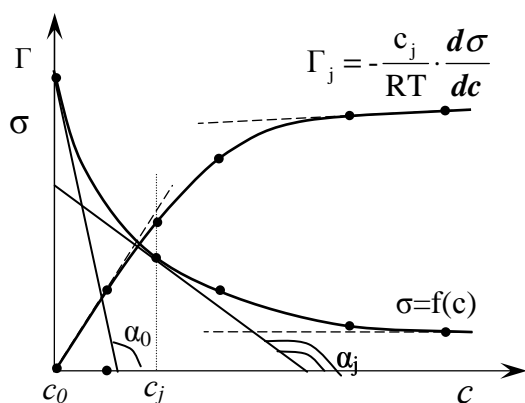


Рис. 21. Схема графического расчёта изотермы адсорбции по изотерме поверхностного натяжения.

Как видно из рис.21 изотермы адсорбции, также как и изотермы поверхностного натяжения, имеют два прямолинейных участка и один криволинейный. Их обсуждение сводится к следующей трактовке. Прямолинейный наклонный участок показывает, что адсорбция при малых давлениях или концентрациях пропорциональна давлению или концентрации. Понятно, что это отвечает наличию в значительной степени ещё свободной поверхности адсорбента. Прямолинейный, почти горизонтальный участок, соответ-

ствующий большим давлениям или концентрациям, отвечает поверхности адсорбента, предельно насыщенной адсорбатом. В этих условиях, если на поверхности адсорбента может образоваться лишь мономолекулярный слой адсорбата, то количество адсорбированного вещества перестаёт практически зависеть от давления или концентрации. Переходный криволинейный участок отвечает промежуточным степеням заполнения поверхности. С увеличением температуры наклон начального участка уменьшается, что объясняется увеличением десорбции. В силу этого изотермы для более высоких температур проходят ниже изотерм для более низких температур (см. рис.19). Однако повышение температуры не меняет *предел адсорбции*, т.е. количество адсорбата, приходящееся на единицу поверхности при предельно плотной упаковке его молекул в мономолекулярном слое.

Теория адсорбционного равновесия ставит задачей на базе определённой модели процесса адсорбции составить её математическое описание. Уравнение в идеале должно количественно описывать зависимость равновесной величины адсорбции от концентрации адсорбата в объёмной фазе при различных температурах, а также правильно предсказывать изменение теплоты адсорбции от степени заполнения адсорбента. Одной из первых попыток количественного описания изотермы адсорбции был закон Генри.

**Закон Генри.** В области малых давлений (концентраций) на начальном линейном участке изотермы прямо пропорциональная зависимость адсорбции  $A$  (или  $\Gamma$ ) от концентрации  $c$  (давления  $p$ ) сводится к простейшей форме, называемой законом Генри. Этот закон был установлен в 1807г. У. Генри, в соответствии с которым: «Растворимость газа прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором». Закон справедлив только для сильно разбавленных растворов и при условии, что газовая смесь над жидкостью является идеальной. Относительно величины адсорбции  $A$  его можно записать в виде следующих уравнений:

$$A = K_{\Gamma} \cdot c \text{ или } A = K'_{\Gamma} \cdot p, \quad (57)$$

где  $c$  – концентрация раствора,  
 $p$  – давление газа или пара, к которому можно перейти с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона для идеального газа  $p = cRT$ , то есть  $K_{\Gamma} = K'_{\Gamma} \cdot RT$ .  
 $K_{\Gamma}$  – константа Генри, является мерой интенсивности адсорбции.

Уравнения 57 представляют собой изотермы адсорбции вещества при малых концентрациях или давлениях. В соответствии с ними закон Генри можно сформулировать и так:

*величина адсорбции при малых давлениях газа (концентрациях в растворе) пропорциональна давлению (или концентрации).*

При незначительном увеличении концентрации наблюдается отклонение от линейной зависимости в ту или иную сторону. При адсорбции на твёрдых адсорбентах область действия этого закона ещё меньше из-за неоднородности поверхности. Подобные отклонения связаны с уменьшением сво-

бодной поверхности адсорбента и изменением коэффициентов активности взаимодействующих компонентов. Попытки построить теорию, отражающую изотерму адсорбции при любых концентрациях на основе закона Генри, не увенчались успехом, поскольку вид зависимости коэффициентов активности от концентрации обычно неизвестен.

**Уравнение Фрейндлиха.** При больших давлениях (концентрациях) и соответствующих им средних заполнениях адсорбцию на твёрдой поверхности часто выражают эмпирическим уравнением Фрейндлиха-Бедеккера:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = \beta c^{1/n} \quad \text{или} \quad A = \beta \cdot p^{1/n} \quad (58)$$

где  $x$  – количество адсорбированного вещества,

$m$  – масса адсорбента,

$\beta$  и  $n$  – константы, характерные для каждой адсорбционной системы, причём  $1/n$  всегда правильная дробь ( $0 < 1/n < 1$ ).

Поскольку изотерма адсорбции по своему виду напоминает параболу, то сначала Бедеккер, а затем Г.Фрейндлих для её аналитического выражения применили уравнение 58, получившее название уравнения Фрейндлиха-Бедеккера. Показатель степени  $1/n$  в уравнении параболы представляет собой правильную дробь и характеризует степень приближения изотермы к прямой. Константа  $\beta$  представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной 1 моль/л. С повышением температуры величина коэффициента  $\beta$  должна падать, а  $1/n$  – возрасть (см. рис. 19).

Уравнение Фрейндлиха-Бедеккера широко используется при обработке экспериментальных данных и в инженерных расчётах. Чаще всего оно применяется в логарифмической форме, позволяющей построить линейную зависимость и графически определить оба постоянных параметра:

$$\ln \Gamma = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln c \quad \text{или} \quad \ln A = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln p \quad (59)$$

Уравнения 59 – это уравнения прямой. Логарифмируя, например, экспериментально найденные значения  $\Gamma$  и  $c$  и откладывая на осях координат  $\ln \Gamma$  и  $\ln c$ , получают график, изображённый на рис. 22. Константы уравнения Фрейндлиха-Бедеккера легко находятся графически путём. Из рис. 22 видно, что  $\text{tg} \varphi = 1/n$ , а отрезок, отсекаемой прямой на оси ординат, равен  $\ln \beta$ . В большинстве случаев этому уравнению достаточно хорошо подчиняются экспериментальные данные по адсорбции на твёрдой поверхности как для растворов неэлектролитов, так и электролитов. Поскольку точная величина адсорби-

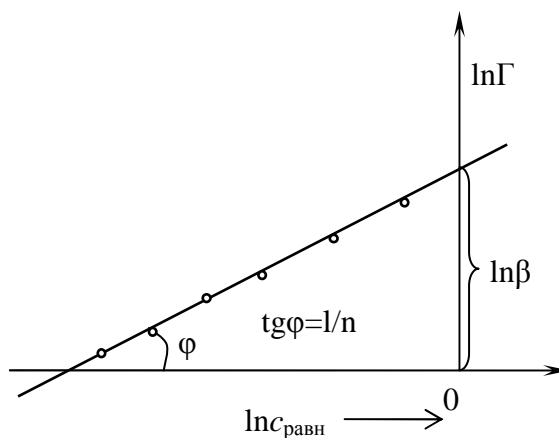


Рис.22. Логарифмическая изотерма адсорбции.

рующей поверхности твёрдых, особенно пористых, адсорбентов часто бывает неизвестна, то адсорбция определяется по разности концентраций раствора до и после адсорбции и относится к единице массы адсорбента. В иных случаях этим уравнением очень часто пользуются для проведения ориентировочных расчётов адсорбции.

Первое теоретическое уравнение изотермы адсорбции было предложено в 1915 г Ир. Ленгмюром. Аналитические изотермы адсорбции в целом гораздо лучше описываются *уравнением Ленгмюра*, которое до сих пор не потеряло своего значения. Его рассмотрение приводится в следующем разделе.

## **2. АДСОРБЦИЯ НА ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

Адсорбция может происходить на поверхности как твёрдых, так и жидких тел. При этом поверхность тела, на которой происходит адсорбция, химически и геометрически может быть самой разной. Понятно, что у жидкостей она должна быть гладкой, ровной, однородной химически и энергетически. Поверхности же твёрдых тел (в узком терминологическом смысле именно их называют адсорбентами) геометрически и химически всегда неоднородны. Любая твёрдая поверхность неидеальна. Она всегда шероховата, содержит выступы, щели, поры, трещины или различные дефекты кристаллических решёток, кроме того на неё выходят различные кристаллографические грани решёток. Примеси, входящие в основной состав твёрдого тела, геометрически всегда локализованы, а их распределение по поверхности может быть весьма неравномерным и т. д. Это означает и энергетическую неоднородность твёрдой поверхности. По этим причинам адсорбция на твёрдой поверхности характеризуется многообразием и наиболее сложна для теоретического описания. Одновременно она же приобретает всё большее практическое значение, чем и вызвано большинство теоретических исследований. Обычно различают адсорбцию на плоской поверхности и адсорбцию пористыми телами. Особенности адсорбции на плоской твёрдой поверхности посвящён данный раздел.

### **§1. Мономолекулярная адсорбция. Изотерма адсорбции Ленгмюра**

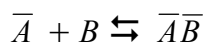
Фундаментальным вкладом в учение об адсорбции явилась *теория Ленгмюра*. Эта теория рассматривает адсорбцию газа на твёрдой поверхности и основана на трёх основных положениях:

1) адсорбция происходит на отдельных адсорбционных центрах и локализована на них (молекулы не перемещаются по поверхности), причём каждый активный центр взаимодействует только с одной молекулой адсорбата – образуется мономолекулярный слой;

2) адсорбционные центры энергетически однородны и эквивалентны – поверхность эквипотенциальна, адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах;

3) адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

На основе этих положений уравнение изотермы адсорбции можно получить различными способами. Примем, что при адсорбции происходит квазихимическая реакция между распределяемым компонентом и адсорбционными центрами поверхности.



где  $\bar{A}$  – адсорбционные центры поверхности;  $B$  – распределяемое вещество;  
 $\bar{AB}$  – комплекс, образующийся на поверхности.

По мере увеличения количества вещества реакция сдвигается в сторону образования комплекса и свободных адсорбционных центров становится меньше. Наряду с адсорбцией происходит десорбция вещества, которая сдвигает процесс в обратную сторону. В результате устанавливается равновесие. Константа равновесия (без учёта коэффициентов активности реагирующих веществ) равна

$$K = \frac{\bar{c}_{AB}}{\bar{c}_A c_B} \quad (60)$$

В этом соотношении  $\bar{c}_{AB} = A$  и  $\bar{c}_A = A_0 = A_\infty - A$  (61)

где  $A$  – величина адсорбции – количество адсорбата, приходящееся на единицу площади поверхности или на грамм адсорбента;

$A_\infty$  – ёмкость адсорбционного монослоя или число адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на грамм адсорбента;

$A_0$  – число оставшихся свободными адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на грамм адсорбента.

Подставляя уравнение (61) в уравнение (60), получим:

$$K = \frac{A}{(A_\infty - A)c}; \quad \text{или} \quad A = A_\infty K c - A K c$$

и окончательно

$$A = A_\infty \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (62)$$

Это выражение называется уравнением изотермы молекулярной адсорбции Ленгмюра. Уравнение Ленгмюра содержит два параметра, характеризующих адсорбцию. Оба параметра имеют определённый физический смысл.  $A_\infty$  – это ёмкость адсорбционного монослоя, а  $K$  – константа адсорбционного равновесия или адсорбционный коэффициент. Физический смысл  $K$  заключается в том, что его величина характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом (химическое сродство  $\Delta G^0$ ). Чем сильнее это взаимодействие, тем больше  $K$ .

Изотерма адсорбции справедлива для газообразных и растворённых веществ. Так как концентрация газов пропорциональна их парциальному давлению, то для них изотерма адсорбции Ленгмюра принимает вид:

$$A = A_\infty \frac{K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p} \quad (63)$$



Адсорбционное уравнение Ленгмюра часто используется в форме отражающей степень заполнения поверхности  $\theta$  – отношение величины адсорбции ( $A$ ) к ёмкости монослоя ( $A_\infty$ ):

$$\theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{Kc}{1+Kc} = \frac{c}{K'+c} \quad (64)$$

где  $K'=1/K$ .

Типичная изотерма адсорбции Ленгмюра показана на рис. 23.

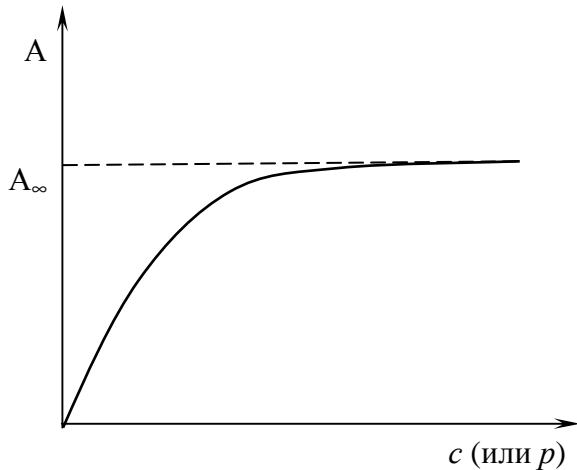


Рис. 23. Изотерма адсорбции Ленгмюра  
давлениях, когда  $K \cdot c \gg 1$  и  $K_F \cdot p \gg 1$ , уравнения (63) и (65) переходят в соотношения:

$$A = A_\infty \quad \text{и} \quad \theta = 1$$

Этот случай отвечает состоянию насыщения, когда вся поверхность покрывается мономолекулярным слоем адсорбата. Экспериментальное определение  $A_\infty$  позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента

$$S_{уд} = A_\infty N_A \omega_0 \quad (66)$$

где  $A_\infty$  – предельная адсорбция в молях на грамм сорбента;  $N_A$  – число Авогадро;  $\omega_0$  – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

Для получения обеих констант адсорбционной изотермы: предельной адсорбции  $A_\infty$  и адсорбционного коэффициента  $K$ , обработку экспериментальных данных проводят обычно с помощью линейной формы уравнения Ленгмюра. Для этого его преобразуют до вида:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K} \frac{1}{c} \quad (69)$$

или

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{A_\infty K} + \frac{1}{A_\infty} c \quad (70)$$

В координатах  $1/A$  от  $1/c$  или  $c/A$  от  $c$  адсорбционная изотерма должна выражаться прямой линией. Это позволяет графически определить оба постоянных параметра. Так, на рис. 24 представлена типичная изотерма адсорбции в координатах уравнения 70. Экстраполяция зависимости до оси ординат даёт отрезок, равный  $1/A_\infty \cdot K$ , а тангенс угла наклона прямой равен  $1/A_\infty$ . Считается, что экспериментальная изотерма адсорбции подчиняется уравнению Ленгмюра.

гмюра, если в указанных координатах получается прямая линия и если полученное значение  $A_\infty$  не зависит от температуры и оказывается одинаковым для разных адсорбатов.

Интересно, что уравнение Ленгмюра, полученное на основе модели локализованной адсорбции газов на поверхности твёрдого тела, часто хорошо описывает адсорбцию растворённых веществ на поверхности жидкости. Понятно, что на поверхности раздела: раствор – газ адсорбция не локализована, так как молекулы подвижны и образуют двумерную газовую или жидкую плёнку. Так в 1917 г. Ир. Ленгмюр показал, что уравнение изотермы нелокализованной адсорбции связано с уравнением

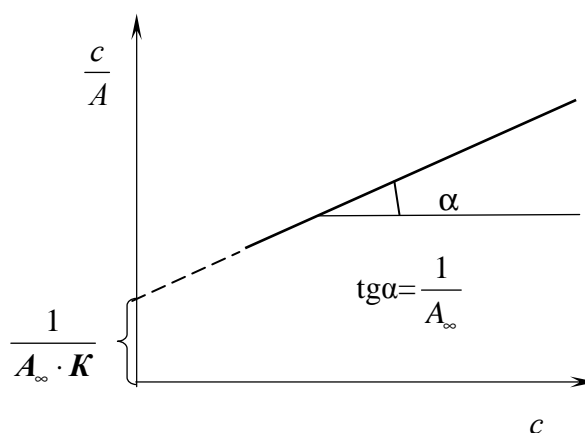


Рис.24. Линейная форма изотермы адсорбции Ленгмюра.

