

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЗАОЧНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Л. Р. Пальтиель, Г. С. Зенин, Н. Ф. Волынец

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

Санкт-Петербург
2004

Пальтиель Л. Р., Зенин Г. С., Волынец Н. Ф. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ: Учеб. пособие. – СПб. : СЗТУ, 2004. – 68 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с требованиями государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования по направлениям подготовки дипломированных специалистов: 651300 – «Металлургия», 651700 – «Материаловедение, технологии материалов и покрытий», 655000 – «Химическая технология органических веществ и топлива», 654900 – «Химическая технология неорганических веществ и материалов» (специальность 110400 – «Литейное производство черных и цветных металлов» и специализация 110409 – «Литейное производство и экономика металлургии», специальности 120800 – «Материаловедение в машиностроении», 250100 – «Химическая технология органических веществ», 250200 – «Химическая технология неорганических веществ»), и направлениям подготовки бакалавров: 550500 – «Металлургия», 551600 – «Материаловедение и технология новых материалов», 550800 – «Химическая технология и биотехнология».

В учебном пособии рассмотрены теоретические основы дисциплины, представлены примеры решения типовых задач, а также приведены контрольные вопросы и задачи для самостоятельного решения.

Учебное пособие предназначено для студентов 2-го курса специальностей 110400 и 120800, изучающих дисциплину «Физическая химия», и студентов 4-го курса специальностей 250100 и 250200, изучающих дисциплину «Поверхностные явления и дисперсные системы».

Рецензенты: кафедра коллоидной химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета (зав. кафедрой В. В. Кротов, д-р хим. наук, проф.); Г. И. Стрельникова, проф., канд. хим. наук, зам. зав. кафедрой химии Военно-морского инженерного института.

© Северо-Западный государственный заочный технический университет, 2004

© Пальтиель Л. Р., Зенин Г. С., Волынец Н. Ф., 2004

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для химико-технологических специальностей вуза курс «Физическая химия», включающий в себя дисциплину «Поверхностные явления и дисперсные системы», является одной из теоретических основ химической технологии. Этот предмет завершает общехимическое образование. Наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах выполняет роль теоретических основ гетерогенных процессов, в которых главное значение имеют поверхностные, межфазные явления. Поверхностные явления сильнее всего проявляются в системах с большей межфазной поверхностью (дисперсных системах), придавая им особые объемные свойства и определяя условия протекания происходящих в этих системах процессов. В этом состоит особенность данной дисциплины, отличая ее от физической химии, которая имеет дело в основном с однородными объемными фазами.

Поверхностные явления и дисперсные системы играют очень важную роль в любой химической технологии (и не только химической). С ними приходится сталкиваться практически на каждой стадии того или иного производства. Адсорбция, адгезия, смачивание и растекание, капиллярные и электрокинетические явления на поверхности, коагуляция, структурообразование – все эти поверхностные явления широко используются или сопровождают многие технологические процессы. С дисперсными системами имеют дело при измельчении сырья и промежуточных продуктов, в том числе при флотации, сгущении, отстаивании и фильтрации, в процессах конденсации, кристаллизации и вообще при образовании новых фаз, брикетировании, спекании, гранулировании и т. д. В большинстве этих процессов решающая роль принадлежит агрегативной и седиментационной устойчивости, являющейся фундаментальным свойством дисперсных систем.

Для увеличения скорости протекания гетерогенных процессов их стараются реализовать в условиях максимальной поверхности контакта фаз. Это означает, что реагенты должны находиться в виде суспензий, паст, порошков, аэрозолей и т. д. Роль поверхностных слоев весьма важна в процессах массовой передачи (например, при адсорбции, экстракции, сушке, абсорбции, испарении и др.), термоэлектронной эмиссии, смазочном действии, адгезии и т. д. Многие важнейшие в практическом плане химические реакции протекают на поверхности раздела фаз, например гетерогенный катализ, процессы коррозии.

Наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах является теоретической основой не только многих технологических процессов, но и служат фундаментом для получения многих материалов. Важнейшие свойства сплавов, керамики, цементов, ситаллов, сорбентов и катализаторов

ров, пеноматериалов, смазочных и лакокрасочных материалов, наполненных полимеров, порохов и многих других видов продукции зависят от дисперсности, природы поверхности и связаны с закономерностями структурообразования, изучаемыми в данном курсе.

Огромное значение поверхностные явления и дисперсные системы имеют в биологических процессах. Проблемы охраны окружающей среды и, в частности, очистка сточных и промышленных вод и промышленных выбросов, приобретающие в настоящее время первостепенное значение, являются типичными и традиционными объектами изучаемой дисциплины.

Все перечисленное свидетельствует о важнейшей роли поверхностных явлений и дисперсных систем в нашей жизни, что, в свою очередь, определяет цель изучения дисциплины – будущий инженер, технолог должен приобрести научно-обоснованный подход в оценке и использовании поверхностных явлений и дисперсных систем, встречающихся в любой отрасли химического производства.

Поскольку круг вопросов, рассматриваемых в рамках курса «Поверхностные явления и дисперсные системы», чрезвычайно широк, данное учебное пособие предназначено в первую очередь для облегчения усвоения студентами заочного вуза содержания дисциплины, приведения изучаемого материала в систему, выделения наиболее нужной и важной информации для дальнейшего ее использования на практике. Пособие является удобным и необходимым дополнением к существующим учебникам, приведенным в библиографическом списке, но отнюдь не заменяет их.

Отдельные основные теоретические вопросы изучаемой дисциплины приведены в разделах пособия, названия которых соответствуют некоторым из разделов соответствующей рабочей программы и теоретическим вопросам к контрольному заданию. Каждый раздел содержит краткое изложение теоретических основ, систематизирующее самостоятельно изученный студентом материал учебника и акцентирующее внимание на узловых моментах рассматриваемого раздела и его положение в общей структуре дисциплины.

Поскольку специфика обучения в заочном вузе связана с формированием навыков самостоятельной работы студентов, все рассмотренные аспекты теории нашли свое отражение в контрольных заданиях. В конце каждого раздела представлены примеры решения типовых задач, а также приведены контрольные вопросы и задачи для самостоятельного решения. С их помощью каждый студент самостоятельно сможет проверить степень понимания им изучаемого материала.

ВВЕДЕНИЕ

К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз и в межфазовом поверхностном слое. Поверхностные явления связаны с наличием избыточной энергии у поверхности раздела фаз. Эти явления могут быть разделены на две основные группы:

1. Явления, связанные с изменением формы поверхности раздела (капиллярные явления, смачивание, прилипание и др.).

2. Адсорбционные явления, при которых происходит изменение состава поверхностного слоя.

Наиболее заметно поверхностные явления проявляются в объектах с высокоразвитой поверхностью, которая придает им новые свойства. К таким объектам относятся поверхностные слои, пленки, нити, капилляры, мелкие частицы. Совокупность таких дисперсий вместе со средой, в которой они распределены, образуют дисперсную систему. Именно к таким системам относятся большинство окружающих нас реальных тел. Поэтому есть все основания называть науку о поверхностных явлениях и дисперсных системах физикой и химией реальных тел. Все тела, как правило, – это поликристаллические, волокнистые, слоистые, пористые, сыпучие вещества, состоящие из наполнителя и связующего, находящиеся в состоянии суспензий, паст, эмульсий, пен и т. д. Все это – дисперсные системы, объемные свойства которых во многом определяются наличием поверхностного слоя. Часто такие системы обладают большой поверхностью и в ряде случаев могут использоваться как адсорбенты. Непосредственно связан с поверхностными явлениями гетерогенный катализ – увеличение скорости химической реакции в присутствии не реагирующей посторонней фазы. Поверхностные явления играют большую роль не только в системах с особо высокой поверхностью. Так, характер смачивания жидкостью твердого тела (краевой угол смачивания) определяется состоянием поверхностных слоев. Разрушение и пластическая деформация твердых тел также связаны с явлениями, происходящими на поверхностях раздела фаз. Разрушение начинается с микротрещин, которые легче возникают у границ раздела фаз. Непосредственно связаны с поверхностными явлениями трение твердых тел, сварка, пайка и т. п.