состояния адсорбционной плёнки и уравнением Шишковского (30) при посредстве адсорбционного уравнения Гиббса. Поскольку адсорбция  $\Gamma$  по уравнению Гиббса выражается как:  $\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$ , а по уравнению Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1+Kc}, \text{ то можно записать } -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1+Kc}.$$

$$\text{Отсюда } -d\sigma = \Gamma_\infty RT \frac{Kdc}{1+Kc}. \quad (71)$$

После интегрирования в пределах от  $\sigma_0$  до  $\sigma$  и от 0 до  $c$ , получаем:

$$(\sigma_0 - \sigma) = \Gamma_\infty RT \ln(1+Kc)$$

и, наконец,

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_\infty RT \ln(1+Kc).$$

Полученное уравнение и есть уравнение Шишковского, в котором константа  $B = \Gamma_\infty RT$ , а константа  $1/A=K$ . Это позволило определить физический смысл эмпирических констант  $B$  и  $1/A$ . Первая приблизительно постоянна в гомологическом ряду, так как для его членов величина  $\Gamma_\infty$  одинакова, другая имеет смысл константы адсорбционного равновесия  $K$ . При данном выводе уравнения Шишковского были приняты допущения, что  $\Gamma \approx A$ , т.е. концентрация ПАВ в объёме раствора пренебрежимо мала по сравнению с поверхностной концентрацией или величиной адсорбции. Это справедливо только для ПАВ с высокой поверхностной активностью, и в отличие от уравнений Гиббса и Ленгмюра ограничивает область применения уравнения Шишковского.

Уравнение Шишковского является, таким образом, переходным между уравнением Гиббса, выведенным исходя из чисто термодинамических пред-

ставлений, и уравнением Ленгмюра, выведенным на основе молекулярно-кинетических представлений.

Все рассмотренные до сих пор уравнения справедливы для мономолекулярной адсорбции на адсорбенте с энергетически эквивалентными адсорбционными центрами. Однако, реальные поверхности твёрдых тел, как правило, не обладают таким свойством. Существенным приближением к реальным условиям является рассмотрение различного типа распределений неоднородности поверхности. Так, приняв линейное распределение адсорбционных центров по энергиям (теплота адсорбции линейно зависит от степени заполнения поверхности  $\theta$ ), М.И.Тёмкин на основе уравнения Ленгмюра получил следующее уравнение для средних заполнений:

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_0 + \frac{1}{\alpha} \ln p \quad \text{или} \quad \theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_0 p \quad (72)$$

где  $\alpha$  – постоянная, характеризующая линейное распределение;

$K_0$  – константа в уравнении Ленгмюра, отвечающая минимальной теплоте адсорбции.

Уравнение (72) обычно называется *логарифмической изотермой*.

Как показал акад. Я. Б.Зельдович в случае экспоненциальной зависимости неоднородностей поверхности от теплоты адсорбции уравнение Ленгмюра в области средних заполнений преобразуется в ранее найденное эмпирически уравнение Фрейндлиха-Бедеккера (см. ур-ние 58):

$$A = K p^{1/n} \quad (73)$$

где  $K$  и  $n$  – постоянные.

Таким образом, теория Ленгмюра хорошо отражает изотерму неосложнённой мономолекулярной адсорбции, особенно на её линейных начальном и конечном участках, чего не даёт уравнение Фрейндлиха-Бедеккера. Тогда как на средних участках изотермы последнее находит более широкое применение. Достаточно общие представления, заложенные в основу этой теории, позволяют применить их для любой плоской границы раздела.

## **§2. Полимолекулярная адсорбция. Теория БЭТ.**

Практика показала, что уравнение Ленгмюра можно использовать только при образовании мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической, а часто и при адсорбции из растворов.

Реальные изотермы адсорбции всегда отклоняются в той или иной степени от ленгмюровской изотермы. Объясняется это тем, что поверхность твёрдого тела не вполне однородна энергетически, адсорбция не строго локализована, и всегда имеет место взаимодействие адсорбированных молекул между собой, наконец, стехиометрия может нарушаться, вследствие чего адсорбция не ограничивается образованием одного слоя. В таких случаях адсорбция носит полислоный или полимолекулярный характер. Поэтому в по-

следующие годы различные авторы, включая самого Ленгмюра, развивали теорию изотермы адсорбции, ослабляя категоричность постулатов, лежащих в основе классической модели Ленгмюра. Среди них С. Брунауэр, который проанализировав многочисленные реальные изотермы адсорбции, предложил их классификацию. Согласно этой классификации можно выделить пять основных типов изотерм адсорбции (рис. 25).

Изотерма типа I отражает мономолекулярную адсорбцию (адсорбция, описываемая уравнением Ленгмюра, см. также рис. 23). Изотермы типа II и III обычно связывают с полимолекулярной адсорбцией, которая возрастает бесконечно при приближении давления пара к давлению насыщения. Различия между ними обусловлены различным соотношением энергии взаимодействия адсорбат – адсорбент и адсорбат – адсорбат. Для изотерм типа IV и V имеет место конечная адсорбция при давлении насыщения. Изотермы типа II и III обычно характерны для адсорбции на непористом адсорбенте, а типа IV и V – на пористом твёрдом теле.

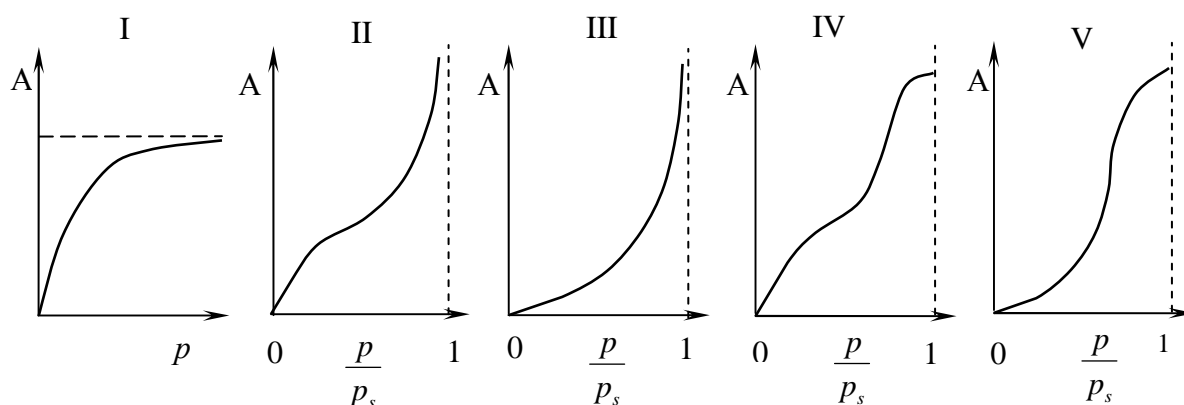


Рис. 25. Типы изотерм по классификации Брунауэра.

Все пять типов изотерм адсорбции описываются теорией полимолекулярной адсорбции «БЭТ», названной так по начальным буквам фамилий её авторов (Брунауэр, Эммет, Теллер). Теория БЭТ сохраняет ленгмюровскую концепцию о динамическом характере адсорбции. Но адсорбция считается полислоистой. В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию и поэтому остаётся возможность влияния поверхностных сил на второй, третий и т.д. адсорбционные слои. Теплота адсорбции в первом слое  $q_1$  определяется взаимодействием адсорбат – адсорбент, во всех последующих слоях – взаимодействием адсорбат – адсорбат. Поэтому теплота адсорбции во всех последующих слоях, начиная со второго, равна теплоте конденсации  $\lambda$ . Эта возможность реализуется при адсорбции газов и паров при температурах ниже критической. В результате, если в области образования мономолекулярного слоя адсорбция существенно замедляет свой рост с увеличением давления пара, то в области, близкой к давлению насыщенного пара, она резко возрастает и заканчивается объёмной конденсацией пара при  $p=p_s$  или  $p/p_s=1$  (рис. 25, II).

В случаях, когда  $q_1 > \lambda$ , т.е. энергия взаимодействия адсорбат – адсорбент больше энергии взаимодействия адсорбат – адсорбат, изотерма адсорбции выпуклая и относится к типу II или IV (например, адсорбция  $CCl_4$  на силикагеле). В случаях, когда  $q_1 < \lambda$ , т.е. энергия взаимодействия адсорбат – адсорбат больше теплоты адсорбции, например, при адсорбции воды на графите, то изотерма вогнута и относится к типу III или V.

Первые попытки получения уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции были сделаны самим Ленгмюром. Современная же форма уравнения полимолекулярной адсорбции – основного уравнения обобщенной теории Ленгмюра – была получена в 1935 – 1940 г.г. Брунауэром, Эмметом и Теллером. В этой теории дополнительным допущением к тем, которые были положены в основу вывода уравнения Ленгмюра, явилось представление об образовании на поверхности «последовательных комплексов» адсорбционных центров с одной, двумя, тремя и т.д. молекулами адсорбата.

▼ Адсорбцию компонента В (адсорбата) на поверхности адсорбента А можно записать в виде последовательных квазихимических реакций:



где  $\bar{A}$  – адсорбционные центры поверхности;  $B$  – распределяемое вещество;  $\bar{A}B_n$  – последовательные комплексы адсорбционных центров.

Константы равновесия этих реакций соответственно равны

$$K_p = \frac{A_{AB}}{A_0 p}, \quad K_1 = \frac{A_{AB_2}}{A_{AB} p}, \quad K_2 = \frac{A_{AB_3}}{A_{AB_2} p} \text{ т.д.}$$

где  $A_0$  – концентрация свободных адсорбционных центров;  $p$  – давление пара В. Из них получим величины адсорбции соответствующих комплексов:

$$\begin{aligned} A_{AB} &= K_p A_0 p \\ A_{AB_2} &= K_1 A_{AB} p = K_p K_1 A_0 p^2 \\ A_{AB_3} &= K_2 A_{AB_2} p = K_p K_1 K_2 A_0 p^3 \end{aligned} \quad (74)$$

Авторы теории приняли, что во всех слоях, кроме первого, взаимодействие между молекулами адсорбата остается неизменным и соответствует энергии конденсации. Поэтому было принято, что

$$K_1 = K_2 = \dots = K_L = \frac{a_{жс}}{a_n} = \frac{1}{p_s} \quad (75)$$

где  $K_L$  – константа конденсации пара, равная отношению активностей вещества в жидком состоянии и состоянии насыщенного пара, но  $a_{жс} = 1$ , а  $a_n = p_s$ .

Для упрощения вывода и вида конечного уравнения сделаем замены

$$K_p = \frac{K_p}{K_L} \cdot \frac{1}{p_s} = C \frac{1}{p_s}; \quad \frac{p}{p_s} = x \quad (76)$$

Постоянная  $C$  равна отношению констант адсорбции и конденсации пара. Логарифмирование приводит к разности логарифмов этих констант, а из этого следует, что постоянная  $C$  характеризует разность энергий Гиббса процессов адсорбции и конденсации, т.е. энергию Гиббса чистой адсорбции:

$$-\Delta G = RT \ln C = RT \ln K_p - RT \ln K_L$$

Учитывая уравнения (75) и (76), получим из уравнения (74):

$$A_{AB} = A_0 C x; \quad A_{AB_2} = A_0 C x^2; \quad A_{AB_3} = A_0 C x^3 \quad (77)$$

Общее число активных центров (ёмкость монослоя) будет равна

$$\begin{aligned} A_\infty &= A_0 + A_{AB} + A_{AB_2} + A_{AB_3} + \dots = A_0 + A_0 C x + A_0 C x^2 + A_0 C x^3 \dots = \\ &= A_0 [1 + C x (1 + x + x^2 + \dots)] \end{aligned}$$

Но ряд в круглых скобках является геометрической прогрессией, сумма членов которой равна  $1/(1-x)$  при условии  $x < 1$ . Поэтому

$$A_\infty = A_0 \left( 1 + \frac{C \cdot x}{1-x} \right) = \frac{A_0(1+C \cdot x - x)}{(1-x)} \quad (78)$$

Величина адсорбции компонента В равна

$$\begin{aligned} A &= A_{AB} + 2A_{AB_2} + 3A_{AB_3} + \dots = A_0 C x + 2A_0 C x^2 + 3A_0 C x^3 + \dots = \\ &= A_0 C x (1 + 2x + 3x^2 + \dots) \end{aligned}$$

Этот ряд в круглых скобках является производной по  $x$  предыдущей геометрической прогрессии и его сумма равна  $1/(1-x)^2$ . Поэтому

$$A = \frac{A_0 C x}{(1-x)^2} \quad (79)$$

Подставляя значение  $A_0$  из соотношения (78) и выражение для  $x$  (76), получим: ▲

$$A = \frac{A_\infty C p / p_s}{(1-p/p_s)[1+(C-1)p/p_s]} \quad (80)$$

Это соотношение является основным уравнением изотермы полимолекулярной адсорбции данной теории и называется уравнением БЭТ.

Обобщённость этого уравнения подтверждается тем, что с уменьшением давления при  $p/p_s \ll 1$  оно переходит сначала в уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (тип I), которое при дальнейшем уменьшении давления ( $p \rightarrow 0$ ) даёт закон Генри. Например, при  $p/p_s \ll 1$  из уравнения 80 имеем уравнение Ленгмюра (62):

$$A = \frac{A_\infty C p / p_s}{1 + C p / p_s} = \frac{A_\infty K_p p_s p / p_s}{1 + K_p p_s p / p_s} = A_\infty \frac{K_p p}{1 + K_p p} \quad (81)$$

При обработке экспериментальных результатов уравнение БЭТ обычно используют в линейной форме:

$$\frac{p/p_s}{A(1-p/p_s)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} p/p_s, \quad (82)$$

которая позволяет графически определять оба постоянных параметра ( $A_\infty$  и  $C$ ). На рис. 26 видно, что отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции этой зависимости, равен  $\frac{1}{A_\infty C}$ , а наклон прямой  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{C-1}{A_\infty C}$ .

Теория БЭТ служит также основой стандартного метода измерения площади поверхности дисперсных систем по экспериментально определяемой величине  $A_\infty$  (см. уравнение 66). Для того чтобы в соответствии с исходными допущениями уменьшить межмолекулярное взаимодействие на поверхности адсорбента используется адсорбция инертных газов (азот, аргон, криптон и др.). Для увеличения адсорбции этих газов её ведут при низких

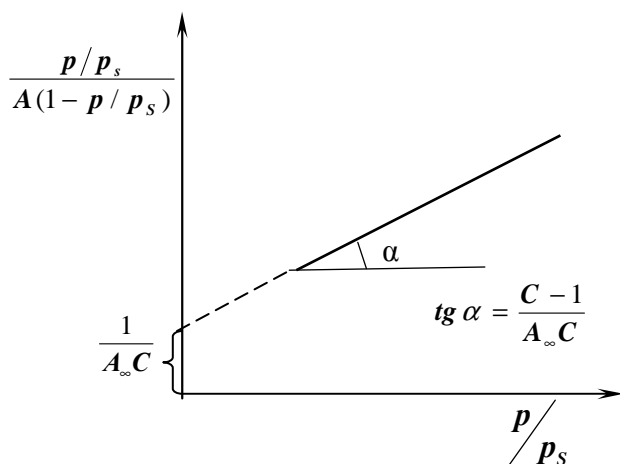


Рис. 26. Линейная форма изотермы адсорбции БЭТ

температурах, откуда и частое название метода – низкотемпературная адсорбция. Стандартной методикой для определения удельной поверхности адсорбентов принято считать измерение изотермы азота при 77 К. В этом случае исходят из того, что площадь, приходящаяся на одну молекулу азота в первом адсорбционном слое,  $\omega_0 = 0,162 \text{ нм}^2$ .