В гетерогенных системах, в которых одна из фаз представляет собой сравнительно крупные частицы, поверхность раздела фаз невелика. В таких системах поверхностные явления практически не проявляются. По мере уменьшения размеров частиц вещества одной из фаз возрастает абсолютная величина поверхности раздела и поверхностные свойства приобретают все большее значение.

Мерой раздробленности или дисперсности системы принято считать *дисперсность D*. Дисперсность (раздробленность) определяется размера-

ми тела по трем его измерениям, причем при уменьшении размеров тела лишь вдоль одной из координатных осей раздробленность будет определяться *наименьшим размером тела a* . Дисперсность характеризуется величиной, обратной размеру a , т.е. $D \equiv 1/a$. Широко применяется также третья характеристика раздробленности – *удельная поверхность $s_{уд}$* , определяемая отношением межфазной поверхности к объему тела: s / V . Все эти три характеристики связаны между собой. *С уменьшением размера a увеличивается дисперсность D и удельная поверхность $s_{уд}$* .

С увеличением удельной поверхности возрастает также и величина поверхностной энергии. Таким образом, результатом диспергирования (измельчения) вещества является увеличение роли поверхностных свойств в общих свойствах системы и одновременное увеличение абсолютного значения поверхностной энергии. Изучение превращений поверхностной энергии в другие виды энергии и составляет основное содержание отдельной части курса физической химии – учения о поверхностных явлениях. Основное внимание в учебном пособии будет уделено поверхностному слою – его строению и свойствам, а также процессам, происходящим при изменении состава поверхностного слоя.

1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Состояние молекул вещества, расположенных внутри фазы, отличается от состояния молекул, находящихся на границе раздела фаз. Молекулы поверхностного слоя испытывают неодинаковое влияние сил межмолекулярного взаимодействия со стороны каждой из контактирующих фаз, поскольку физические свойства этих фаз различны. *На границе раздела жидкости с собственным паром или воздухом силы межмолекулярного взаимодействия оказываются существенно большими со стороны жидкости*. В результате *поверхностные молекулы испытывают притяжение со стороны жидкости*, втягивающей их в объем жидкой фазы. В общем случае *равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия поверхностных молекул перпендикулярна поверхности раздела и направлена в сторону фазы с более сильным межмолекулярным взаимодействием*. Благодаря этой силе, называемой *внутренним давлением*, поверхность стремится уменьшиться до минимально возможных размеров.

Увеличение площади поверхности раздела фаз связано с выделением молекул из глубины фазы на поверхность, т.е. с совершением работы против сил внутреннего давления. При этом будет происходить изменение поверхностной энергии системы.

Фактором интенсивности при определении поверхностной энергии является поверхностное натяжение, обусловленное нескомпенсированным полем межмолекулярных сил на межфазной поверхности. Термодинами-

ческое определение поверхностного натяжения вытекает из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики. Для гетерогенной системы полное изменение внутренней энергии будет записываться следующим образом:

$$dU = TdS - pdV + yds + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (1.1)$$

где dU – изменение внутренней энергии; T – температура; dS – изменение энтропии; p – давление; dV – изменение объема; σ – поверхностное натяжение; ds – изменение площади поверхности; μ_i – химический потенциал компонента i ; dn_i – изменение количества вещества компонентов; φ – электрический потенциал; dq – изменение заряда. При постоянных S, V, n_i и q имеем

$$y = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{s, V, n_i, q}, \quad (1.2)$$

т.е. *поверхностное натяжение есть частная производная от внутренней энергии по площади поверхности раздела фаз при постоянных энтропии, объеме, количестве вещества и заряде.*

Так как объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов, а именно энергии Гиббса G , энергии Гельмгольца F и энтальпии H , то при соответствующих постоянных параметрах получим

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{s, V, n_i, q} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{s, p, n_i, q} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i, q} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i, q}. \quad (1.3)$$

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, ибо условия постоянства давления и температуры ($p = \text{const}$ и $T = \text{const}$) легко осуществимы экспериментально.

Обращает на себя внимание тот факт, что термодинамическое определение поверхностного натяжения аналогично определению химического потенциала, только поверхностное натяжение характеризует межфазную поверхность, а химический потенциал – растворенное вещество. Обе величины – это частные производные от любого термодинамического потенциала, но в одном случае – по площади поверхности, а в другом – по числу молей вещества.

Из вышесказанного следует, что *при постоянных температуре и давлении поверхностная энергия Гиббса пропорциональна площади поверхности s* :

$$dG_s = \gamma ds . \quad (1.4)$$

В случае границы двух конденсированных фаз коэффициент σ называется *межфазным натяжением*.

Понятие "*поверхностное (межфазное) натяжение*" было введено в физику еще до того, как была развита термодинамика поверхностных явлений. Величину σ рассматривали ранее как силу, направленную тангенциально к поверхности и стягивающую ее. Однако такая трактовка может привести к ошибочному выводу о том, что существуют особые, отличные от межмолекулярных, "поверхностные" силы и увеличение поверхности есть результат ее растяжения, т.е. увеличение расстояния между молекулами в поверхностном слое. Размерность величины σ – энергия на единицу поверхности Дж/м² или, что то же самое, – сила на единицу длины н/м.

Поверхностное натяжение является результатом нескомпенсированности межмолекулярного взаимодействия в разных фазах. Поэтому оно определяется разностью энергий взаимодействия молекул внутри каждой фазы и взаимодействия молекул различных фаз.

Интенсивность (сила) молекулярных взаимодействий внутри фазы в теории поверхностных явлений обычно определяют термином *полярность*. Полярность связана с такими параметрами вещества, как *дипольный момент, диэлектрическая проницаемость, поляризуемость* молекул и их *способность к образованию водородной связи*. Самым малым поверхностным натяжением обладают сжиженные инертные газы, поскольку их молекулы мало поляризуемы. Поверхностное натяжение органических жидкостей возрастает с увеличением их полярности. Благодаря наличию водородных связей вода обладает высоким значением поверхностного натяжения. Еще выше поверхностное натяжение у расплавов солей и металлов, для которых характерна ионная связь.

На границе двух жидкостей действие силовых полей аддитивно и значение межфазного натяжения определяется разностью интенсивности силовых полей. Согласно *правилу Антонова*, межфазное натяжение системы жидкость 1 – жидкость 2 равно разности поверхностных натяжений взаимно насыщенных растворов обеих жидкостей на границе с воздухом:

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1'' - \gamma_2' , \quad (1.5)$$

где σ''_1 – поверхностное натяжение на границе насыщенного раствора жидкости 2 в жидкости 1; σ'_2 – поверхностное натяжение на границе насыщенного раствора жидкости 1 в жидкости 2; $\sigma_{1,2}$ – межфазное натяжение на границе насыщенных растворов первой жидкости во второй и второй в первой. При сближении свойств граничащих жидкостей увеличивается их взаимная растворимость и значение межфазного натяжения уменьшается. В предельном случае – при неограниченной растворимости жидкостей – межфазная граница исчезает.

Поверхностное натяжение можно представить как энергию переноса молекул из объема на поверхность (G) или как работу образования единицы поверхности (W):

$$y = \frac{dG}{ds} = - \frac{dW}{ds} . \quad (1.6)$$

Отсюда следует, что для индивидуального вещества поверхностное натяжение есть энергия Гиббса, приходящаяся на единицу поверхности.

Полная поверхностная энергия (внутренняя энергия поверхностного слоя) U_s рассчитывается с помощью уравнения Гиббса–Гельмгольца:

$$U_s = \left[\sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right) \right] s , \quad (1.7)$$

где s – площадь поверхности раздела; $d\sigma / dT$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения. Иначе уравнение (1.7) можно записать в следующем виде:

$$U_s = (y + q_s) s , \quad (1.8)$$

где q_s – теплота образования единицы поверхности.

При повышении температуры кинетическая энергия движущихся молекул увеличивается, при этом поверхностное натяжение уменьшается. При приближении к критической температуре T_k плотности сосуществующих фаз (жидкости и пара) сближаются. При достижении критической температуры T_k граница раздела фаз исчезает и поверхностное натяжение становится равным нулю.

Стремление системы к уменьшению величины полной поверхностной энергии выражается в самопроизвольном уменьшении межфазной поверхности s (например, изменение формы и кривизны), а также в умень-

шении поверхностного натяжения (например, протекание процессов адсорбции или смачивания).

Контрольные вопросы

1. Что такое поверхностное натяжение и как оно зависит от природы веществ, образующих поверхность раздела фаз?
2. Как и почему поверхностное натяжение зависит от температуры?
3. Каким образом можно рассчитать полную поверхностную энергию?
4. Определите зависимость энергетических параметров поверхности от температуры.

Примеры и задачи

А. Примеры решения задач

Задача 1. Определите энергию Гиббса G_s поверхности капле водяного тумана массой $m = 4$ г при 293 К, если поверхностное натяжение воды составляет $\sigma = 72,7$ мДж/мг, плотность воды $\rho = 0,998$ г/см³, дисперсность частиц $D = 50$ мкм⁻¹.

Решение. При постоянных температуре и давлении поверхностная энергия Гиббса G_s определяется произведением поверхностного натяжения σ на площадь поверхности s :

$$G_s = \sigma \cdot s .$$

Для одной капли, представляющей собой сферу с радиусом r и диаметром d , связь между удельной поверхностью $s_{уд}$, поверхностью s , объемом V и дисперсностью D для сферической поверхности выражается соотношением:

$$s_{уд} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D .$$

Отсюда поверхность капле тумана составляет

$$s = 6 D V = 6 D \left(\frac{m}{\rho} \right) ,$$

а поверхностная энергия Гиббса G_s равна:

$$G_s = 6 D \cdot \left(\frac{m}{c}\right) \cdot y = 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \cdot (4 \cdot 10^{-3} / 998) \cdot 72,7 \cdot 10^{-3} = 87,41 \text{ Дж.}$$

Задача 2. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой сферической капли объемом $3,5 \text{ см}^3$. Определите, насколько уменьшилась поверхностная энергия ртути, если дисперсность аэрозоля составляла 10 мкм^{-1} . Поверхностное натяжение ртути равно $0,475 \text{ Дж/м}^2$.

Решение. Суммарная поверхность капель аэрозоля равна

$$s' = 6 D V = 6 \cdot 10 \cdot 10^6 \cdot 3,5 \cdot 10^{-6} = 210 \text{ м}^2.$$

Энергия Гиббса аэрозоля составляет

$$G'_s = \sigma \cdot s' = 0,475 \cdot 210 = 99,75 \text{ Дж.}$$

В конденсированном состоянии объем капли ртути равен $\frac{4}{3}\pi r^3$. Следовательно, радиус капли будет равен

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 3,5}{4\pi}} = \sqrt[3]{0,836} = 0,94 \text{ см.}$$

Площадь поверхности капли ртути

$$s'' = 4\pi r^2 = 11,1 \text{ см}^2 = 11,1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.$$

Энергия Гиббса капли ртути равна

$$G_s'' = \sigma s'' = 0,475 \cdot 11,1 \cdot 10^{-4} = 5,27 \cdot 10^{-4} \text{ Дж.}$$

Таким образом, в результате конденсации аэрозоля поверхностная энергия ртути уменьшится от $99,75 \text{ Дж}$ до $5,27 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}$.

Задача 3. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 75 масс. \% и дисперсностью D , равную 2 мкм^{-1} при температуре 313 К . Плотность бензола при данной температуре составляет $\rho = 0,858 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение $\sigma = 32,0 \text{ мДж/м}^2$, температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $dG/dT = -0,13 \text{ мДж / (м}^2 \cdot \text{К)}$.

Решение. Полная поверхностная энергия U_s рассчитывается по уравнению Гиббса – Гельмгольца :

$$U_s = [y - T(dy/dT)] s.$$

Поверхность s капле бензола 75%-ной эмульсии массой 5 г составляет :

$$s = 6 D V = 6 D (m / \rho) = (6 \cdot 2 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3}) / 858 = 52,4 \text{ м}^2.$$

Отсюда

$$U_s = (32,0 \cdot 10^{-3} + 0,13 \cdot 10^{-3} \cdot 313) \cdot 52,4 = 3,81 \text{ Дж}.$$

Б. Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Определите энергию Гиббса поверхности 5 г тумана воды, если поверхностное натяжение капле жидкости составляет $71,96 \text{ мДж/м}^2$, а дисперсность частиц – 60 мкм^{-1} . Плотность воды равна $0,997 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $129,92 \text{ Дж}$.

Задача 2. 5 см^3 воды превратили в аэрозоль с дисперсностью 40 мкм^{-1} . Поверхностное натяжение воды составляет $72,0 \text{ мДж/м}^2$. Определите изменение поверхностной энергии воды в результате диспергирования.

Ответ: поверхностная энергия увеличилась от $1,015 \cdot 10^{-4}$ до $86,4 \text{ Дж}$.

Задача 3. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 55 масс. % и дисперсностью 3 мкм^{-1} при температуре 313 К . Плотность бензола равна $0,858 \text{ г/см}^3$, межфазное поверхностное натяжение $26,13 \text{ мДж/м}^2$, температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $d\sigma / dT = -0,13 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.

Ответ: $3,85 \text{ Дж}$.

2. ИСКРИВЛЕННАЯ ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ

В случае плоской поверхности раздела фаз внутреннее давление в обеих сосуществующих фазах одинаково. Однако на практике нередко приходится иметь дело с искривленными поверхностями. Так, поверхность капли выпукла, а поверхность жидкости в смачиваемом капилляре вогнута. Очевидно, что на выпуклой поверхности молекула жидкости будет испытывать равнодействующую силу, направленную в глубь жидкости, меньшую, чем на плоской поверхности. На вогнутой поверхности эта сила, наоборот, будет большей, чем на плоской поверхности. Поэтому если на плоской поверхности давление в обеих сосуществующих фазах одинаково, то на искривленной поверхности возникает добавочное давление, направленное в сторону той фазы, по отношению к которой поверхность

вогнута. Другими словами, при равновесии давление в фазе, отделенной от другой фазы вогнутой поверхностью, больше. *Разность давлений, возникающая по обе стороны искривленной поверхности жидкости, носит название капиллярного или лапласова давления.* Величина капиллярного давления зависит от кривизны поверхности и от поверхностного натяжения и определяется уравнением Лапласа.

Рассмотрим элементарный участок искривленной поверхности с площадью $s = l_1 \cdot l_2$ (рис. 2.1).

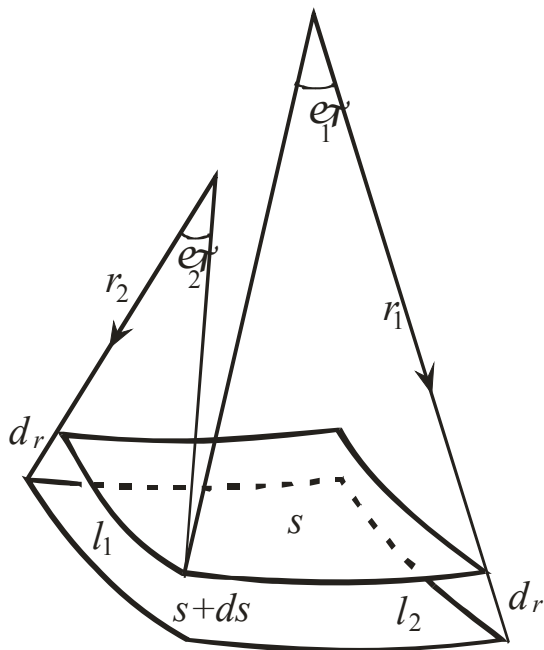


Рис. 2.1. Лапласово давление на искривленной поверхности

Если r_1 и r_2 - радиус кривизны криволинейных отрезков l_1 и l_2 , то площадь s равна :

$$s = l_1 \cdot l_2 = r_1 \varphi_1 \cdot r_2 \varphi_2 ,$$

где φ_1 и φ_2 - соответствующие центральные углы. Если под действием силы, вызванной разностью давлений Δp по обе стороны поверхности, сама поверхность сместилась на величину dr без изменения кривизны, то произошло увеличение этой поверхности на величину ds .