Необходимо отметить, что уравнение изотермы БЭТ применяется с хорошим приближением в области давлений  $0,05 < p/p_s < 0,3$ . При давлениях ниже 0,05 вносит искажения неоднородность поверхности, а выше 0,3 начинает сказываться взаимодействие между адсорбционными молекулами.

Эти ограничения свидетельствуют о том, допущения, заложенные в основу данной теории, не дают полной картины сорбционных явлений. Тем не менее, многочисленные попытки исправить её недостатки до сих пор не привели к созданию более общей и простой теории.

### §3. Энергетические параметры адсорбции

▼ Адсорбция газов на твёрдых поверхностях не только наиболее практически важный, но и наиболее сложный для теоретического описания вид сорбционных явлений. В первую очередь это связано со сложностью структуры поверхности твёрдых тел, с неоднородностью их геометрического строения, химического состояния, наличием примесей и т.д., а, следовательно, с существенной энергетической неоднородностью поверхности. Известную сложность представляет также учёт взаимодействий молекул адсорбата с совокупностью молекул адсорбента, изменение состояния адсорбата и адсорбента при адсорбции. Адсорбция сопровождается изменением энергетических параметров системы, основными из них являются энергия Гиббса, энтропия и теплота адсорбции. Теплота адсорбции является важной характеристикой адсорбционного процесса. Она является мерой интенсивности адсорбционных сил – сил взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью

адсорбента и между собой. Интенсивность взаимодействия адсорбент – адсорбат зависит также от того, какое количество адсорбата предварительно адсорбировано его поверхностью (от заполнения поверхности). Различают два основных понятия - интегральная и дифференциальная теплота адсорбции.

*Интегральной теплотой адсорбции*  $Q$  называется полное количество теплоты, выделяющейся при адсорбции  $n$  молей адсорбата. Её относят к единице массы адсорбента (Дж/кг).

*Дифференциальной теплотой адсорбции*  $q$  называют отнесённое к 1 моль адсорбата дополнительное количество теплоты, выделяющейся при адсорбции бесконечно малого количества адсорбата. Таким образом, по определению можно записать:

$$q = \frac{dQ}{dA}, \quad \text{или} \quad Q = \int_{A_1}^{A_2} q dA \quad (88)$$

Типичные зависимости интегральной и дифференциальной теплот адсорбции от количества адсорбированного вещества представлены на рис. 28.

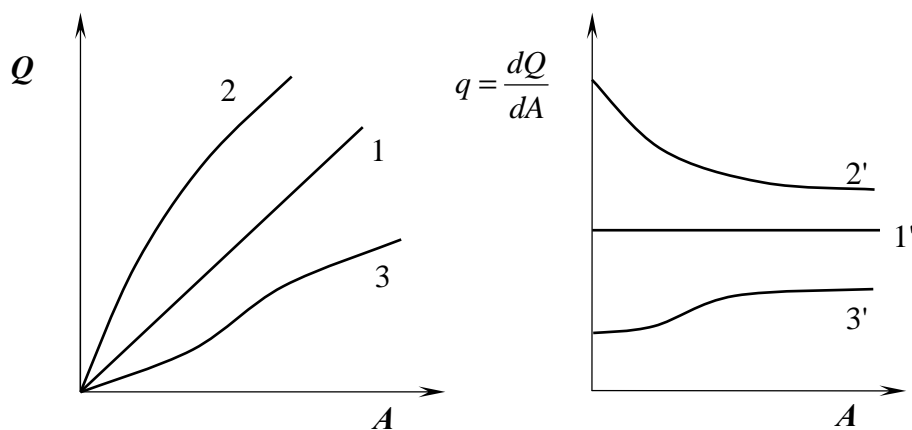


Рис.28. Зависимость интегральной  $Q$  и дифференциальной  $q$  теплот адсорбции от количества адсорбированного вещества.

Прямые 1 (для  $Q$ ) и 1' (для  $q$ ) соответствуют прямо пропорциональной зависимости интегральной теплоты адсорбции от величины адсорбции при неизменности дифференциальной теплоты. Как правило, из-за неоднородности адсорбирующей поверхности такая зависимость фактически не наблюдается. Поэтому сначала адсорбция протекает на наиболее активных участках поверхности с наиболее высокими значениями дифференциальной теплоты  $q$ , которая по мере увеличения степени заполнения уменьшается (кривая 2'), что приводит к замедлению роста интегральной теплоты  $Q$  (кривая 2). Возможен и третий случай. Вследствие взаимного притяжения адсорбированных молекул расстояние между ними уменьшается, что сопровождается увеличением дифференциальной теплоты (кривые 3 и 3'). Возможны и более сложные зависимости.



Если адсорбция подчиняется уравнениям Генри или Ленгмюра, то есть когда константы равновесия адсорбции в этих уравнениях не зависят от степени заполнения поверхности, энергия Гиббса при адсорбции может быть рассчитана по известному уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (83)$$

Поскольку  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ , то  $\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$

Следовательно,  $K = e^{\Delta S^0/R} \cdot e^{-\Delta H^0/RT}$  (84)

Таким образом, адсорбционный коэффициент  $K$  связан со стандартной энтропией  $\Delta S^0$  и стандартной теплотой адсорбции  $\Delta H^0$ .

Теплоту адсорбции определяют из экспериментальной зависимости константы адсорбции от температуры. В соответствии с уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (85)$$

где  $\Delta H^0 = \Delta H^0_{ад} - \Delta H^0_v$  – разность энтальпий адсорбата на адсорбенте и в объёме.

Принимая во внимание слабую зависимость изменения энтальпии от температуры, можно провести интегрирование:

$$\int d \ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \int \frac{1}{T^2} dT; \quad \text{отсюда} \quad \ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (86)$$

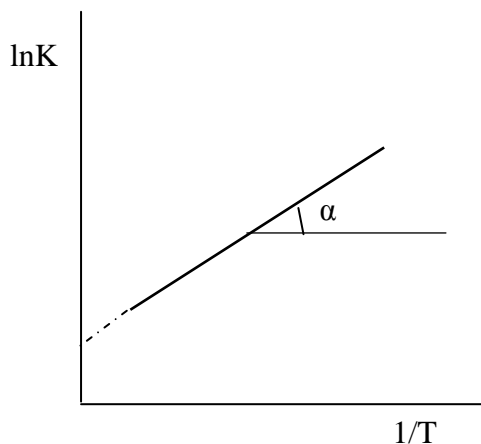


Рис.27. К определению теплового эффекта адсорбции

Тангенс угла наклона линейной зависимости в координатах  $\ln K - 1/T$  (рис. 27) соответствует коэффициенту при  $1/T$ , т.е.  $\operatorname{tg} \alpha = -\Delta H^0/R$ . Откуда можно рассчитать величину теплового эффекта адсорбции:  $-\Delta H^0 = R \operatorname{tg} \alpha$ . По наклону прямой на рис. 27 видно, что  $\Delta H^0 < 0$ , т.е. процесс адсорбции экзотермический и происходит с выделением тепла.

При известных  $\Delta G^0$  и  $\Delta H_0$  можно рассчитать стандартную энтропию адсорбции:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H^0 + RT \ln K}{T} \quad (87)$$

Если адсорбция происходит на *неоднородной* поверхности, то наиболее реакционно-способные центры будут заняты уже при малых равновесных концентрациях (давлениях) и энергетические параметры адсорбции в этом случае будут зависеть от степени заполнения поверхности адсорбатом.

Исследования теплот адсорбции различных газов различными поверхностями оказало неоценимые услуги как для понимания природы адсорбции-

онных процессов и явлений гетерогенного катализа, так и для решения ряда практических задач. ▲

#### §4. Кинетика адсорбции.

▼ Движущей силой адсорбции является разность химических потенциалов компонентов в объёме и на поверхности, которые со временем в ходе адсорбции выравниваются. В результате устанавливается адсорбционное равновесие. В одних системах адсорбционное равновесие достигается очень быстро (иногда менее 1 сек), в других – сравнительно медленно, а иногда в течение длительного времени (сутки и более). Изучение кинетики адсорбции позволяет исследовать её механизм, влияние различных факторов на ход процесса, вскрывать физический смысл получаемых при этом констант.

Под кинетикой адсорбции понимают изменение величины адсорбции  $A$  со временем  $\tau$ :  $A = f(\tau)$ . Производная характеризует скорость адсорбции  $dA/d\tau = f'(\tau)$ . (89)

Эти уравнения называют уравнениями кинетической кривой в интегральной и дифференциальной форме, соответственно. Типичный вид интегральной кривой показан на рис. 29. Как видно, форма кинетической кривой аналогична

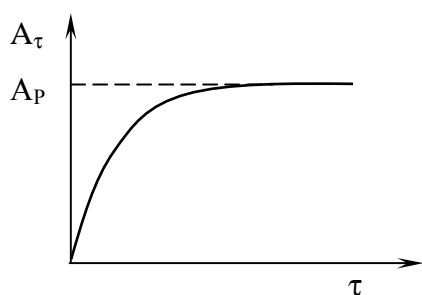


Рис.29. Кинетическая кривая адсорбции.

на форме изотермы Ленгмюровской адсорбции. Она отражает зависимость скорости адсорбции от степени заполнения поверхности адсорбента  $\theta$ . С выводом кинетического уравнения адсорбции при необходимости можно ознакомиться в учебнике Фролова [1]. Обычно его приводят либо в дифференциальном

$$dA/d\tau = k(A_p - A_\tau), \quad (90)$$

либо в экспоненциальном виде

$$A = A_p(1 - e^{-k\tau}). \quad (91)$$

В этих уравнениях  $A_p$  – адсорбция в состоянии равновесия,  $A_\tau$  – текущая адсорбция ко времени  $\tau$ ,  $k$  – константа скорости адсорбции, именно от её значения зависит время установления равновесия. Как любая кинетическая константа она зависит от природы веществ, механизма реакции, энергии активации и температуры. Из анализа этих уравнений следует, что в начале процесса адсорбции, когда заполнение мало, скорость адсорбции максимальна, а по мере роста степени заполнения она падает. При малых давлениях скорость адсорбции мала и равновесие устанавливается очень долго, однако при больших давлениях она может быть почти мгновенной. В зависимости от давления она может меняться от часов до  $10^{-7}$ с. Для физической адсорбции энергия активации равна нулю. Этот случай отвечает неактивированной адсорбции. Скорость такой адсорбции обычно большая и уменьшается с ростом температуры. Наличие потенциального барьера и необходимость предварительной затраты энергии (энергия активации) резко меняет характер кинети-

ки. Этим отличается активированная адсорбция. Скорость активированной адсорбции мала и увеличивается с ростом температуры. Потенциальный барьер возникает в том случае, если для совершения акта адсорбции необходима предварительная перестройка, ориентирование атомов и молекул. Это в большей степени характерно для специфической, химической адсорбции, энергия активации которой может достигнуть 40 – 150 кДж/моль.

Если после установления адсорбционного равновесия давление в системе уменьшить до нуля, то начнется процесс десорбции. При пренебрежении адсорбцией кинетику десорбции можно выразить в виде уравнений:

$$d\theta/d\tau = -\beta \cdot \theta \quad (92)$$

$$\theta = \theta_p e^{-\beta \tau} \quad (93)$$

где  $\theta_p$  – степень заполнения поверхности адсорбента в состоянии равновесия;  $\theta$  – текущая степень заполнения;  $\beta$  – константа скорости десорбции.

Коэффициент  $\beta$  указывает на увеличение скорости десорбции с повышением температуры. ▲

### 3. АДСОРБЦИЯ НА ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

Адсорбция на пористых телах характеризуется рядом особенностей. Кроме мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции для пористых адсорбентов характерны также особые явления в виде капиллярной конденсации и объёмного заполнения микропор. В отличие от адсорбции на ровной поверхности адсорбция пористыми телами существенно зависит от их структуры, пористости и размера пор. Методы синтеза и характеристика пористых адсорбентов более подробно рассмотрены в 2.3.3, в данном же разделе отметим, что в зависимости от размера пор все пористые тела, согласно классификации акад. М.М.Дубинина, делятся на макропористые, мезопористые, микропористые.

Макропористые тела имеют поры с радиусом больше 1000 – 2000 Å (100 – 200 нм). Их удельная поверхность находится в пределах 0,5 – 2 м<sup>2</sup>/г. Такие поры по сравнению с адсорбированными молекулами «выглядят» как ровные поверхности и поэтому для них применима обобщённая теория Ленгмюра. В адсорбентах и катализаторах макропоры играют роль транспортных каналов и адсорбцией в них можно пренебречь.

Мезопористые тела (переходные или капиллярно-пористые) имеют размеры пор в пределах от 20 до 1000 – 2000 Å (2 – 200 нм), а удельную поверхность приблизительно от 10 до 500 м<sup>2</sup>/г. На стенках этих пор при малых давлениях происходит *полимолекулярная* адсорбция паров, которая с увеличением давления завершается *капиллярной конденсацией*. Из промышленных адсорбентов и катализаторов к мезопористым можно отнести силикагели, алюмогели, алюмосиликагели и др.

Микропористые тела обладают порами, соизмеримыми с размерами адсорбируемых молекул. Радиусы пор лежат в пределах от 5 до 15–20 Å. Удельная поверхность таких тел составляет 500 – 1000 м<sup>2</sup>/г и выше. Отличи-

тельной чертой микропор является настолько близкое расположение противоположных стенок, что поля их поверхностных сил перекрываются и действуют во всём объёме микропоры. В этом случае применима адсорбционная теория объёмного заполнения микропор. Для промышленных адсорбентов суммарный объём микропор не превышает  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ . К микропористым адсорбентам относят цеолиты и некоторые активные угли.

### **§1. Теория капиллярной конденсации.**

Удерживание газов и паров пористыми телами, или их адсорбционная способность, зависят как от природы поверхности, так и от структуры пористого тела. Если структурный фактор для макропористых адсорбентов имеет малое значение, то, начиная с мезопористых, его роль резко возрастает. Это обусловлено, в первую очередь, капиллярными явлениями (см. § 1.3). Очевидно, что новое качество непосредственно связано со сродством адсорбата к адсорбенту. Не вдаваясь в подробности этого взаимодействия, можно сказать, что оно должно быть достаточным, чтобы поверхность считать лиофильной по отношению к данному адсорбату. Только при соблюдении условия лиофильности капиллярные силы будут втягивать адсорбат в поры и увеличивать адсорбционную способность пористого тела. Чем меньше размер пор, тем сильнее капиллярное удерживание адсорбата. В противном случае (если поверхность лиофобна) будет наблюдаться капиллярное выталкивание вещества из пор, адсорбция на таких телах минимальна и наблюдается только на ровной поверхности и в крупных порах.

Адсорбция на мезопористых телах происходит в основном по механизму капиллярной конденсации. В этом плане явление конденсации не следует смешивать с физической адсорбцией. Теория капиллярной конденсации не учитывает специфического действия поверхностных сил. Конденсация происходит вследствие взаимодействия только между молекулами поглощаемого газа (адсорбтива), а не между молекулами газа и адсорбента. Особенностью капиллярной конденсации является то, что она происходит только на вогнутой, а не на плоской поверхности. При этом пары адсорбтива конденсируются при давлениях меньших давления насыщенного пара над плоской поверхностью. Это свойство широко используется, например, для осушения и очистки газов или при рекуперации (возвращение в производство) летучих растворителей. Капиллярная конденсация начинает проявляться при определённом заполнении адсорбента, или при определённой величине давления пара, характерной для данной системы. К этому моменту поверхностная энергия адсорбента практически полностью скомпенсирована полимолекулярной адсорбцией, а микропоры заполнены адсорбентом (если они имеются). С увеличением давления газа или пара заполняются всё более крупные поры, у которых радиусы менисков ( $r$ ) находятся в соответствии с уравнением капиллярной конденсации Томсона (Кельвина) (см. уравнение 24):

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V_m}{rRT}$$

Из уравнения видно, что при смачивании, обеспечивающем отрицательную кривизну (вогнутый мениск), конденсация в порах наступает при давлении, меньшем давления насыщенного пара, то есть при  $p/p_s < 1$ .

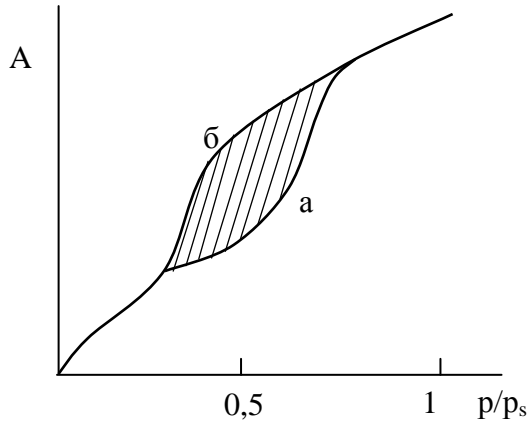


Рис. 30. Изотерма адсорбции при капиллярной конденсации  
а – адсорбционная кривая,  
б – десорбционная кривая

С капиллярной конденсацией связано часто наблюдаемое явление сорбционного гистерезиса – несовпадения изотерм адсорбции и десорбции: десорбция «запаздывает», происходит при меньших по сравнению с адсорбцией давлениях. На рис. 30 приводится изотерма адсорбции с петлёй капиллярно-конденсационного гистерезиса, характерная для адсорбентов с переходными порами. Одной из причин гистерезиса при капиллярной конденсации может оказаться несовпадение формы и кривизны мениска адсорбата в порах при адсорбции и при десорбции.

Адсорбции соответствует нижняя кривая, а десорбции – верхняя. При малых давлениях, когда не происходит капиллярная конденсация, гистерезиса не наблюдается. Начало его появления зависит от адсорбента и природы адсорбата. Пористая структура адсорбента разнообразна. Однако считается,

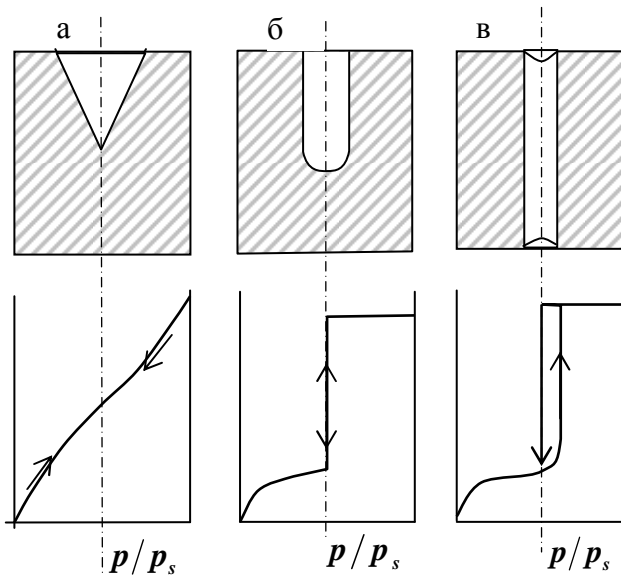


Рис. 31. Виды пор и соответствующие им изотермы адсорбции:  
а) конусообразная пора; б) цилиндрическая пора с одним открытым концом; в) цилиндрическая пора с двумя открытыми концами.

что ее можно смоделировать тремя видами пор: 1) конусообразными, 2) цилиндрическими с одним открытым концом и 3) цилиндрическими с двумя открытыми концами (рис. 31).

Конденсация в конусообразной поре начинается со дна, где кривизна наибольшая. По мере заполнения поры кривизна уменьшается (радиуса мениска увеличивается), поэтому для дальнейшего заполнения поры необходимо увеличивать давление (рис. 31, а). Процесс десорбции идёт в обратном направлении и описывается той же кривой. В цилиндрической поре с одним открытым концом конденсация начинается также со дна, где кривизна сферическая и поэтому

наибольшая (рис. 31, б). Так как пора цилиндрическая, то при определённом постоянном радиусе мениска заполняется целиком, что отвечает и определённому постоянному давлению пара. Капиллярная конденсация в этих порах также проходит обратимо. Если цилиндрическая пора тех же размеров имеет оба открытых конца (рис. 31, в), то конденсация начнётся на стенках цилиндра, имеющего кривизну в два раза меньшую, чем сфера того же радиуса. Поэтому заполнение пор начнётся при большем давлении пара в соответствии с соотношением:

$$\ln \frac{P_s}{P} = \frac{\sigma V_m}{rRT}$$

Конденсация на стенках цилиндрической поры уменьшает её диаметр, что приводит к её мгновенному заполнению при давлении, отвечающему началу конденсации. На концах поры образуются сферические мениски жидкости. Десорбция может начаться только при давлении, соответствующем радиусам кривизны этих менисков, определяемых уравнением (24). Таким образом, опорожнение капилляра происходит при меньшем давлении, чем его заполнение. Этим и объясняется появление петли капиллярно-конденсационного гистерезиса. Так как реальные адсорбенты имеют поры различных форм и размеров, которые заполняются и опорожняются при разных давлениях, то реальные изотермы адсорбции имеет вид, представленный на рис. 30.

## **§2. Теория объёмного заполнения микропор**

Адсорбция микропористыми адсорбентами имеет свои особенности. Микропоры соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. В отличие от ленгмюровского монослоя в микропорах молекулы располагаются в основном вдоль поры и взаимодействуют друг с другом примерно также, как в полимолекулярном слое. Но в отличие от полислоя все молекулы в микропорах находятся в непосредственном контакте со стенками поры. В результате ни теория БЭТ, ни теория Ленгмюра здесь не применимы. В микропоре происходит объёмное заполнение адсорбционного пространства, и поэтому оказалось более удобным взять за основной геометрический параметр не поверхность адсорбента, а объём микропор.

На первый взгляд может показаться, что закономерности заполнения микропор будут следовать теории капиллярной конденсации. Однако размеры микропор таковы, что в них происходит перекрытие полей поверхностных сил противоположных стенок. Это значительно повышает энергию адсорбции и искажает профиль мениска, соответствующий уравнению Томсона (Кельвина). Этот эффект чётко наблюдается при исследовании адсорбции вещества адсорбентами одной природы, но имеющих разные размеры пор. В случае сопоставимости размеров пор и молекул адсорбата наблюдается резкое увеличение адсорбции в области малых равновесных давлений.

Особенности адсорбции на микропорах проявляются и в их избирательном действии. Избирательность или селективность микропор существенно больше, благодаря тому, что все адсорбированные молекулы взаимодействуют непосредственно с поверхностью адсорбента. В более крупных порах такое взаимодействие характерно только для первого слоя. В последующих же слоях взаимодействие не зависит от природы адсорбента, а определяется только природой адсорбата. Кроме этой особенности у микропор может проявляться так называемый молекулярно-ситовый эффект, заключающийся в том, что адсорбироваться могут только те молекулы, размеры которых равны или меньше размеров микропор. В соответствии с этим микропористые адсорбенты получили название *молекулярных сит*.

В 1914 г. венгерский физико-химик Поляни предложил совершенно оригинальную модель адсорбции газа на твёрдом сорбенте. Эта модель получила название «*потенциальная теория адсорбции*».

Согласно этой модели над твёрдой поверхностью существует такое потенциальное поле, что потенциал убывает с расстоянием от поверхности, но не так быстро, как предполагал Ир. Ленгмюр. Если над поверхностью находится газ, то его молекулы притягиваются к поверхности. Совокупное действие силового поля и теплового движения приводит к тому, концентрация газа по мере приближения к поверхности возрастает. Если температура ниже критической температуры адсорбтива, то на каком-то расстоянии от поверхности давление газа станет равным давлению насыщенного пара  $p_s$  и газ будет конденсироваться в жидкость. Этот процесс тоже называется адсорбцией. Таким образом, адсорбционные силы совершают обратимое изотермическое сжатие газа от давления  $p$  (вдали от поверхности, где адсорбционными силами можно пренебречь) до  $p_s$  непосредственно над слоем сжиженного газа, т.е. адсорбционной плёнки.

За меру адсорбционных сил принят *адсорбционный потенциал*  $\varepsilon$ , т.е. работа переноса 1 моль газа с поверхности жидкого адсорбата (давление  $p_s$ ) в равновесную газовую фазу (давление  $p$ ):

$$\varepsilon = RT \ln p_s / p \quad (94)$$

Этот потенциал характеризует работу против адсорбционных сил.

Теория Поляни принимает, что в адсорбционном пространстве действуют только дисперсионные силы, которые аддитивны и не зависят от температуры. Первое свойство указывает на то, что при адсорбции характер взаимодействия между молекулами адсорбата не изменяется, а происходит только увеличение его плотности (концентрации). Далее в теории Поляни сделано допущение, что практически всё адсорбированное вещество находится на поверхности в жидком состоянии. Это позволяет заменить зависимость адсорбционного потенциала от расстояния, которое для пористого адсорбента определить не представляется возможным, на функцию от объёма жидкого адсорбата. Этот объём  $V$  можно получить из опытной изотермы, дающий величину адсорбции  $A$ :

$$V = A V_m \quad (95)$$

где  $V_m$  – мольный объём адсорбата в жидком состоянии.

Каждой точке изотермы адсорбции соответствуют определённые величины  $A$  и  $p_s/p$ , которые позволяют получить значения  $V$  и  $\epsilon$ , то есть получить зависимость адсорбционного потенциала от объёма адсорбата на адсорбенте или потенциальную кривую. Типичная потенциальная кривая представлена на

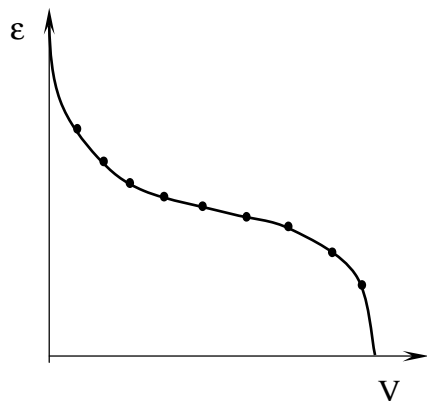


Рис. 32. Потенциальная характеристическая кривая адсорбции.

рис.32. Из сказанного следует, что её можно построить из экспериментально полученной изотермы. Предсказать её можно, лишь зная распределение адсорбционного объёма по величине потенциала. Однако она позволяет связать один эксперимент с другим, особенно при изменении температуры адсорбции. Так как дисперсионные силы не зависят от температуры, то не должна зависеть от температуры и потенциальная кривая, что экспериментально подтверждается во многих случаях. Экспериментальные точки при

разных температурах ложатся на одну и ту же кривую  $\epsilon = f(V)$ , которую Поляни назвал характеристической кривой. Таким образом,

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_V = 0 \quad (96)$$

то есть адсорбционный потенциал при постоянном объёме не зависит от температуры (температурная инвариантность характеристической кривой). Для двух разных температур можно записать:

$$V = A_1 V_m = A_2 V_m \quad \text{и} \quad \epsilon = RT_1 \ln \frac{p_{s1}}{p_1} = RT_2 \ln \frac{p_{s2}}{p_2} \quad (97)$$

Эти соотношения показывают, что, зная изотерму при одной температуре, можно рассчитать её при другой температуре.

Теория Поляни не позволяет вывести уравнение изотермы адсорбции и эта задача была решена М.М. Дубининым. В середине 30-х годов 20 в. концепция М. Поляни была полностью переосмыслена М.М.Дубининым. На её основе он создал современную теорию адсорбции – теорию объёмного заполнения микропор (ТОЗМ). Прежде всего, было постулировано, что эта теория относится только к самым тонкопористым адсорбентам, например к активным углям, в которых громадное большинство пор имеет линейные размеры, не превышающие 2÷3 нм (такие поры были названы микропорами). Если адсорбционные силы имеют дисперсионную природу, то весь объём таких пор заполнен адсорбционным полем. При этом поля, создаваемые противоположными стенками, перекрываются и усиливают друг друга. Поэтому при адсорбции в таких порах последовательные слои не образуются, а происходит заполнение всего объёма микропор. Он обнаружил важное свойство,



характерное для потенциальных кривых. Оно заключается в том, что характеристические кривые для одного и того же адсорбента и разных адсорбатов при всех значениях объёмов находятся в постоянном отношении  $\beta$ . Этот коэффициент называется *коэффициентом аффинности* (подобия), а свойство можно записать так:  $(\epsilon/\epsilon_0)_V = \beta$  (98)

где  $\epsilon_0$  – адсорбционный потенциал для адсорбата, выбранного за стандарт.

Отсюда следует, что, зная характеристическую кривую для одного адсорбата и коэффициент аффинности для другого по отношению к первому, можно вычислить изотерму адсорбции второго адсорбата на том же адсорбенте.

Используя перечисленные особенности адсорбции в микропорах и обобщив большой экспериментальный материал, М.М. Дубинин с сотрудниками пришли к выводу, что в качестве функции распределения адсорбционного объёма по величине потенциала можно использовать функции распределения Вейбула. Тогда распределение степени заполнения  $\theta$  по адсорбционному потенциалу  $\epsilon$  выразится соотношением:

$$\theta = \exp \left[ - \left( \frac{\epsilon}{E} \right)^n \right] \quad (99)$$

где  $E$  и  $n$  – параметры, не зависящие от температуры.

Величина  $E$  называется *характеристической энергией адсорбции*. Отношение характеристических энергий для двух адсорбатов также равно коэффициенту аффинности. Показатель степени  $n$  выражается целыми числами от 1 до 6 в зависимости от структуры адсорбента. Для активных углей  $n=2$ , для цеолитов обычно  $n=3$ . Степень заполнения можно представить как отношение величины адсорбции  $A$  к максимальной адсорбции  $A_0$ , или величин заполненного объёма  $V$  к предельному объёму адсорбционного пространства  $V_0$ , и тогда из уравнения (99) получим уравнение изотермы адсорбции:

$$V = V_0 \exp \left[ - \left( \frac{\epsilon}{E} \right)^n \right] \quad \text{или} \quad A = A_0 \exp \left[ - \left( \frac{\epsilon}{E} \right)^n \right] \quad (100)$$

Эти уравнения являются общими уравнениями теории объёмного заполнения микропор (ТОЗМ). Логарифмирование даёт линейную форму:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{1}{E^n} \epsilon^n \quad (101)$$

Заменив адсорбционный потенциал его выражением через давление пара (94) и включив коэффициент аффинности  $\beta$ , уравнение 101 можно записать следующим образом:

$$\ln A = \ln A_0 + \frac{R^n T^n}{\beta^n E_0^n} (\ln p / p_s)^n \quad (109)$$

Построение прямой в координатах  $\ln A - (\ln p / p_s)^n$  даёт возможность найти константы этого уравнения  $A_0$  и  $E$ . Температурная инвариантность уравнений (101) и (102) позволяет вычислить изотермы адсорбции данного адсорбата

при других температурах, а коэффициенты аффинности (подобия) позволяют рассчитать зависимости для других адсорбатов.

При увеличении размера пор адсорбционный потенциал падает, так для многих крупнопористых активных углей справедливо  $n = 1$  в результате уравнение теории объёмного заполнения пор принимает вид уравнения Фрейндлиха-Бедекера (58):

$$\ln A = \ln A_0 + B' \frac{T}{\beta} \ln p / p_s \quad (103)$$

в котором показатель степени  $1/n$  при давлении (концентрации) равен выражению перед логарифмом отношения давлений в уравнении 103. Таким образом, уравнение Фрейндлиха является частным случаем общего уравнения изотермы адсорбции в теории объёмного заполнения микропор.

Теория объёмного заполнения микропор, позволившая из одной изотермы одного адсорбата на данном адсорбенте вычислять адсорбцию любого другого адсорбата при любом давлении и температуре, получила большое распространение в промышленной адсорбционной технике.

#### **4. ОБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ.**

*Адсорбция из раствора* – это тоже адсорбция смесей, только жидких, что имеет свои принципиальные особенности. Адсорбентом в этом случае может быть только твёрдое вещество. При адсорбции газов подразумевается, что поверхность адсорбента изначально свободна от адсорбтива. При адсорбции из жидких растворов вся поверхность адсорбента полностью занята компонентами раствора. Поэтому любой из них может адсорбироваться, только вытесняя из адсорбционного слоя молекулы другого компонента или растворителя. Такую адсорбцию называют *обменной*.