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

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

$$ds = \varphi_1 \varphi_2 \cdot (r_2 - r_1) dr \quad (2.1)$$

Затраченная на смещение работа dW может быть вычислена двумя способами - как произведение силы на путь $dW = \Delta p \cdot s \cdot dr$ или как произведение поверхностного натяжения на прирост поверхности $dW = \sigma \cdot ds$. Поэтому

$$dW = \Delta p \cdot s \cdot dr = \sigma \cdot ds = \Delta p \cdot \varphi_1 \varphi_2 \cdot r_1 r_2 \cdot dr \quad (2.2)$$

Подставляя (2.1) в (2.2) и деля обе части уравнения на $\varphi_1 \varphi_2 r_1 r_2 dr$, получим формулу Лапласа, выражающую избыток давления со стороны вогнутой поверхности :

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.3)$$

Если поверхность плоская, то $r_1 = r_2 = \infty$ и $\Delta p = 0$. Если поверхность сферическая, то $r_1 = r_2 = r$ и лапласово давление равно :

$$\Delta p = \pm (2\sigma/r) \quad (2.4)$$

где знаки «+» и «-» отвечают положительной (выгнутой) и отрицательной (вогнутой) кривизне соответственно.

Вследствие существования лапласова давления *величина давления насыщенного пара жидкости при данной температуре зависит от формы поверхности*. Для установления этой зависимости обозначим через r радиус сферической поверхности раздела фаз (радиус капли); p_s - давление насыщенного пара над плоской ($r = \infty$) и p - над выпуклой поверхностью. Перенесем некоторое количество жидкости dm с плоской поверхности в каплю радиуса r . Проделаем это путем обратимого изотермического испарения при давлении p_s , обратимого сжатия пара от p_s до p и последующей обратимой изотермической конденсации при p . Поскольку работа испарения и работа конденсации в этих условиях равны по величине и противоположны по знаку, то суммарная работа переноса dW оказывается работой сжатия пара:

$$dW = \frac{dm}{dM} RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (2.5)$$

где M - молярная масса.

С другой стороны, при переносе dm вещества вследствие увеличения массы капли ее радиус увеличивается на dr и поверхность - на ds , что требует затрат энергии на работу против сил поверхностного натяжения (работу увеличения поверхности). Эти работы равны по абсолютной величине и противоположны по знаку:

$$\frac{dm}{M} RT \ln \frac{p_s}{p} = -\sigma ds \quad (2.6)$$

Следует учесть, что масса капли равна $m = 4/3 \pi r^3 \rho$ (где ρ - плотность жидкости); тогда $dm = 4\pi \rho r^2 dr$. Поверхность капли $s = 4\pi r^2$, поэтому $ds = 8\pi r dr$. Кроме того, $M/\rho = V_M$ - это молярный объем жидкости. С учетом этого уравнение (2.6) может быть преобразовано к виду:

$$r = \pm \frac{2\sigma V_M}{RT \ln \frac{p_s}{p}} \quad (2.7)$$

Это уравнение называется *уравнением Томсона (Кельвина)*, в котором знак «+» соответствует вогнутой поверхности (кривизна отрицательна), а знак «-» - выпуклой поверхности (кривизна положительна). Уравнение Томсона, как и уравнение Лапласа, является основным уравнением физической химии поверхностных явлений.

Анализ полученного уравнения приводит к ряду важных следствий:

1. Давление насыщенного пара жидкости p_s над *плоской поверхностью* (поверхность с бесконечно большим радиусом кривизны, $r = \infty$) *меньше*, чем давление пара p над *каплей* радиуса r ($p_s < p_{\text{выгн}}$). Однако оно *больше*, чем давление пара над *вогнутой поверхностью* ($p_s > p_{\text{вогн}}$).

2. Чем меньше размер капли, тем больше равновесное давление ее насыщенного пара и, следовательно, тем выше значение химического потенциала жидкости, то есть тем менее устойчиво ее состояние. Если в системе одновременно присутствуют капли различных размеров, давление насыщенного пара над ними различно. Поэтому мелкие капли, обладая большим давлением пара, испаряются; испаряющееся вещество будет конденсироваться на поверхности более крупных частиц и на плоской поверхности. Такой процесс роста крупных капель за счет испарения мелких капель носит название *изотермической перегонки или переконденсации*.

3. Равновесие твердых частиц по отношению к жидкому раствору можно выразить уравнением, сходным с уравнением Томсона. Мерой рас-

творимости является концентрация насыщенного раствора и в случае дисперсной системы твердая фаза - раствор может быть записано аналогичное уравнению Томсона уравнение:

$$r = \frac{2 \sigma V_M}{R T \ln(c/c_0)} \quad (2.8)$$

где c_0 - концентрация насыщенного раствора (растворимость вещества); c - концентрация вещества в растворе, равновесном с кристалликами размером r .

Аналогия с каплей вызывается тем, что доля поверхностных молекул, несущих избыточную энергию, в мелкокристаллическом веществе также велика. Поэтому при растворении высокодисперсного вещества можно получить концентрацию раствора выше обычной растворимости. Термодинамическая неравновесность таких систем обуславливает перекристаллизацию вещества - рост крупных кристаллов в перенасыщенном растворе за счет растворения мелких. Уравнение (2.8) дает возможность, исследуя растворимость как функцию размеров частиц, рассчитывать значения межфазного натяжения на границе твердое тело - жидкость.

4. Повышение давления насыщенного пара над высокодисперсными частицами по сравнению с частицами крупных размеров обуславливает некоторое понижение их температуры плавления.

Особенности условий равновесия на искривленных поверхностях лежат в основе так называемых *капиллярных явлений*. Если поверхность раздела фаз подвижна (например, поверхность раздела фаз жидкость - газ или жидкость - жидкость), ее форма изменяется под влиянием поверхностного натяжения, стремясь к форме, отвечающей минимальной поверхности. При смачивании жидкостью стенок капилляра в нем образуется *вогнутый* мениск, и уменьшение давления под ним компенсируется подъемом жидкости в капилляре (то есть наблюдается всасывание). При несмачивании жидкостью стенок капилляра в нем образуется *выпуклый* мениск, давление под которым наоборот *больше*, чем в случае с плоской поверхностью. Следствием этого является *опускание* жидкости в капилляре.

С капиллярными явлениями связана также необходимость достижения значительных пересыщений при образовании новой фазы. Вначале образуются зародышевые капли (или частицы) весьма малых размеров. Давление пара (или концентрация раствора), равновесное по отношению к таким высокодисперсным агрегатам, заметно выше давления насыщенного пара (или концентрации насыщенного раствора). Таким образом, для образования мелких зародышей необходимо накопление избыточной

энергии, то есть создание пересыщенных состояний (пересыщенный пар при конденсации или пересыщенный раствор при кристаллизации), что сильно тормозит создание новой фазы.

Контрольные вопросы

1. Что такое капиллярное давление? Каковы причины его возникновения?
2. Почему давление насыщенного пара зависит от формы поверхности жидкости?
3. Что такое изотермическая перегонка? В чем причина этого явления?
4. Почему в случае смачивания капилляра жидкость в нем поднимается, а при несмачивании, наоборот, опускается?

Примеры и задачи.

А. Примеры решения задач.

Задача 1. Рассчитайте давление насыщенных паров p над каплями воды с дисперсностью $D = 0,1 \text{ нм}^{-1}$ при температуре 293 К . Давление паров воды над плоской поверхностью при этой температуре $p_s = 2338 \text{ Па}$, плотность воды $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение воды $\sigma = 72,7 \text{ мДж/м}^2$.

Решение. Величина давления насыщенного пара жидкости при данной температуре зависит от формы поверхности. Эта связь выражается уравнением Кельвина. Для сферических капель радиуса r это уравнение записывается следующим образом :

$$\ln(p/p_s) = \frac{2\sigma V_M}{RT r}.$$

Дисперсность же по определению равна $D = 1/d = 1/2r$, а мольный объем $V_M = M/\rho$, где M - молярная масса. Тогда

$$\ln(p/p_s) = \frac{\sigma V_M}{RT} \cdot \frac{2}{r} = \frac{2\sigma V_M \cdot 2D}{RT\rho} = \frac{2 \cdot 72,7 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot 10^9}{8,31 \cdot 293 \cdot 998} = 0,21.$$

Отсюда

$$p/p_s = e^{0,21} = 1,23 \text{ и } p = 1,23 p_s = 1,23 \cdot 2338 = 2875 \text{ Па.}$$

Задача 2. Во влажном воздухе образуется туман при $270,8 \text{ K}$. Коэффициент перенасыщения $p/p_s = 4,21$. Рассчитайте критический размер ядер конденсации и число молекул, содержащихся в них. Поверхностное натяжение воды $\sigma = 74 \text{ мДж/м}^2$, мольный объем воды $V_M = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Решение. Радиус равновесного зародыша r в зависи от пересыщения системы определяется по уравнению Кельвина

$$\ln(p/p_s) = \frac{2\sigma V_M}{RT r}.$$

Отсюда

$$r = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln(p/p_s)} = \frac{2 \cdot 74 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 270,8 \cdot \ln 4,21} = 8,24 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,824 \text{ нм}$$

Вычислив радиус зародыша, можно определить объем ядра конденсации $V_{яд} = 4/3 \pi r^3$. Зная $V_{яд}$, можно определить, какую долю этот объем составляет от мольного объема ($V_{яд} / V_M$), а умножив на число Авогадро N_A , узнаем сколько молекул входит в состав одного такого ядра. Таким образом, число молекул n в одном зародыше составит:

$$n = \frac{V_{яд}}{V_M} N_A = \frac{4/3 \pi r^3 \cdot N_A}{V_M} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot (8,24 \cdot 10^{-10})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} = 78.$$

В. Задачи для самостоятельного решения.

Задача 1. Рассчитайте давление насыщенных паров p над каплями воды дисперсности 40 мкм^{-1} при температуре 298 K . Давление паров воды над плоской поверхностью при этой температуре составляет 2370 Па , плотность воды $0,996 \text{ г/см}^3$, поверхностное натяжение $71,9 \text{ мДж/м}^2$.

Ответ: 2580 Па .

Задача 2. Образование изморози наблюдается во влажном воздухе при 273 K и коэффициенте пересыщения $p/p_s = 4,37$. Рассчитайте минимальный размер капель при конденсации и число молекул, их составляющих, если поверхностное натяжение воды равно $73,8 \text{ мДж/м}^2$, а мольный объем $V_M = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Ответ : $0,794 \text{ нм}$; каждую зародышевую каплю составляет 70 молекул.

3. АДГЕЗИЯ, СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

При соприкосновении двух разнородных твердых тел или жидких фаз вследствие взаимодействия поверхностных молекул возникает связь, называемая адгезией (“прилипанием”). Адгезия, следовательно, характеризует прилипание вещества одной фазы к веществу другой фазы и измеряется работой разрыва (или сопротивления разрыву) соприкасающихся фаз на единицу площади контакта. Межмолекулярное сцепление между молекулами одной фазы называют когезией. Расчет работы адгезии и работы когезии иллюстрирует рис. 3.1.

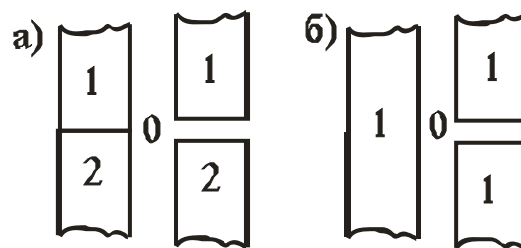


Рис. 3.1. Иллюстрация расчета работы адгезии (а) и работы когезии (б)

При разрыве столбика единичного сечения двух различных фаз (см. рис.3.1(а)) затрачивается энергия на возникновение поверхностей раздела этих двух фаз с воздухом (фаза 0) с поверхностным натяжением σ_{10} и σ_{20} , соответственно. При этом перестает существовать поверхность раздела этих фаз между собой, характеризующаяся поверхностным натяжением σ_{12} . Тогда работа адгезии W_a может быть рассчитана следующим образом:

$$W_a = \sigma_{10} + \sigma_{20} - \sigma_{12} \quad (3.1)$$

Если же происходит разрыв столбика единичного сечения одной фазы (см. рис.3.1.(б)), то работа когезии W_k затрачивается на образование двух единичных поверхностей с поверхностным натяжением σ_{10} :

$$W_k = 2 \sigma_{10} \quad (3.2)$$

Сопоставление величины работы когезии и адгезии дает наглядное представление о соотношении сил сцепления между молекулами одного вещества (жидкого или твердого тела) и молекулами двух разнородных жидких или твердых тел. Адгезия между двумя твердыми телами обычно весьма мала, поскольку из-за неровностей поверхности истинная площадь

контакта твердых тел гораздо меньше, чем кажущаяся площадь соприкосновения. Поэтому использование уравнения (3.1) в случае двух тел не вполне правомерно.

В случае одновременного контакта трех фаз - капля жидкости на поверхности твердого тела - условия равновесия системы будут определяться соотношением взаимной адгезии этих фаз. Вследствие стремления системы к минимуму поверхностной энергии подвижная граница жидкой фазы может изменять форму. Капля жидкости, нанесенная на поверхность твердого тела или другой жидкости, может либо растекаться по поверхности, смачивая ее, либо оставаться на поверхности в виде капли (линзы).

Рассмотрим систему, состоящую из капли жидкости 1, нанесенной на поверхность твердого тела 2 в среде газа 0, когда жидкость смачивает твердое тело (рис. 3.2).

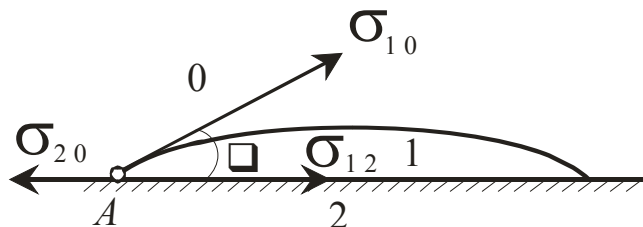


Рис. 3.2. Трехфазная система, состоящая из капли жидкости 1, нанесенной на поверхность твердого тела 2 в среде газа 0 (жидкость смачивает твердое тело)

Периметр капли на поверхности твердого тела является границей соприкосновения всех трех сред одновременно. В точке А, находящейся на этой границе, приложены три силы : сила поверхностного натяжения на границе жидкость - газ σ_{10} , сила поверхностного натяжения на границе твердое тело - газ σ_{20} и сила межфазного натяжения на границе твердое тело - жидкость σ_{12} . Каждая из этих сил направлена перпендикулярно границе взаимодействия трех фаз (периметру капли на поверхности), тангенциально к соответствующей поверхности раздела и стремится сократить эту поверхность.