Различают молекулярную адсорбцию (адсорбцию неэлектролитов) и адсорбцию ионов (адсорбцию электролитов).

##### **§1. Адсорбция из растворов неэлектролитов.**

Адсорбция неэлектролитов носит молекулярный характер. При этом система состоит, по крайней мере, из трёх компонентов: адсорбента, растворителя и растворённого вещества. Преимущества при адсорбции в этом случае определяются интенсивностью всех трёх видов взаимодействия: адсорбента с каждым из компонентов раствора и компонентов раствора между собой. При адсорбции из растворов выполняется *правило выравнивания полярностей Ребиндера*: преимущественно адсорбируется тот компонент, полярность которого промежуточна между полярностями адсорбента и другого компонента раствора. Действительно, полярный адсорбент (силикагель) хорошо адсорбирует менее полярные вещества (например, дифильные низкомолекулярные жирные кислоты) из неполярного растворителя (толуол, гептан), а неполярный адсорбент (уголь) хорошо сорбирует более полярные по сравнению с ним вещества (те же дифильные компоненты) из полярного рас-

творителя (воды). Чем больше разница полярностей адсорбента и растворителя, тем меньше роль растворителя в конкуренции за адсорбционные места. Увеличение разности полярности (уменьшение взаимной растворимости) растворителя и растворённого вещества способствует адсорбции.

Таким образом, при адсорбции из раствора происходит *обменная молекулярная адсорбция*. Вследствие явления вытеснения гиббсовская адсорбция, как избыток вещества в поверхностном слое по сравнению с объёмом раствора, для разных компонентов имеет разные знаки ( $\Gamma_1 < 0$ , если  $\Gamma_2 > 0$ ). Поэтому величины адсорбции в этом случае могут не только возрастать с ростом концентрации, но и падать и становиться отрицательными.

Применительно к адсорбции из бинарного раствора фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса (50) принимает вид:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (104)$$

где  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  – величина гиббсовской адсорбции компонентов 1 (растворителя) и 2 (растворённое вещество) соответственно;  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – химический потенциал компонентов.

В соответствие с уравнением Гиббса – Дюгема (46):

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (105)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли компонентов в растворе.

Объединяя оба уравнения подстановкой, получим:

$$-d\sigma = (\Gamma_2 - \Gamma_1 x_2/x_1) d\mu_2 \quad (106)$$

Если допустить, что общее число молей компонентов в поверхностном слое до и после адсорбции остаётся постоянным, тогда вытеснение одного компонента другим можно записать как  $\Gamma_2 = -\Gamma_1$ . Подставляя это соотношение в (106), при условии, что  $x_1 + x_2 = 1$ , получим:

$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) d\sigma/d\mu_2 \quad (107)$$

Выразив химический потенциал растворённого вещества  $\mu_2$  через его активность  $a_2$ , можно записать:

$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) \frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_2} \quad (108)$$

Уравнения 107 и 108 аналогичны уравнению Гиббса для адсорбции из разбавленных растворов (51). Если концентрация второго компонента стремится к нулю, то они переходят в это уравнение. Несмотря на то, что данные уравнения справедливы для адсорбции из растворов любой концентрации на любой границе раздела, их используют обычно для описания адсорбции в системах жидкость – газ и жидкость – жидкость, что связано с возможностью определения межфазового натяжения.

Для молекулярной адсорбции из растворов применимо также уравнение изотермы Ленгмюра. Обмен одного компонента В (компонент 1) на другой компонент С (компонент 2) в этом случае можно представить в виде квазихимической обменной реакции:

$$\bar{B} + C \rightleftharpoons \bar{C} + B$$

где  $\bar{B}$  и  $\bar{C}$  - компоненты, находящиеся в поверхностном слое.

Константа равновесия (обмена)  $K_a$  в этом случае выразится как:

$$K_a = \frac{\bar{a}_2 a_1}{\bar{a}_1 a_2} \quad (109)$$

где  $\bar{a}_i$  и  $a_i$  - активность компонентов в поверхностном слое и объёме соответственно.

Можно показать, что при замене активности на мольные доли  $x$ , константа обмена (концентрационная) будет равна:

$$K = \frac{\bar{x}_2 x_1}{\bar{x}_1 x_2} = \frac{D_2}{D_1} \quad (110)$$

где  $D_i = \bar{x}_i / x_i$  - коэффициент распределения компонента между поверхностным слоем и объёмом раствора;  $\bar{x}_i$  и  $x_i$  - мольные доли компонента в поверхностном слое и объёме раствора.

С учётом того, что  $x_1 = 1 - x_2$ , константа обмена примет вид:

$$K = \frac{\bar{x}_2 (1 - x_2)}{(1 - \bar{x}_2) x_2}$$

Из этого уравнения можно выразить мольную долю  $\bar{x}_2$  компонента 2 в поверхностном слое:

$$\bar{x}_2 = \frac{K x_2}{1 + (K - 1) x_2} \quad (111)$$

Уравнение 111 называют общим уравнением *изотермы адсорбции из бинарных растворов* с константой обмена. Константа обмена  $K$  характеризует *селективность* адсорбции и представляет собой коэффициент разделения компонентов 1 и 2, т.е. отношение коэффициентов распределения второго и первого компонентов (110). При  $K > 1$  преобладает адсорбция компонента 2, при  $K < 1$  – компонента 1. Факторы, влияющие на селективность адсорбции, многочисленны. Основными из них являются сродство компонентов к поверхности адсорбента и к растворителю. Для оценки адсорбируемости веществ широко используется, отмеченное выше правило Ребиндера. С повышением температуры происходит выравнивание констант адсорбции компонентов, и константа обмена стремится к единице. Величина гиббсовской адсорбции при этом стремится к нулю, что приводит к ухудшению избирательности.

## **§2. Адсорбция из растворов электролитов.**

Адсорбция из растворов электролитов происходит с участием ионов и вызывается не только неспецифическими (адсорбционными) взаимодействиями, но и электростатическими (кулоновскими) силами. Электролиты адсорбируются только на тех поверхностях, которые содержат или ионы (гетерополярные поверхности), или функциональные группы, способные к ионизации. Примером такого типа адсорбентов служит окисленный активированный уголь, на поверхности которого имеются карбоксильные группы. Вос-

становленный уголь не адсорбирует электролиты, которые ведут себя в этом случае как поверхностно-инактивные вещества.

Адсорбция электролитов редко имеет молекулярный характер, обычно происходит эквивалентная сорбция катионов и анионов. Она, как правило, избирательна. Образующийся при такой адсорбции адсорбционный слой называют *двойным электрическим слоем* (ДЭС). Избирательно адсорбированные ионы (или катионы или анионы) электрически заряжают поверхность; к этому слою ионов вследствие электростатического притяжения притягиваются ионы противоположного знака, образуя как бы второй электрический слой. В результате адсорбционный слой становится похожим на заряженный конденсатор с двумя обкладками.

Формирование первичной обкладки – это как бы достройка кристаллической решетки твёрдого адсорбента. Она химически специфична. Ионы первичной обкладки – это обычно те же ионы, которые входят в состав твёрдой фазы или изоморфные с ними (*правило Фаянса*). Адсорбция ионов вторичной обкладки (ионов противоположного знака) не избирательна.

В курсе коллоидной химии рассматривается общая теория двойного электрического слоя и электрических межфазных явлений, в неё входят явления ионообменной адсорбции, электрокинетические явления, стабилизация и коагуляция дисперсных систем и другие процессы. Их значение выходит за рамки коллоидной химии, поскольку в значительной мере определяет электродные процессы в электрохимии, процессы массопереноса через межфазную поверхность, каталитические, мембранные, биологические процессы, обуславливает свойства полупроводниковых и других материалов. В данном пособии эти явления не рассматриваются, их изложение даётся отдельно при изучении электрических свойств коллоидных растворов.

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии может осуществляться различными путями, один из них (в соответствии с уравнением 12) связан с превращением поверхностной энергии в электрическую энергию. Происходить это может как за счёт определённой ориентации полярных молекул, так и перемещения ионов или электронов в поверхностном слое. Вследствие этого соприкасающиеся фазы приобретают противоположную по знаку заряженность. В результате на поверхности раздела фаз возникает *двойной электрический слой* (ДЭС). Различают три возможных механизма образования ДЭС. В одном из них двойной электрический слой образуется в результате поверхностной *ионизации*, т.е. перехода ионов или электронов из одной фазы в другую. Согласно второму механизму образование ДЭС происходит в результате *адсорбции ионов*. При наличии в системе разных ионов возможна избирательная адсорбция ионов одного типа или заряда. Если вещества, составляющие соприкасающиеся фазы, не имеют возможности обмениваться зарядами, то двойной электрический слой может образоваться благодаря взаимному *ориентированию* полярных молекул. В этом состоит третий механизм образования ДЭС, его могут образовывать также и

неполярные молекулы, способные поляризоваться в силовом поле поверхности раздела.

Современная теория строения двойного электрического слоя объединяет все предшествующие теории и рассматривает его в виде двух частей по аналогии с плоским электрическим конденсатором. Одна часть примыкает

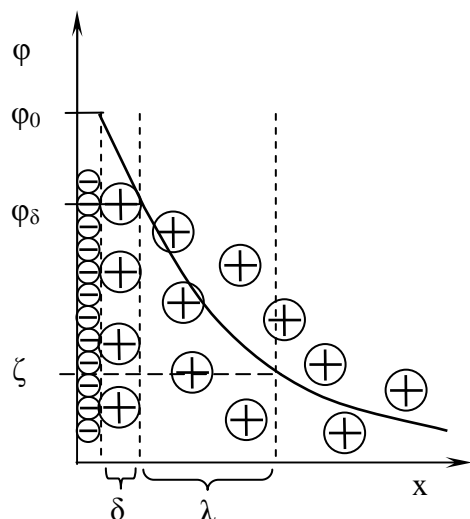


Рис. 33. Строение двойного электрического слоя и изменение потенциала.

непосредственно к межфазной поверхности и образована плотно расположенными в один слой *потенциалопределяющими ионами* на расстоянии, равном их радиусу в несольватированном состоянии (рис. 33). Другая часть состоит из *противоионов*, образующих два слоя: адсорбционный и диффузный. Адсорбционный слой (слой Гельмгольца или Штерна) образуют противоионы, примыкающие непосредственно к потенциалопределяющим ионам. Толщина  $\delta$  адсорбционного слоя равна радиусу составляющих его гидратированных ионов. Диффузный слой (слой Гуи) располагается вслед за адсорбционным слоем.

Он более размытый, его протяжённость и толщина  $\lambda$  определяются кинетической (тепловой) энергией ионов, которая может быть значительной и зависит от состава и свойств системы. Современная теория предполагает, что потенциал в адсорбционном слое противоионов с удалением от поверхности уменьшается линейно от  $\phi_0$  до потенциала диффузного слоя  $\phi_\delta$ , а в диффузном слое – экспоненциально. Строение двойного электрического слоя и изменение в нём электрического потенциала показано на рис. 33. За толщину диффузного слоя принято расстояние, на котором потенциал диффузного слоя снижается в  $e$  раз (т.е. в 2,718...раз). При направленном движении жидкости относительно твёрдого тела (или, наоборот, твёрдого тела относительно жидкости) на поверхности твёрдого тела сохраняется неподвижный слой жидкости. Таким образом, скольжение жидкой фазы относительно твёрдой происходит не непосредственно на границе твёрдая фаза – жидкость, а в самой жидкости в результате разрыва ДЭС по некоторой плоскости скольжения на расстоянии  $(\delta+\lambda)$  от твёрдой поверхности. При этом часть противоионов остаётся в подвижной жидкой фазе. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Разность потенциалов между подвижной и неподвижной частями системы называется *электрокинетическим* или  *$\zeta$ (дзета)-потенциалом*. Таким образом, электрокинетический потенциал возникает только при относительном движении контактирующих фаз. Знак и величина электрокинетического потенциала зависят от природы контактирующих фаз, скорости движения, вязкости среды, темпера-

туры и широко используются для характеристики электрических свойств поверхностей при рассмотрении адсорбции, адгезии, агрегативной устойчивости дисперсных систем, структурообразования в материалах и других важных процессов.

Образование ДЭС сопряжено с явлением *ионообменной адсорбции*. Подвижные противоионы электрического слоя способны обмениваться на ионы того же знака из числа ионов, находящихся в растворе. Практический интерес к ионообменной адсорбции обусловил широкие теоретические исследования этого явления и разработку методов синтеза специальных ионообменных сорбентов (ионообменников или *ионитов*).

Если ионит привести в контакт с раствором электролита, то по истечении некоторого времени установится равновесие между концентрациями ионов в ионите и в растворе. Это равновесие называется *ионообменным равновесием*. Раствор при этом остаётся электронейтральным. Ионообменный механизм адсорбции электролитов был первоначально подмечен почвоведом и агрономом. Позднее в 1918 г. российский академик К.К.Гедройц доказал эквивалентность обмена катионов в почвах. Большой вклад в разработку теории и практики ионного обмена внёс акад. Б.П.Никольский. Ионообменную реакцию с участием ионов одинаковых по знаку заряда, но разных по его величине, можно представить с помощью следующего уравнения:



где  $z_1$  и  $z_2$  – заряды обменивающихся ионов  $M_1$  и  $M_2$ .

Константа равновесия этой реакции называется *константой ионного обмена* и выражается как

$$K_a = \frac{\bar{a}_2^{z_1} a_1^{z_2}}{\bar{a}_1^{z_2} a_2^{z_1}} \quad (113)$$

где  $\bar{a}$  и  $a$  – активности ионов в растворе.

Часто коэффициентами активности пренебрегают и вместо термодинамической константы  $K_a$  используют концентрационную константу равновесия (или *коэффициент ионного обмена*):

$$K = \frac{\bar{c}_2^{z_1} c_1^{z_2}}{\bar{c}_1^{z_2} c_2^{z_1}} \quad (114)$$

Уравнение (125) можно преобразовать до вида:

$$K' = K^{1/(z_1 z_2)} = \frac{\bar{c}_2^{1/z_2} c_1^{1/z_1}}{\bar{c}_1^{1/z_1} c_2^{1/z_2}} \quad (115)$$

В этом виде оно называется *уравнением Никольского*.

Для каждого конкретного ионита константа обмена отражает свойства обменивающихся ионов и их сродство к иониту. По её величине судят о селективности ионита к тому или иному иону.

Основные закономерности адсорбции ионов определяются их физическими свойствами: зарядом, размерами, сольватируемостью. Ионы с большим зарядом адсорбируются преимущественно. Адсорбция ионов одинако-

вого заряда существенно зависит от их размеров. С увеличением радиуса иона увеличивается его поляризуемость и уменьшается гидратируемость. Оба эти фактора способствуют увеличению адсорбции ионов. Среди катионов щелочных металлов адсорбционная способность возрастает в ряду:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ . Для двухзарядных катионов имеет место аналогичный ряд:  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ . Однозарядные анионы по адсорбционной способности располагаются в ряд:  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{J}^- < \text{NCS}^-$ . Такие ряды называются *лиотропными рядами*.

Ионный обмен можно представить в виде изотермы адсорбции одного или второго иона. Вывод уравнения изотермы ионного обмена аналогичен выводу уравнения для молекулярного обмена. Различие состоит лишь в том, что для изотермы ионного обмена концентрацию ионов 1 и 2 необходимо выразить в эквивалентных долях  $y_i$ :

$$y_1 = \frac{z_1 c_1}{z_1 c_1 + z_2 c_2}, \quad y_2 = \frac{z_2 c_2}{z_1 c_1 + z_2 c_2}, \quad y_1 + y_2 = 1 \quad (116)$$

После подстановки эквивалентных долей в уравнение 114 получим:

$$\bar{y}_2 = \frac{K y_2}{1 + (K - 1) y_2} \quad (117)$$

Часто стараются получить изотерму ионного обмена, поддерживая концентрацию другого иона, например  $\text{H}^+$ , постоянной ( $\text{pH} = \text{const}$ ). Тогда уравнение 117 для однозарядных ионов можно представить в виде уравнения Ленгмюра, выразив концентрацию водородных ионов в ионите через его *ёмкость*.