Угол θ между поверхностью капли и поверхностью твердого тела, измеряемый со стороны жидкости, называется краевым углом или углом смачивания. Форма капли в состоянии равновесия соответствует минимуму энергии системы. При этом

$$\sigma_{12} - \sigma_{20} + \sigma_{10} \cos \theta = 0 \quad (3.3a)$$

Или

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{20} - \sigma_{12}}{\sigma_{10}} = B . \quad (3.36)$$

Последнее уравнение называют *уравнением Юнга*. Величина $B = \cos \theta$ определяется соотношением величины поверхностной энергии Гельмгольца твердого тела на границе с жидкостью (σ_{12}) и газовой фазой (σ_{20}) и является *критерием способности жидкости смачивать твердое тело*.

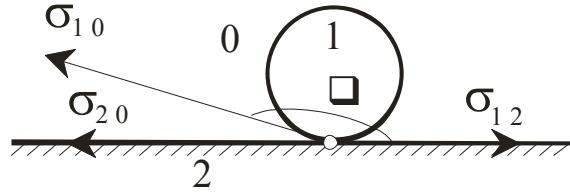


Рис. 3.3. Трехфазная система, состоящая из капли жидкости 1, нанесенной на поверхность твердого тела 2 в среде газа 0 (жидкость не смачивает твердое тело)

Значения $B = \cos \theta$ лежат в пределах $-1 < \cos \theta < 1$. Если угол θ острый (рис. 3.2) и $\cos \theta > 0$, то есть $\sigma_{20} > \sigma_{12}$, жидкость *смачивает* твердое тело. Если угол θ тупой (рис. 3.3) и $\cos \theta < 0$, то жидкость *не смачивает* твердое тело. В этом случае $\sigma_{12} > \sigma_{20}$.

Удобнее условия смачивания представлять себе с точки зрения работы адгезии W_a и когезии W_k . Из уравнений (3.1) и (3.3а) следует, что

$$W_a = \sigma_{10} (1 + \cos \theta) . \quad (3.4)$$

Отсюда, с учетом (3.2) получается $(2 W_a / W_k) - 1 = \cos \theta$. Следовательно, при $W_k < 2 W_a$ (адгезия жидкости более чем вдвое превышает ее когезию к твердому телу), то есть при $2 W_a / W_k > 1$, $\cos \theta > 0$, $\theta < 90^\circ$ (рис.3.2) и *смачивание наблюдается*. При $W_k > 2 W_a$, (когезия жидкости более чем вдвое превышает ее адгезию к твердому телу), то есть при $2 W_a / W_k < 1$, $\cos \theta < 0$, $\theta > 90^\circ$ и тогда жидкость *не смачивает* твердое тело. Если же $W_a = W_k$ (тем более, если $W_a > W_k$), то $\cos \theta = 1$, краевой угол равен нулю и жидкость растекается по поверхности твердого тела или другой жидкости с образованием в пределе мономолекулярного слоя.

Таким образом, условием хорошего смачивания жидкостью твердого тела является слабое взаимодействие между ее молекулами (слабая когезия). Жидкости с малым поверхностным натяжением обычно хорошо смачивают поверхности. Например, углеводороды, имеющие малые значения

поверхностного натяжения, смачивают практически любую поверхность. Ртуть же, имеющая большое значение поверхностного натяжения, практически не смачивает твердые тела.

Системы, для которых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы с дисперсионной средой, называются *лиофильными*. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (в случае с водой – гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы. Для лиофильных систем характерно самопроизвольное диспергирование. Поверхности, *хорошо смачиваемые* жидкостью, являются *лиофильными*, а в случае смачивания *водой* – *гидрофильными*.

Системы, в которых самопроизвольное диспергирование *не* происходит, называют *лиофобными*, а в случае с водой – *гидрофобными*. Поверхности, *не смачиваемые* жидкостью, являются *лиофобными*, не смачиваемые *водой* - *гидрофобными*. К веществам с гидрофобной поверхностью относятся все углеводороды и другие органические соединения с большими углеводородными радикалами. Из неорганических соединений к веществам со сравнительно гидрофобной поверхностью относятся графиты, сера, сульфиды тяжелых металлов.

Если твердое тело погрузить в жидкость, происходит смачивание его поверхности. При этом исчезает граница твердое тело - газ и возникает граница твердое тело - жидкость. Так как полная энергия поверхности раздела в первом случае больше, чем во втором, то во время процесса смачивания происходит выделение энергии в форме теплоты. Эта выделяющаяся энергия называется *теплотой смачивания* и представляет собой убыль полной энергии при образовании новой межфазной поверхности жидкость - твердое тело. В случае, когда жидкостью является вода, теплота смачивания может служить мерой гидрофильности или гидрофобности поверхности. Часто краевой угол бывает невозможно определить (например, при смачивании порошков) и тогда теплота остается единственной характеристикой смачивания.

Различие смачивания водой поверхностей разнообразных веществ лежит в основе процессов флотации, широко используемых при обогащении полезных ископаемых. Смачивание играет первостепенную роль в процессах стирки, крашения тканей и тому подобных. В ряде случаев требуется снижение смачивания поверхностей (повышение краевого угла). Так, например, вода не должна смачивать ткань зонта, плаща или палатки, по возможности гидрофобными должны быть строительные материалы. Для защиты различных материалов от действия воды широко применяется процесс гидрофобизации поверхностей, для чего чаще всего используется обработка органическими или кремнийорганическими соединениями, содержащими полярные функциональные группы.

Если работа адгезии больше работы когезии, то капля жидкости, нанесенная на поверхность другой жидкости или твердого тела, не будет существовать в виде капли, а будет растекаться по поверхности, образуя тонкие слои или поверхностные пленки. Разность между работами адгезии и когезии $f = W_a - W_k$ называют коэффициентом растекания. При $f \geq 0$ растекание жидкости происходит, при $f < 0$ растекания нет. Таким образом, условие растекания капли жидкости 1 по поверхности жидкости 2 является соотношение $W_a - W_k \geq 0$, или, с учетом уравнений (3.1) и (3.2),

$$\sigma_{20} - \sigma_{10} - \sigma_{12} \geq 0 \quad (3.5)$$

Следовательно, растеканию жидкости 1 по поверхности жидкости 2 способствует малая величина σ_{10} и σ_{12} и большая величина σ_{20} .

Неполярная жидкость хорошо растекается по поверхности более полярной жидкости, например, нефть по воде. Это явление приводит к образованию очень тонких пленок на поверхности воды. Подобным действием обладают все вещества, молекулы которых содержат длинную углеводородную цепь с присоединенными к ней полярными группами $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и т. п. Растекающееся по поверхности воды вещество образует на ней тонкие слои, толщина которых часто не превышает размеров молекул - мономолекулярные или монослои. Более того, растекание вещества по поверхности может не ограничиваться образованием сплошного конденсированного монослоя. При наличии свободной поверхности будет образовываться еще более разбавленный слой, молекулы которого могут и не взаимодействовать между собой, то есть образовывать как бы двумерный газ. Подобно молекулам обычного (трехмерного) газа они стремятся равномерно распределиться по всей поверхности (двумерному объему) пленки и поэтому обладают давлением расширения или *поверхностным давлением* π . При уменьшении площади поверхности пленки это давление увеличивается. Измерение зависимости поверхностного давления от площади пленки - один из основных методов исследования поверхностных монослоев.

Зависимость поверхностного давления π от площади s , занимаемой одним молем вещества, исследовал Ленгмюр (рис. 3.4). Резкое увеличение поверхностного давления при сжатии пленки отвечает образованию сплошного мономолекулярного слоя, в котором молекулы плотно прижаты друг к другу. Если площадь s , на которой размещен 1 моль вещества, разделить на число Авогадро, то получим площадь, непосредственно занимаемую одной молекулой.

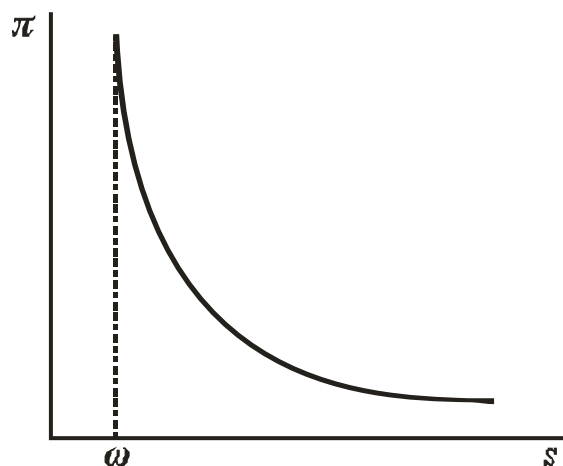


Рис 3.4. Зависимость поверхностного давления π от площади s , занимаемой 1 молекул вещества

Было показано, что размер площади, приходящийся на одну молекулу, например, жирной кислоты, в конденсированной пленке не зависит от длины углеводородной цепи. Из этого следует вывод, что в конденсированной пленке молекулы ориентированы *перпендикулярно* к поверхности. Таким образом, площадь, приходящаяся на одну молекулу в плотном монослое, определяется размерами полярной группы и не зависит от длины углеводородного радикала.

Контрольные вопросы

1. Какие параметры используются для количественной характеристики адгезии и смачивания?
2. Выявите влияние межмолекулярных взаимодействий в конденсированных фазах на смачивание и адгезию.
3. Предложите какой-либо способ гидрофобизации поверхности кремнезема.
4. Почему при уменьшении площади поверхностной пленки происходит резкое увеличение поверхностного давления?

Примеры и задачи.

А. Примеры решения задач.

Задача 1. Рассчитайте работу адгезии W_a ртути к стеклу при 293 K, если известен краевой угол $\theta = 130^\circ$. Поверхностное натяжение ртути $\sigma = 475$ мДж/м². Найдите коэффициент растекания ртути f по поверхности стекла.

Решение. Значение работы адгезии через краевой угол определяется уравнением :

$$W_a = \sigma_{10} (1 + \cos\theta) = 475 (1 + \cos 130^\circ) = 475 (1 - 0,64) = 171 \text{ мДж/м}^2.$$

Известно, что коэффициент растекания есть разность между работами адгезии и когезии :

$$f = W_a - W_k.$$

Работа когезии связана с поверхностным натяжением следующим соотношением :

$$W_k = 2 \sigma_{10}.$$

Таким образом, коэффициент растекания f равен :

$$f = 171 - 2 \cdot 475 = -779 \text{ мДж/м}^2,$$

$f < 0$, т.е. растекания нет.

В. Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Рассчитайте работу адгезии для воды, глицерина, трикрезилфосфата и бензола, смачивающих фторопласт. Поверхностное натяжение (на границе с воздухом) воды, глицерина, трикрезилфосфата и бензола соответственно равны 71,96; 63,2; 40,9; 28,9 мДж/м², а краевые углы составляют 108, 100, 75 и 46°.

Ответ : 49,72; 52,22; 51,49; 48,98 мДж/м².

Задача 2. Рассчитайте работу адгезии в системе вода - графит, зная, что краевой угол равен 90°, а поверхностное натяжение воды составляет 71,96 мДж/м². Найдите коэффициент растекания ртути по поверхности стекла.

Ответ: 71,96 и -71,96 мДж/м².

4. АДСОРБЦИЯ. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИИ

Любая система стремится к снижению поверхностной энергии, и это стремление приводит к перераспределению концентраций между объемом и поверхностью с тем, чтобы поверхностное натяжение было минимальным. В общем случае при контакте двух любых фаз можно утверждать,

что концентрация вещества, приводящая к снижению поверхностного натяжения, будет самопроизвольно увеличиваться около поверхности раздела фаз. Это явление - *изменение концентрации вещества у поверхности раздела фаз по сравнению с объемной фазой* - называется *адсорбцией*. Адсорбционные явления многообразны, так как многообразны возможные сочетания агрегатного состояния и состава пограничных фаз. Однако все они происходят с понижением энергии Гиббса (если процесс идет при постоянном давлении) или энергии Гельмгольца (если процесс идет при постоянном объеме).

Величина адсорбции может быть выражена двумя способами. Согласно одному из них *адсорбцию* A определяют как количество вещества в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади поверхности (или единицу массы адсорбента):

$$A = \frac{c_s V_s}{s} = c_s h, \quad (4.1)$$

где c_s - концентрация компонента в поверхностном слое, моль/л; V_s и h - объем и толщина поверхностного слоя; s - площадь поверхности.

Согласно другому способу величину адсорбции Γ определяют как избыток компонента в поверхностном слое (на единицу поверхности) по сравнению с его количеством в равном объеме объемной фазы :

$$\Gamma = \frac{V_s (c_s - c_v)}{s} = \frac{V(c_o - c_v)}{s}, \quad (4.2)$$

где C_V - равновесная концентрация компонентов в объеме; C_0 - исходная концентрация компонента в объеме; V - объем фазы; s - площадь поверхности.

Сопоставление двух последних уравнений дает связь между величинами адсорбции A и Γ :

$$\Gamma = A - c_v h. \quad (4.3)$$

При экспериментальном определении величину адсорбции обычно рассчитывают по разности исходной и равновесной концентрации адсорбируемого вещества, то есть определяют Γ . При больших избытках компонента в поверхностном слое, когда $c_s \gg c_v$, можно пренебречь равновесной концентрацией адсорбируемого вещества, и тогда величины A и Γ становятся приблизительно равными.

При адсорбции из жидких растворов в поверхностных слоях происходит замена молекул одного компонента 1 на молекулы второго компонента 2. Это приводит к следующей зависимости между величинами адсорбции и концентрациями компонентов (при условии, что $\Gamma_1 = -\Gamma_2$, то есть в поверхностном слое увеличение концентрации одного компонента происходит за счет уменьшения концентрации другого компонента):

$$\Gamma_2 = A_2 X_1 - A_1 X_2, \quad (4.4)$$

где X_1 и X_2 - мольные доли компонентов в объеме раствора.

Величины адсорбции компонентов раствора Γ_i и поверхностное натяжение σ связаны между собой фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса. Оно является общим термодинамическим уравнением, справедливым для любых составов и природы поверхности раздела фаз при постоянной температуре:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (4.5)$$

где μ_i - химические потенциалы компонентов.

Для разбавленных растворов это соотношение можно преобразовать в следующее:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (4.6)$$

где C - концентрация адсорбируемого вещества в бинарном растворе. В случае, когда концентрация раствора превышает 10^{-4} моль/л), концентрацию C следует заменить на активность a .

В приведенной форме уравнение (4.6) справедливо именно для растворов. Если же рассматривать систему твердое тело - однокомпонентный газ (нерастворимый в этом твердом теле), то уравнение Гиббса примет следующий вид:

$$\Gamma = - \frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dP}, \quad (5.7)$$

где p - парциальное давление адсорбируемого вещества, в данном случае газа.

Уравнение Гиббса ((4.6) или (4.7)) показывает, что если при адсорбции поверхностное натяжение σ уменьшается с ростом концентра-

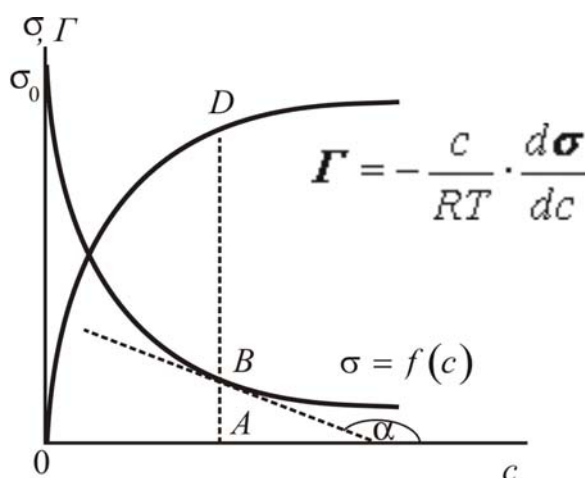
ции c (или давления p), то есть $d\sigma/dc < 0$, то адсорбция Γ положительна. Это соответствует поверхностно - активным веществам (ПАВ). Наоборот, если поверхностное натяжение растет с ростом концентрации, то есть $d\sigma/dc > 0$, то адсорбция Γ - отрицательна. Это соответствует поверхностно - инактивным веществам (ПИИВ).