Важнейшей характеристикой ионита является его полная обменная ёмкость, т.е. количество обмениваемых им ионов (мэкв/г). Это свойство зависит от природы и структуры ионита, а также в значительной степени от pH и концентрации раствора. Различают статическую обменную ёмкость (СОЕ) и динамическую обменную ёмкость (ДОЕ). СОЕ – это полная ёмкость, ДОЕ – это рабочая ёмкость. Она всегда меньше СОЕ и зависит от скорости течения раствора и других факторов. Наиболее высокоёмкие иониты могут поглощать до 10 мэкв/г. Природные иониты имеют невысокую ёмкость, не превышающую 0.2–0.3 мэкв/л.

## **5. ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЦИИ**

### **§1. Пористые тела и адсорбенты**

▼ В промышленности, научной практике и в быту широкое применение получили многочисленные адсорбенты. Напомним, что в широком плане адсорбентами считаются как жидкости, так и твёрдые вещества, которые в процессе адсорбции определяют форму граничной поверхности раздела фаз. При этом адсорбция может происходить как на их наружной, так и внутренней поверхности. Адсорбция на наружной поверхности характерна для непористых тел, каковыми являются жидкости и ряд твёрдых тел в виде высокодисперсных молотых кристаллов, кристаллических осадков, частиц дымов



(сажи, аэросил). Для пористых тел характерна адсорбция на внутренней поверхности (в порах). Пористые адсорбенты более распространены и разнообразны, в связи с чем целесообразно остановиться на их характеристике.

Пористые тела относятся к связнодисперсным системам. Свободнодисперсные системы с твёрдой дисперсной фазой (порошки, суспензии) и пористые тела являются своеобразными обращёнными системами. Если в первом случае твёрдым телом является дисперсная фаза, то во втором – дисперсионная среда. С повышением дисперсности суспензии переходят в *золи*, а затем в истинные растворы. Таким же образом макропористые тела по мере роста дисперсности переходят сначала в мезо-, а затем микропористые тела. У последних размеры пор соизмеримы с размером молекул, поэтому представление об их внутренней поверхности теряет физический смысл, также как и в истинных растворах.

Признаком пористости твёрдых тел может служить их способность находиться во влажном состоянии. По отношению к влаге они подразделяются на три типа связывания воды: химическое (вода входит в состав кристаллической решётки и удаляется только химическим путём или прокаливанием); физико-химическое (путём адсорбции благодаря межмолекулярным и водородным связям); физико-механическое (под действием капиллярных сил). Пористые тела можно рассматривать как пространственные структуры – сетки или каркасы. Их в коллоидной химии называют *гелями*. Это уголь, торф, древесина, картон, бумага, ткани, зерно, кожа, глина, почвы, грунты, слабообожжённые керамические материалы и т.д. Пористые тела могут быть хрупкими или эластичными.

На практике в качестве *адсорбентов*, предназначенных для извлечения, разделения и очистки веществ, применяют специально синтезируемые для этих целей высокопористые тела. Так, у наиболее распространённых адсорбентов удельная поверхность пор может достигать  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Промышленные адсорбенты изготавливают из различных пористых материалов и используют в дроблёном, гранулированном и порошкообразном виде. Эти тела кроме большой удельной поверхности должны обладать механической прочностью, избирательностью и рядом других специфических свойств.

Адсорбент должен иметь высокую сорбционную ёмкость, т.е. возможность поглощать большое количество адсорбтива при его малой концентрации в газовой среде, что зависит от удельной площади поверхности и физико-химических свойств поверхностных частиц. Адсорбционная ёмкость адсорбента зависит от его природы. Она возрастает с увеличением поверхности, пористости, со снижением размеров пор адсорбента, а также с повышением концентрации адсорбтива в газе-носителе и давления в системе. С увеличением температуры и влажности адсорбционная ёмкость адсорбентов снижается. Хорошие адсорбенты выдерживают несколько сотен и тысяч циклов «адсорбция-десорбция» без существенной потери активности.

Адсорбент должен иметь также высокую *селективность (избирательность)* в отношении адсорбируемого компонента. Он должен обладать и достаточной механической прочностью. Чтобы аэродинамическое сопротивление слоя было невысоким, плотность насыпки адсорбента должна быть небольшой, а форма частиц обтекаемой и создавать высокую порозность насыпки. Адсорбент для процесса физической сорбции должен быть химически инертным по отношению к компонентам очищаемой газовой среды, а для химической сорбции (хемосорбции) – вступать с молекулами загрязнителей в химическую реакцию. Для снижения затрат на десорбцию уловленных компонентов удерживающая способность адсорбента не должна быть слишком высокой, т.е. он должен иметь способность к регенерации. Адсорбенты должны иметь невысокую стоимость и изготавливаться из доступных материалов.

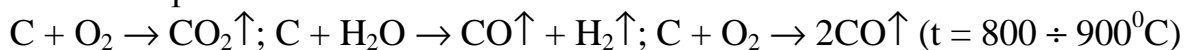
Наиболее широкое применение находят силикагели, алюмогели, цеолиты, активированные угли и др. Адсорбенты, для которых характерен процесс эквивалентного обмена ионов, называют ионообменниками или ионитами. В зависимости от химической природы и пористой структуры различают обычно минеральные, углеродные и полимерные адсорбенты.

Среди минеральных адсорбентов наиболее распространены *силикагели*. Силикагели – первые синтетические неорганические адсорбенты, до сих пор имеющие самое широкое промышленное применение. Их получают методом поликонденсации кремневой кислоты, которую осаждают из растворов растворимых силикатов растворимыми кислотами, затем подвергают коагуляции для получения геля. Гель высушивают, частицы (корпускулы) в результате этих операций срастаются с образованием твёрдого каркаса. Таким же методом получают алюмогели, алюмосиликагели, активную окись магния и др. Силикагели имеют корпускулярную структуру. Частицы представляют собой шарики (глобулы) аморфного силикагеля. Промежутки между сросшимися глобулами и являются пора́ми, размеры которых зависят от размеров частиц и плотности их упаковки. Изменяя условия осаждения, созревания и высушивания геля, можно получать силикагели различной пористой структуры. Обычно частицы золя имеют высокую дисперсность и пористый материал получается с большой удельной поверхностью. Для удобства использования комки адсорбента дробят, гранулируют или таблетуют. При этом размер зёрен имеет пределы от 0,1 до 7,0 мм в зависимости от назначения. Удельная поверхность силикагеля составляет 400-770 м<sup>2</sup>/кг, а насыпная плотность 400-900 кг/м<sup>3</sup>. Благодаря этому силикагели обладают высокой адсорбционной ёмкостью. По химическому составу силикагели представляют практически чистый кремнезём. Поверхность силикагелей обычно покрыта группами ≡Si–ОН, и в этом состоянии они хорошо адсорбируют воду, спирты, т.е. полярные вещества, склонные к образованию водородной связи, а также непредельные и ароматические углеводороды. Силикагель применяется главным образом для поглощения влаги. Он способен удерживать до 50% влаги к массе адсорбента. Его преимущество по сравнению с активированным углем – негорючесть,

низкая температура регенерации (100-200°C), низкая себестоимость при массовой производстве и относительно высокая механическая прочность.

В последнее время в качестве минеральных адсорбентов и катализаторов широко используются природные и синтетические цеолиты. Цеолиты – это алюмосиликаты, обладающие строго регулярной кристаллической структурой. Каркас кристалла цеолита состоит из тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{AlO}_4^{5-}$  с общими атомами кислорода. Избыточный отрицательный заряд каркаса (благодаря наличию трёхзарядного алюминия) компенсируется зарядом катионов щелочных и щелочно-земельных металлов в полостях структуры. В зависимости от кристаллической структуры окна этих полостей имеют размеры 0,4 – 1,1 нм (соизмеримые с размерами молекул). В связи с этим адсорбироваться в них могут только те вещества, молекулы которых имеют размер меньше диаметра входа в полость. Поэтому цеолиты называют часто *молекулярными ситами*. Так, цеолит *NaA* сорбирует газы с размером молекул не более 4 нм метан, этан, аммиак, сероводород, сероуглерод, оксид углерода и др. Цеолит *CaA* сорбирует углеводороды нормального строения и не сорбирует их изомеры. Цеолиты *CaA* и *NaA* могут сорбировать ароматические, сероорганические, нитроорганические, галогензамещенные углеводороды. Цеолиты обладают также высокой селективностью. Их выпускают в виде гранул цилиндрической и шаровой формы. Размер гранул шарообразных  $d = 4$  мм, насыпная плотность 600-900 кг/м<sup>3</sup>. Цеолиты интенсивно поглощают воду, и поэтому широко применяются для осушки газовых и некоторых жидких сред. Однако из влажных потоков цеолиты извлекают только пары воды. При нагревании вода из них выходит в виде пара, с этим связано их название – цеолиты (кипящий камень, цео-кипеть, литос-камень). Особенностью их синтеза является процесс кристаллизации после получения алюмосиликагеля.

Другой метод получения высокодисперсных пористых адсорбентов и катализаторов заключается в обработке крупнопористых материалов агрессивными газами или жидкостями. В этом случае получают пористые тела губчатой структуры. Типичным примером является получение *активированных (активных) углей*. Их получают из различного карбонизированного сырья: каменного угля; торфа, дерева, животных костей, ореховых косточек и др. Сначала при нагревании без доступа воздуха удаляются летучие вещества, в результате чего образуется крупнопористая структура угля. Затем проводят его активацию с помощью окисления газом (паром) или обработкой химическим реагентом:



В процессе активации образуются высокодисперсные поры. Обработка угля некоторыми солями и кислотами (карбонаты, сульфаты, хлориды, азотная кислота и др.) при высокой температуре также приводит к выгоранию угля благодаря выделяющимся газам – окислителям. Реагенты могут растворять целлюлозу, а при высокой температуре выделяется аморфный высокодис-

персний углерод, образующий высокопористую структуру ( $t = 250 \div 600^{\circ}\text{C}$ ). Размер гранул активированного угля составляет 1,0-6,0 мм, его насыпная плотность 380-600 кг/м<sup>3</sup>, а удельная поверхность может превышать 1000 м<sup>2</sup>/г.

*Регенерация адсорбентов.* Адсорбированные вещества из угля извлекают десорбцией насыщенным или перегретым водяным паром, либо нагретым инертным газом. Температура перегретого пара при избыточном давлении 0,6-0,6 МПа равна 200-300<sup>o</sup>C, а температура инертных газов 120-140<sup>o</sup>C. Расход пара при отгонке легколетучих веществ равен 2,5-3 кг на 1 кг отгоняемого вещества, для высококипящих веществ – в 5-10 раз больше. После десорбции пары конденсируют и вещество извлекают из конденсата.

*Иониты* – высокомолекулярные соединения природного и искусственного происхождения. Иониты нашли широкое применение в ионообменной адсорбции для извлечения и разделения ионов, тогда как для очистки отходящих газов пока широкого применения не получили.

Иониты, представляют собой твёрдые адсорбенты различного происхождения. Их классифицируют по происхождению на природные и синтетические; по составу – на неорганические и органические; по знаку заряда обменивающихся ионов – на катиониты, иониты и амфолиты. Иониты, обменивающие катионы, называют *катионитами*, обменивающие анионы – *анионитами*. Катиониты, обменявшие свой катион на ион водорода, являются нерастворимыми твёрдыми кислотами, содержат фиксированные на поверхности ионогенные группы (сульфогруппы – SO<sub>3</sub>H, карбоксильные – COOH, оксифенильные и др.), способные к диссоциации с образованием водородного иона. Аниониты – нерастворимые основания – содержат фиксированные группы основного характера (например, аминогруппы), способные к диссоциации с образованием аниона в растворе.

К неорганическим (минеральным) природным катионитам относятся глины, некоторые цеолиты, к минеральным анионитам – апатиты или гидроксипатиты. Природными ионитами органического происхождения являются гуминовые кислоты, содержащиеся в почвах и определяющие почвенные ионообменные процессы. Они обладают амфотерными свойствами и могут обменивать как катионы, так и анионы. Иониты имеют структуру в виде каркаса (матрицы), несущего тот или иной электрический заряд, и подвижных противоионов, которые компенсируют своими зарядами заряд каркаса и эквивалентно обмениваются на противоионы раствора электролита. Широкое распространение, благодаря более высокой ёмкости и другим свойствам, получили синтетические иониты. Их получают на основе органических смол – ионообменные смолы (катиониты – фенолформальдегидные, полистирольные; аниониты – полиаминные, аминоформальдегидные и др.). Ионообменные смолы получают двумя методами: поликонденсацией и полимеризацией. В обоих случаях процесс синтеза проводят с формированием сетчатой структуры полимера (матрицы). Активные ионообменные группы могут как изначально входить в состав мономера, так и вводиться в его состав перед по-

строением матрицы. Полимеризационные смолы обычно химически более стойки, чем поликонденсационные.

Ионообменная адсорбция нашла широкое применение для извлечения и разделения ионов. Ионный обмен лежит в основе методов умягчения и очистки воды, извлечения ценных компонентов. Ионообменная адсорбция является одним из важных методов в аналитической химии. В последние годы широко используются иониты целевого назначения, обладающие преимущественной поглотительной способностью по отношению к ионам определённого вида. Селективность ионного обмена зависит от величины давления набухания в порах смолы и от размера пор ионита. При малом размере пор большие ионы не могут достичь внутренних активных групп. В целях повышения селективности ионитов к определённым металлам в состав смолы вводят вещества, способные образовывать с ионами этих металлов внутрикомплексные соединения (хелаты).

Основными параметрами пористой структуры адсорбентов являются пористость, размер пор, удельная поверхность, размеры зёрен. Природа материала и методы синтеза в значительной степени определяют размеры пор пористых тел. По классификации Дубинина пористые тела делятся на макропористые, мезопористые, микропористые. Большинство же промышленных адсорбентов имеют широкую полидисперсность и относятся к смешанным типам адсорбентов. Их полидисперсность характеризуется распределением пор по размерам, отражающим относительное содержание разных пор.

Для характеристики пористых тел недостаточно знать только размеры пор и капилляров, которые могут быть различными по величине и по числу, приходящемуся на объёма тела. Одной из основных характеристик пористой структуры тела является *пористость* – отношение объёма пор  $V_n$  к общему объёму тела  $V_{общ}$

$$П = \frac{V_n}{V_{общ}} \cdot 100 \% \quad (118)$$

Пористость определяет объём пор, приходящийся на единицу объёма тела, т.е. долю пустот в его структуре. Она может быть выражена в процентах. Пористость можно выразить через истинную и кажущуюся плотность. *Истинная плотность*  $\rho_n$  – отношение массы тела к его объёму  $V_n$  за исключением объёма пор. *Кажущаяся плотность*  $\rho_k$  – отношение массы пористого тела к его объёму  $V_{общ}$ , включая объём пор. Тогда пористость составит:

$$П = \frac{V_{общ} - V_n}{V_{общ}} = 1 - \frac{V_n}{V_{общ}} = 1 - \frac{\rho_k}{\rho_n} \quad (119)$$

Реальные пористые тела обычно представляют собой геометрические неправильные структурные композиции. Поры и капилляры в них имеют самые разнообразные формы, конфигурации и взаимное расположение. Структура капиллярно-пористого тела всецело определяется его природой и методом получения.

Поры и капилляры по связи с внешней средой делят на три вида: открытые, тупиковые и закрытые. *Открытые* поры и капилляры с обеих сторон выходят наружу, *тупиковые* поры и капилляры – только с одной стороны. *Закрытые* поры являются внутренними пустотами, и не могут быть определены обычными методами, т.к. недоступны для прямого измерения. Общая пористость складывается из трёх составляющих:

$$\Pi = \Pi_o + \Pi_T + \Pi_3 \quad (120)$$

С увеличением общей пористости доля тупиковых ( $\Pi_T$ ) и закрытых ( $\Pi_3$ ) пор уменьшается. Очевидно, что закрытые поры в процессе адсорбции не участвуют.

Для учёта неправильной формы капилляров введён коэффициент извилистости  $\delta$ , учитывающий кривизну капилляров, сужения и утолщения в них. Коэффициент извилистости представляет собой произведение коэффициента длины, учитывающего кривизну капилляров и коэффициента формы, учитывающего сужения и утолщения. Раздельно эти величины для большинства реальных тел определить не удаётся. Поэтому используют их произведение – коэффициент извилистости, который с хорошей точностью можно определить экспериментально. Величина  $\delta$  для реальных пористых тел больше единицы; с уменьшением размеров пор коэффициент извилистости может достигать нескольких единиц. Например, при толщине образца  $\ell$  длина капилляров с учётом коэффициента извилистости равна произведению  $\ell \cdot \delta$ . Пористость пористого тела или порошка с учётом коэффициента извилистости представляют следующим соотношением:

$$\Pi = \frac{V_n}{V_{\text{общ}}} = \frac{N s \pi r^2 \ell \delta}{s \ell} = N \pi r^2 \delta \quad (121)$$

где  $N$  – число пор (капилляров) на  $1 \text{ см}^2$  поверхности пористого тела (порошка);  $s$  – сечение образца;  $r$  – радиус пор (капилляров);  $\ell$  – длина образца; для неуплотнённых слоёв порошков при пористости от 0,35 до 0,43  $\delta = 1,4 \div 1,6$ .

Для определения пористости и удельной поверхности пористых тел широко используются адсорбционные методы. Так, например, для исследования пористой структуры сорбентов широко применяется уравнение В.Томсона (Кельвина). Согласно используемой модели, объём адсорбата, заполнившего пространство пор адсорбента при капиллярной конденсации при определённом давлении, считается равным объёму пор, имеющих соответствующий радиус. Это позволяет использовать его для расчёта распределения пор по размерам. В принципе для дисперсных систем может быть представлено распределение массы, объёма, числа частиц и т.д. по радиусу, поверхности, объёму, массе и др. Перейти от одного распределения к другому сравнительно просто, особенно если поры и частицы имеют правильную форму. Метод заключается в построении интегральных и дифференциальных кривых распределения. В случае пористых тел наиболее типичным является распределение объёма пор по их радиусам, поэтому *интегральная кривая распределения* – зависимость общего объёма пор от радиуса будет иметь вид:

$$V_n = f(r) \quad (122)$$

Дифференциал от общего объёма пор или пор, имеющих радиус в пределах от  $r$  до  $r+dr$ , равен  $dV_n = f'(r) dr$  (123)

Интеграл от этой функции от 0 до  $\infty$  даёт общий объём пор  $V_0$  в данной пробе или в единице массы пористого тела. Часто этот объём пор принимают за единицу или 100%.

$$V_0 = \int_0^{\infty} f'(r) dr \quad \text{или} \quad \int_0^{\infty} f'(r) dr = 1 \quad (124)$$

Если же пределы интегрирования ограничить определёнными размерами пор от  $r_1$  до  $r_2$ , то получим объём пор данной фракции или их долю от общего объёма пор:

$$\Delta V_n = \int_{r_1}^{r_2} f'(r) dr \quad \text{или} \quad \int_{r_1}^{r_2} f'(r) dr = \frac{\Delta V_n}{V_0} \quad (125)$$

Очевидно, что чем меньше различаются пределы интегрирования, тем ближе к истинным значениям функции распределения. Чтобы получить эту величину, нужно знать зависимость  $f'(r)$  или  $dV/dr$  от  $r$ , которая называется *дифференциальной кривой распределения*. Она более чётко и наглядно характеризует полидисперсность системы.

Для получения кривых распределения по методу капиллярной конденсации используют десорбционную ветвь изотермы адсорбции (рис. 30), так как она соответствует сферическим радиусам для всех без исключения пор. Каждой точке кривой соответствуют определённые величины адсорбции  $A$  и относительного давления пара  $p/p_s$ . Величина адсорбции  $A$  позволяет получить объём заполненных пор при данном давлении:

$$V_n = A V_m \quad (126)$$

где  $V_m$  – мольный объём адсорбата в конденсированном состоянии.

Эффективный радиус сферического мениска  $r_m$ , соответствующий этому относительному давлению  $p/p_s$ , находят по уравнению В.Томсона-Кельвина (24). Так как поры заполняются в результате капиллярной конденсации только после полимолекулярной адсорбции на стенках пор, то истинное значение радиуса пор равно сумме радиуса мениска  $r_m$  при полном смачивании и толщины слоя  $\tau$ :

$$r = r_m + \tau \quad (127)$$

Величину  $\tau$  определяют при том же давлении в отдельном эксперименте по адсорбции на непористых или макропористых адсорбентах той же природы (необходимо отсутствие капиллярной конденсации) и рассчитывают по формуле:

$$\tau = A_{нп} V_m / s_{уд} \quad (128)$$

где  $A_{нп}$  – величина адсорбции на непористом адсорбенте при соответствующем давлении;  $S_{уд}$  – удельная поверхность непористого адсорбента.

Зная  $V_n$  (126) и соответствующие значения  $r$ , строят сначала интегральную кривую распределения (122), типичный вид которой представлен на рис. 34, а. Чтобы избежать случайных ошибок интегральную кривую «выравнивают» и только после этого с помощью графического дифференцирования строят дифференциальную кривую распределения (рис. 34, б). Каждая точка на интегральной кривой распределения, например,  $V_1$  при  $r_1$  даёт объём пор с радиусами от минимального до  $r_1$ . По этой кривой можно определить объём пор  $\Delta V = V_2 - V_1$  с радиусами от  $r_1$  до  $r_2$  и общий объём пор  $V_0$  (рис. 34, а).

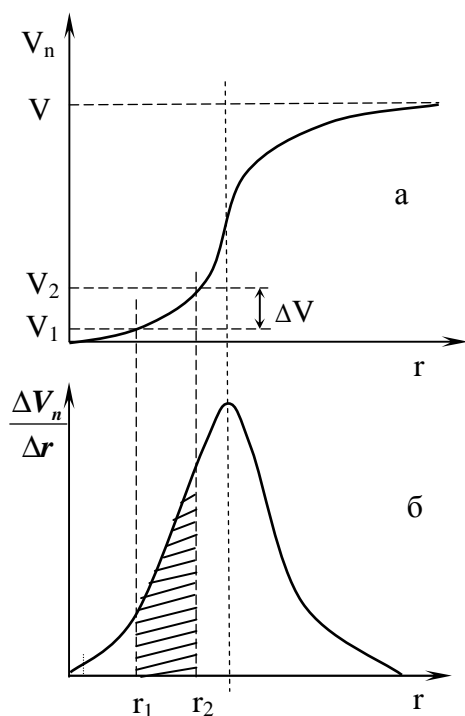


Рис. 34. Кривые распределения объёма пор  $V_n$  по их радиусам  $r$ : а – интегральная кривая распределения, б – дифференциальная кривая распределения.

Дифференциальная кривая позволяет легко определить объём пор любых размеров в данном пористом теле (т.е. объём конкретной фракции пор). Например, заштрихованная площадь (на рис. 34, б) относится к порам, размеры которых лежат в пределах от  $r_1$  до  $r_2$  и определяет объём данной фракции пор. Площадь между ординатами  $r_0$  и  $r_1$  соответствует объёму пор (или доле от общего объёма пор), меньших  $r_1$ . Чем резче выражен максимум и 'уже дифференциальная кривая, тем меньше различаются поры по размерам.

Из кривых распределения видно, что общий объём малых пор относительно небольшой. Однако доля поверхности, приходящаяся на эти поры, существенно больше. С ростом размера пор их объём растёт быстрее, чем поверхность, и в связи с этим максимум дифференциальной кривой распределения поверхности по размерам пор будет сдвинут в сторону меньших радиусов. Построение разных кривых распределения позволяет более правильно представить структуру пористого

тела, например, судить о степени полидисперсности и др. ▲

## §2. Практическое использование адсорбции.

Адсорбция находит самое широкое применение в научной и практической деятельности и в быту. Она применяется для извлечения, разделения и очистки различных веществ из газообразных и жидких сред. При этом поверхность адсорбента может быть плоской и пористой.

Адсорбция на ровной поверхности зависит в основном от природы поверхности адсорбента и природы адсорбата, от их взаимного сродства. Необходимо различать влияние этих факторов на величину адсорбции  $A$  и на константу адсорбционного равновесия  $K$ . Чем сильнее взаимодействие адсор-



бент-адсорбат, тем больше  $K$  и тем большая величина мономолекулярной адсорбции  $A$  достигается при тех же равновесных давлениях или концентрациях. Обычно считают, что сродство адсорбента и адсорбата (или  $K$ ) будет тем сильнее, чем больше их обоюдная склонность к образованию связей одной природы, например, к дисперсионному взаимодействию, или к диполь-дипольному, или к образованию водородных связей, или к сильным химическим взаимодействиям. Ровная поверхность технической сажи склонна к дисперсионным взаимодействиям. Поэтому на ней сильнее адсорбируются *неполярные* органические соединения, и тем лучше, чем больше молекулярная масса (аддитивность дисперсионных сил). Поверхности *ионных* кристаллов имеют большое сродство к веществам, молекулы которых обладают диполями. Чем более полярны вещества, тем сильнее они будут адсорбироваться на поверхности ионных кристаллов. На поверхности оксидов элементов обычно имеются гидроксильные группы, которые способны образовывать водородные связи. Поэтому такие поверхности прочно удерживают воду, спирты, амины и др. Гидроксильные поверхности обладают сильными поляризующими свойствами. Например, они проявляют специфическое сродство к ароматическим и непредельным соединениям, которые склонны к образованию  $\pi$ -связей.

Адсорбционная константа равновесия  $K$  и величина адсорбции  $A$  зависят от когезионного взаимодействия между молекулами адсорбата. Чем оно больше, тем слабее взаимодействие адсорбат-адсорбент (то есть величина  $K$ ) и, соответственно, меняется величина адсорбции при мономолекулярной адсорбции. В случае полимолекулярной адсорбции величина адсорбции  $A$  может увеличиться с ростом взаимодействия адсорбат-адсорбат. При значительных когезионных взаимодействиях конденсация адсорбированного вещества на поверхности наступает при меньших давлениях, чем для веществ, имеющих малые когезионные силы. В связи с этим возможны случаи, когда константа адсорбционного равновесия для одного вещества больше, чем для другого, а величина полимолекулярной адсорбции  $A$ , начиная с некоторых давлений, для первого вещества становится меньше, чем для другого. Таким образом, изотермы адсорбции этих веществ будут пересекаться.

Химическая адсорбция, или хемосорбция, отличается от физической адсорбции тем, что первая обусловлена силами химической природы между адсорбентом и адсорбатом. При химической адсорбции теряется индивидуальность исходных компонентов. Энергия взаимодействия при хемосорбции в  $10 \div 100$  раз больше, чем при физической адсорбции (10-40 кДж/моль) и может достигать от 40 до 400 кДж/моль. В то же время не всегда можно провести чёткую границу между физической и химической адсорбциями, так же как вообще между физическим и химическим взаимодействиями, особенно при слабой хемосорбции. Физические силы отличаются универсальностью и малой специфичностью. Хемосорбция характеризуется специфичностью взаимодействия, а на поверхности адсорбента обычно образуется поверхностное

химическое соединение. Сильная адсорбция часто необратима, или вместо адсорбированного вещества десорбируется другое.

Нередко физическая адсорбция предшествует хемосорбции. Примером, ставшим уже классическим, является адсорбция кислорода на угле. При температурах  $-150 \div -200^{\circ}\text{C}$  кислород адсорбируется обратимо, благодаря физическим взаимодействиям, с теплотой адсорбции, равной  $15,5$  кДж/моль. При комнатной температуре часть кислорода адсорбируется уже необратимо, а теплота адсорбции равная  $\approx 290$  кДж/моль, указывает на прохождение химической реакции. Десорбировать удаётся  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Благодаря взаимодействию поверхностных атомов углерода с кислородом, резко уменьшается прочность связи его с другими атомами углерода. Поэтому легче отрывается кислородное соединение углерода, чем кислород. Из этого следует, что хемосорбция является простейшим примером гетерогенной реакции.

В отличие от адсорбции на ровной поверхности адсорбция пористыми телами существенно зависит от их структуры, пористости и размера пор. Как уже упоминалось, положительная адсорбция на пористых телах возможна при наличии достаточного сродства между адсорбентом и адсорбатом для обеспечения смачивания.

При малых давлениях закономерности адсорбции в *макро-* и *мезопористых* адсорбентах, как и для ровной поверхности, определяются главным образом природой взаимодействующих компонентов. Чтобы увеличить адсорбцию, подбирают адсорбенты из веществ, имеющих большое сродство к данному адсорбату. *Микропористая* структура обеспечивает резкое увеличение потенциала адсорбции, благодаря перекрытию поверхностных сил. Используя этот факт, увеличивают адсорбционную способность адсорбентов при малых давлениях изменением их структуры, превращая их в микропористые тела. Ярким примером является использование активированных углей, которые можно получить с самыми разными размерами пор. С увеличением давления газа и пара начинают работать *капиллярные* силы в переходных мезопорах. В связи с этим адсорбционный потенциал возрастает по сравнению с ровной поверхностью (или макропорами) и конденсация происходит при меньших давлениях. Чем меньше размер пор, тем при меньших давлениях они заполняются.

*Селективность* или избирательность адсорбции определяется природой выбранных для разделения газов и паров. При малых давлениях решающим фактором, определяющим селективность, является сродство к поверхности адсорбента. Чем больше разница между сродством этих газов к поверхности адсорбента, тем легче их разделить. Для микропористых адсорбентов дополнительную роль играет молекулярно-ситовый эффект. При наступлении конденсации в переходных порах с увеличением давления или понижением температуры на первый план выступает природа газов, и конечно, их способность к конденсации. Чем при меньшем давлении газ начинает кон-

денсироваться, тем он лучше будет адсорбироваться на пористом адсорбенте. Эта закономерность иллюстрируется приведёнными в таблице 5 данными.

Таблица 5.

Адсорбция газов на древесном угле

Газ	Молярная масса	$T_{\text{кип.}}$ К	Критическая температура вещества, $T_{\text{кр.}}$ , К	Поверхностное натяжение, Дж/м <sup>2</sup>	Адсорбция при 15 <sup>0</sup> С, см <sup>3</sup> /г
SO <sub>2</sub>	64	263	430	37,2	379,7
NH <sub>3</sub>	17	240	405	35,6	180,9
NO <sub>2</sub>	44	183	309	26,3	54,2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26	189	308	18,2	48,9
CO <sub>2</sub>	44	195	242	16,5	47,6
CO	28	81	134	12,11	9,3
N <sub>2</sub>	28	77	126	10,53	8,0
H <sub>2</sub>	2	20	33	2,84	4,7

Как видно из таблицы, закономерности адсорбции на древесном угле определяются, главным образом, межмолекулярными взаимодействиями веществ в конденсированном состоянии. С ростом когезионных сил увеличивается поверхностное натяжение, температура кипения, критическая температура, что отражает представленное в таблице увеличение адсорбции в этом направлении. Лучшее соответствие должно наблюдаться при сравнении адсорбции с произведением поверхностного натяжения на молярный объем адсорбата в жидком состоянии, как это следует из уравнения Томсона (Кельвина). Макропоры имеют малую поверхность и поэтому доля адсорбированного в них вещества мала. Их основная роль в адсорбентах заключается в обеспечении транспорта адсорбата к мезо- и микропорам. Пористость и дисперсность, кроме того, определяют удельную поверхность адсорбентов, с увеличением которой растёт количество извлекаемого вещества на единицу массы (или объёма) адсорбента – ёмкость адсорбента.

При одной и той же массе адсорбента с ростом удельной поверхности соответственно уменьшается равновесная концентрация в объёме раствора. Пористость в этом случае выступает в роли термодинамического параметра дополнительно к давлению и температуре. Этот факт используется, например, при извлечении поверхностно-активных веществ (ПАВ) с помощью эмульгирования или пенообразования. При этом резко возрастает межфазная поверхность (дисперсность) и соответственно растёт извлечение ПАВ из объёма. Затем механическим способом снимается всплывающая пена, а с ней и удаляемое ПАВ.

Структура пористого тела в существенной степени может влиять на кинетику адсорбции. Здесь появляется стадия переноса вещества внутри пор, для которой характерен, главным образом, диффузионный механизм. Часто эта стадия определяет время установления равновесия.

На практике чаще всего имеют дело с адсорбцией не индивидуальных веществ, а из смеси различных газов или раствора. Ещё Ленгмюром при развитии своей теории было показано, что при *адсорбции из газовой смеси* величины адсорбции отдельных компонентов складываются, поскольку на каждом из адсорбционных центров на поверхности адсорбента будет сорбироваться молекула только одного из компонентов, при этом концентрация свободных центров  $A_0$  является общей для равновесной многокомпонентной системы. Константы равновесия для каждого газа выразятся как:

$$K_1 = \frac{A_1}{A_0 p_1}; K_2 = \frac{A_2}{A_0 p_2}; K_3 = \frac{A_3}{A_0 p_3} \text{ и т.д.}$$

Откуда величина адсорбции каждого из компонентов будет равна:

$$A_1 = A_0 K_1 p_1; A_2 = A_0 K_2 p_2; A_3 = A_0 K_3 p_3 \text{ и т.д.}$$

Степень заполнения  $\theta_i$  для  $i$ -го компонента составит:

$$\theta_i = \frac{A_i}{A_\infty} = \frac{A_i}{A_0 + \sum_1^n A_i} = \frac{A_0 K_i p_i}{A_0 + \sum_1^n A_0 K_i p_i}$$

окончательно получим 
$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_1^n K_i p_i} \quad (129)$$

Из этого уравнения следует, что при увеличении парциального давления одного из компонентов адсорбция других подавляется и тем сильнее, чем больше его адсорбционная константа равновесия.

Адсорбция газов и паров широко применяется для извлечения отдельных компонентов из газовых смесей или их полного разделения. Н.Д. Зелинский впервые предложил использовать для поглощения отравляющих газов активные угли. Активные угли применяются для рекуперации растворителей: ацетона, бензола, ксилола, сероуглерода, хлороформа и др., выбросы которых оцениваются в сотни тысяч тонн. Даже при их малых концентрациях в отходящих газах (несколько грамм в м<sup>3</sup>) степень извлечения при адсорбции на активных углях составляет до 95-99%. Большое количество SO<sub>2</sub> выбрасывается в атмосферу предприятиями чёрной и цветной металлургии, химической и нефтеперерабатывающей промышленности и др. Для его улавливания применяют адсорбционные установки с активными углями и цеолитами. Кроме этих примеров можно назвать адсорбционную очистку воздуха от сероуглерода, сероводорода и т.д. и т.п. Улавливание различных промышленных выбросов имеет не только технико-экономический эффект, но и огромное значение для создания необходимых санитарных условий жизни и работы человека, для охраны окружающей среды.

Адсорбция широко применяется для осушки газов в самых различных целях: для повышения теплотворности природного газа, предотвращения образования ледяных пробок в трубопроводах, обеспечения сухой атмосферы в различных производствах и т.д. Для осушки газов обычно применяют сили-

кагели, алюмогели и цеолиты. Высокая избирательность цеолитов, обусловленная молекулярно-ситовым эффектом и специфическим сродством к полярным, ароматическим, непредельным соединениям, широко используется в промышленности для разделения газовых смесей (этан – этилен, пропан – пропилен, этилен – диоксид углерода, ароматические углеводороды – нормальные парафины, бензол – циклогексан и др.).

Адсорбция газов и паров обуславливает и сопровождает многие промышленные и природные процессы. Так, адсорбция компонентов является важнейшей стадией любой гетерогенной реакции, например, в системе газ – твёрдое тело, так как твёрдая фаза может обмениваться веществом только с адсорбированным слоем. Огромную роль адсорбция играет в гетерогенном катализе, когда на поверхности катализатора происходит концентрирование компонентов, их определённое ориентирование, соответствующая поляризация или вообще переход в наиболее активное состояние, форму, что способствует ускорению превращения веществ. Питание растений углекислым газом из воздуха происходит благодаря предварительной и обязательной стадии адсорбции газа на листьях. Дыхание у животных и человека, заключающееся в поглощении из воздуха кислорода и выделении углекислого газа и воды, протекает также благодаря предварительной адсорбции кислорода на поверхности лёгких. Общая площадь поверхности лёгочных альвеол у человека равна в среднем  $90 \text{ м}^2$ . У одноклеточных и некоторых многоклеточных животных (например, у плоских червей) дыхание осуществляется всей поверхностью тела.

Особую, чрезвычайно важную роль для современной науки и техники играет использование сорбционных процессов для разделения различных веществ как в препаративных, так и в аналитических целях. Динамический метод *разделения и анализа* многокомпонентных систем, основанный на многократно повторяющихся процессах адсорбции и десорбции, получил название **хроматография**. Хроматография открыта в 1903 г. русским ботаником М.С.Цветом при разделении экстракта пигментов, выделенных из листьев растений. Введя окрашенный раствор в колонку с адсорбентом ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), при промывке колонки растворителем Цвет наблюдал разделение окрашенной полосы на ряд полос разного цвета, движущихся с разной скоростью. (Отсюда и название метода – хроматографический анализ.)

Современная хроматография представляет собой физико-химическое разделение компонентов подвижной фазы при её движении вдоль другой неподвижной фазы (жидкость или твёрдое тело) за счёт их различного распределения между фазами. В зависимости от механизма распределения и агрегатного состояния подвижной и неподвижной фаз разработано очень большое число методов хроматографии (адсорбционная, распределительная, газовая, газожидкостная, жидкостная, тонкослойная, капиллярная, колоночная, бумажная).

Основным достоинством хроматографии является универсальность метода; он пригоден для разделения практически любых веществ с регулируемой степенью разделения. Метод пригоден для работы как с макроколичествами веществ, так и их микроколичествами. Метод легко поддается автоматизации, характеризуется быстротой и надёжностью результатов.

В практике инженерной защиты окружающей среды также широко используются различные сорбционные методы, поэтому специалисты в этой области должны иметь не только представление о научных основах адсорбции, но и умение рационального управления технологическими процессами, а в идеале творчески подходить к решению практических задач.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхностные явления в природе и технике чрезвычайно распространены и многообразны. Каждое тело ограничено поверхностью, на которой могут развиваться поверхностные явления. Дисперсное состояние материи также универсально. Все вещества и материалы – природные (горные породы, организмы животных и растения) и рукотворные (строительные, конструкционные и другие материалы техники) – являются объектами коллоидной химии. Можно говорить о её всеобъемлющем проникновении во все сферы природной и человеческой деятельности. По этой причине в данном пособии рассмотрены далеко не все случаи поверхностных явлений. Некоторые из них рассматриваются во второй части курса коллоидной химии, посвящённой дисперсным системам и их свойствам. Например, такие явления как *коагуляция*, *коалесценция*, *структурообразование*, *расклинивающее давление* излагаются в разделе по устойчивости и структурно-механическим свойствам дисперсных систем. Разрушение любого твёрдого тела по существу также сопровождается поверхностными явлениями, поскольку выражается в образовании новой поверхности разрыва. Эти вопросы составляют основу физико-химической механики дисперсных структур. Характерным поверхностным явлением считается *диспергирование* твёрдых тел и жидкостей. Образование новой фазы в первоначально однородной среде (возникновение и развитие зародышей новой фазы) также относится к поверхностным явлениям. Эти вопросы обычно рассматриваются в теме: «Получение дисперсных систем». Коллоидные явления служат основой многих технологических и важнейших природных процессов. Это образование и разрушение дисперсных систем (суспензий, эмульсий, пен, туманов, дымов и пр.). Это связанные с ними поверхностные явления в виде процессов диспергирования и конденсационного образования новой фазы, адсорбции, коалесценции, коагуляции и образования пространственных структур.

Следует отметить, что закономерности коллоидной химии выходят далеко за её пределы и являются предметом изучения других научных дисциплин.

лин. Развитие науки о коллоидах сыграло и продолжает играть большую роль в развитии смежных наук – биологии, агрохимии, почвоведения, метеорологии, материаловедения и др. Величина поверхности раздела определяет скорость всех гетерогенных процессов межфазового массо- и теплообмена (испарение, растворение, конденсация, кристаллизация, химическое взаимодействие и разрушение, различные виды коррозии всевозможных материалов). Скорости этих процессов максимальны в предельно высокодисперсных (коллоидных) системах. Кроме этого, степень дисперсности веществ влияет на их реакционную способность. Это сопровождается существенным снижением температур фазового и химического равновесия. Очень велико значение современной коллоидной химии в ряде наиболее актуальных отраслей техники, природопользования, медицины. Большие ожидания связаны с развитием *нанотехнологий* (технологий с участием различных нанообъектов, соизмеримых с размерами коллоидных частиц). На их разработку наиболее развитыми странами отпущены невиданные средства. Ближайшее будущее человечества видится исключительно в связи с внедрением во все сферы человеческой деятельности достижений нанотехнологии.

В строительстве и смежных с ним отраслях достижения и знания коллоидной химии находят широкое применение в технологии строительных материалов (производство различных вяжущих веществ, цементов, традиционной керамики, огнеупоров, новой тонкой керамики), в технологии переработки полимерных материалов, лаков, красок и других декоративных и защитных покрытий; при образовании и разрушении твёрдых тел, в особенности их тонкого измельчения (процессы твердения вяжущих веществ, защита инженерных сооружений от разрушений, разработка новых конструкционных материалов и др.). В нашем университете прикладными проблемами в этих направлениях занимается ряд научных коллективов, например, на кафедре ХИЭС выполняются исследования по влиянию диспергирования минеральных наполнителей (активация поверхности) на свойства полимерных адгезивов, композиционных полимерных материалов, асфальтобетонных смесей и асфальтогранулятов в дорожном строительстве.

Для решения экологических проблем также необходимо знание коллоидной химии. Специальные мероприятия на ряде производств, связанные с защитой окружающей среды от промышленных выбросов, также во многом основаны на коллоидных процессах. К ним относится выделение воды из нефти на нефтеперерабатывающих заводах, разрушение эмульсий, образующихся в химических производствах при промывке того или иного жидкого продукта водой. Типичными примерами коллоидных процессов служат водо- и газоочистка. Основы технологий этих процессов подробно рассматриваются в курсах «Теоретические основы защиты окружающей среды» и «Процессы и аппараты».

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

### Учебники и учебные пособия

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. –462 с.
2. Хаскова Т.Н. Коллоидная химия: Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебное пособие /Т.Н.Хаскова, П.М. Кругляков. – Пенза, ПГАСА, 2003 –152 с.

### Методические пособия

3. В.И.Баранова, Е.Е.Бибик, Н.М.Кожевникова, В.А.Малов Расчёты и задачи по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим.-технолог. спец. вузов/Под ред. В.И. Барановой. – М.: Высш. шк., 1989. –288 с.; ил.
4. Громаков Н.С., Бойчук В.А. Коллоидные растворы. Методические указания. Казань, КГАСА, 2004. 20 с.

### Дополнительная литература.

5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. –368 с.
6. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1964. – 574с.



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адгезия 17  
Адсорбат 40  
Адсорбент 40  
    ёмкость 79  
    получение 74  
    удельная поверхность 76  
Адсорбционный потенциал 71  
Адсорбтив 40  
Адсорбция 40, сл.  
    газов и паров 57, 61, 66, 77  
    гиббсовская 48  
    изотерма 49  
    ионообменная 86  
    мономолекулярная 54  
    из растворов ПАВ 57  
    полимолекулярная 58  
    на пористых телах 65  
    из растворов 81  
*Антонов*, правило 12  
  
*Бедеккер-Фрейндлих*, уравнение 53  
  
Ван-дер-ваальсовы силы 42  
Весы Ленгмюра 28, 30  
  
Газ двумерный 31  
*Гельмгольца* слой 85  
*Генри*, закон 38, 52  
*Гиббса*, уравнение 45  
    правило фаз 49  
Гидрофобность 22  
Гидрофильность 22  
Гистерезис  
    при капиллярной конденсации 67  
    смачивания 22  
*Гуи* слой 86  
  
Давление  
    двумерного газа 30, 34  
    внутреннее 6  
    поверхностное 29  
        капиллярное (лапласово) 26  
Двойной электрический слой 85  
Десорбция 41  
Дзета-потенциал 86  
Дисперсность 13  
Дисперсные системы 15  
Дифильность 29, 37  
*Дюкло-Траубе*, правило 39  
*Дюпре*, уравнение 18  
  
Изобара адсорбции 50  
Изопикна адсорбции 50  
Изостера адсорбции 50  
Изотерма адсорбции 50  
Иониты 86, 88  
Ионный обмен 86, 88  
  
Капилляр (ная)  
    конденсация 40  
    явления 24  
Кинетические кривые адсорбции 65  
Когезионная прочность 19  
Когезия 17  
Конденсация  
    капиллярная 40, 66  
Краевой угол смачивания 21  
  
*Лаплас*, уравнение 26  
*Ленгмюр*  
    весы 30  
    теория мономолекулярной  
    адсорбции 54, сл.  
    уравнение 55  
    - изотермы адсорбции 55  
Лиофильность 22  
Лиофобность 22  
  
Натяжение поверхностное (см. по-  
верхностное натяжение)  
*Никольского*, уравнение 84  
Плётки

- агрегатное состояние 29, 33
- адсорбционные 28
- газовые 33
- жидкие 34
- конденсированные 34
- мономолекулярные 32
- поверхностные 28
- Поверхностная активность 36, 46
- Поверхностно-активные вещества 37
- Поверхностное натяжение 7
  - влияние различных веществ 10
  - водных растворов 35
  - зависимость от концентрации 35
  - жидкостей 11
  - кристаллов 11
  - растворов ПАВ 35
- Поверхностно-инактивные вещества 36
- Поверхность
  - гидрофильная, олеофобная 22
  - гидрофобная и олеофильная 22
  - работа создания 7
  - удельная 13
    - зависимость от дисперсности 14
- Правило
  - Антонова 12
  - Дюкло-Траубе 39
  - уравнивания полярностей
  - Ребиндера 82
  - Фаянса 85
- Работа
  - адгезии 18
  - когезии 18
- Равновесие
  - адсорбционное 27, 43
- Растекание 19
- Силы
  - Ван-дер-Ваальса 42
- Системы дисперсные 15
- Смачивание 19, 21
- Смолы ионообменные 89
- Сорбат 40
- Сорбент 40
- Сорбтив 40
- Сорбция, её виды 40
- Теория
  - БЭТ 58
  - капиллярной конденсации 66
  - Ленгмюра 54
  - мономолекулярной адсорбции 54
  - объёмного заполнения микропор 70
  - полимолекулярной адсорбции 58
- Теплота
  - адсорбции 63
  - смачивания 22
- Угол смачивания краевой 21
- Уголь активированный 75
- Уравнение
  - адсорбции, общее 45
  - Бедеккера-Фрейндлиха 53
  - Гиббса 45
  - Дюпре 18
  - Лапласа 26
  - Ленгмюра 55
  - Никольского 87
  - Томсона (Кельвина) 26
  - Фрейндлиха (Оствальда) 27
  - Шишковского 39
  - Юнга 21
- Хемосорбция 40
- Хроматография 81
- Энергия поверхности, б
  - свободная удельная 7
- Энтальпия адсорбции 63
- Энтропия адсорбции 63
- Явления
  - капиллярные 24
  - поверхностные 4
  - классификация 16

Г р о м а к о в Н и к о л а й С е м ё н о в и ч

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ**

Учебное пособие

Редакция и корректура автора

Редакционно-издательский отдел Казанского государственного  
архитектурно–строительного университета

Подписано в печать

Формат 60×84/16

Заказ №

Печать RISO

Усл.–печ.л. 6,0

Бумага тип. № 1

Тираж 150 экз.

Уч.–изд.л.6,25

---

Печатно-множительный отдел Казанского государственного  
архитектурно–строительного университета  
420043, Казань, Зеленая, 1.