Кроме того, если известна зависимость σ от c (то есть изотерма поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$), то можно для каждого значения концентрации найти $d\sigma/dc$ и по уравнению Гиббса вычислить значение Γ , то есть построить изотерму адсорбции $\Gamma = f(C)$. Схема этого расчета показана на рис. 4.1, где отрезок $0A = c$, $tg\alpha = d\sigma/dc$.

Рис. 4.1. Зависимость поверхностного натяжения σ и адсорбции Γ от концентрации c
Контрольные вопросы

1. Что называется адсорбцией и как количественно ее характеризуют?
2. Приведите фундаментальное адсорбционное уравнение и дайте определение избыточной адсорбции.
3. Как связаны между собой избыточная (Γ) и абсолютная адсорбции (A)?
4. По известной изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ постройте изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$.

C , моль/л	0.008	0.015	0.031	0.062	0.125	0.250
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	69.6	68.0	65.1	61.5	56.2	49.7



5. ПОВЕРХНОСТНО–АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

В поверхностном слое раствора присутствуют и молекулы растворителя, и молекулы растворенного вещества. Поэтому поверхностное натяжение раствора будет отличаться от поверхностного натяжения чистого растворителя σ_0 . Стремление системы к снижению поверхностной энергии происходит за счет перераспределения компонентов между объемом и поверхностным слоем так, чтобы поверхностное натяжение было минимальным.

Вещества, способные при растворении *понижать* поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными веществами (ПАВ)* по отношению к данному растворителю. Вещества, добавление которых приводит к *увеличению* поверхностного натяжения раствора, называются *поверхностно-инактивными* по отношению к данному растворителю (*ПИАВ*).

Мерой способности растворенного вещества к изменению поверхностного натяжения раствора является величина производной поверхностного натяжения по концентрации – $d\sigma / dc$, называемая *поверхностной активностью*. Единицей измерения поверхностной активности является 1 гиббс, который равен 10^{-6} Дж · м / моль.

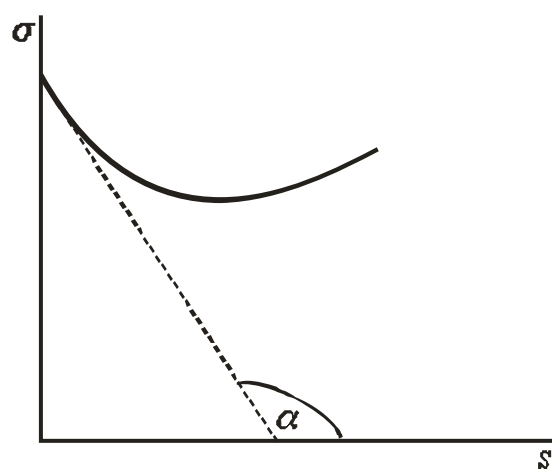


Рис. 5.1. Графическое определение поверхностной активности ПАВ

Поверхностная активность ПАВ графически определяется как тангенс угла наклона касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения в точке ее пересечения с осью ординат и взятой со знаком минус (рис. 5.1).

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации может выражаться кривыми трех типов (рис. 5.2).

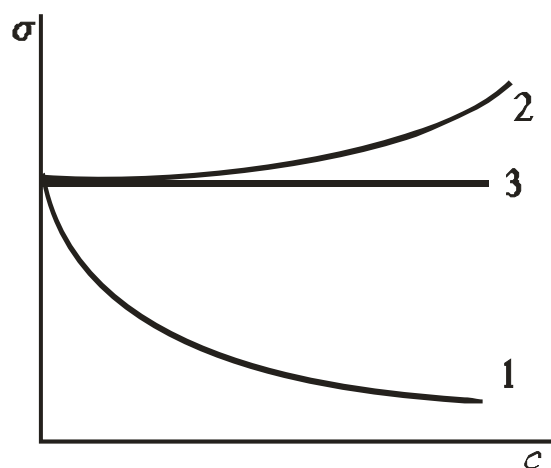


Рис. 5.2. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации

Для ПАВ характерны кривые типа 1. ПАВ менее полярны по сравнению с растворителем, они обладают меньшим, чем растворитель, поверхностным натяжением. Интенсивность взаимодействия растворителя с молекулами ПАВ меньше, чем молекул растворителя между собой. По отношению к воде поверхностно-активными веществами являются органические соединения, состоящие из углеводородного радикала (гидрофобная часть) и полярной группы (гидрофильная часть), например, карбоксильной, гидроксильной или аминогруппы. Такое амфифильное строение молекул является характерным признаком ПАВ.

Для поверхностно-инактивных веществ характерна кривая типа 2. ПИАВ обладают высокой поверхностной энергией; энергия взаимодействия их молекул с молекулами растворителя выше, чем энергия взаимодействия молекул растворителя между собой. Поэтому они хорошо растворимы и втягиваются вглубь раствора. Концентрация ПИАВ в поверхностном слое меньше, чем их концентрация в растворе и поверхностное натяжение раствора больше, чем поверхностное натяжение чистого растворителя. Поверхностно-инактивными веществами по отношению к воде являются неорганические электролиты - кислоты, основания, соли. Повышение поверхностного натяжения, как правило, невелико и становится заметным при сравнительно высоких концентрациях. Многовалентные ионы сильнее повышают поверхностное натяжение. В неводных растворителях неорганические электролиты также повышают поверхностное натяжение. Величина этого эффекта зависит от природы растворителя и чаще всего снижается с уменьшением его полярности.

Кривая типа 3. характерна для поверхности индифферентных веществ

Контрольные вопросы

1. Какими свойствами обладают поверхностно-активные вещества?
2. Почему концентрация поверхностно - активных веществ выше у поверхности раствора, а концентрация поверхностно - инактивных веществ , наоборот, выше в объеме раствора?
3. Что такое поверхностная активность? Какова методика ее определения?

6. СОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ПРИРОДА СОРБЦИОННЫХ СИЛ

Сорбция (от лат. sorbeo - сгущать) - это изменение (как правило, увеличение) концентрации компонента либо у поверхности раздела фаз (адсорбция), либо в объеме одной из фаз (абсорбция).

Поверхностная сорбция или адсорбция - одно из важнейших сорбционных явлений. Наибольшее значение имеет адсорбция на поверхности твердых тел. Адсорбция газов или компонентов жидкого раствора твердым телом внешне выглядит как поглощение в объеме пор. Однако при этом не происходит внедрения сорбируемого вещества внутрь соседней фазы - происходит лишь накопление его у поверхности, то есть у границы раздела фаз.

Твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*; адсорбирующееся вещество (газ, пар или компонент жидкого раствора) называется *адсорбтивом*, а в адсорбированном состоянии это уже *адсорбат*.

В строгом определении адсорбция рассматривалась как избыток вещества вблизи поверхности по сравнению с равным объемом вдали от нее. В ряде случаев удобнее рассматривать не избыток, а все количество адсорбата вблизи поверхности. Это количество называют полным содержанием или просто *адсорбцией A*. Так как для пористых адсорбентов часто не известна величина их истинной поверхности, то адсорбцию относят не к единице поверхности, а к единице массы (моль/кг или моль/г).

Адсорбция - самопроизвольный процесс, который протекает со снижением энергии Гиббса (при $p = \text{const}$) или со снижением энергии Гельмгольца (при $V = \text{const}$). При этом, однако, происходит не выравнивание концентраций по всему объему системы, а, напротив, увеличение разности концентраций между газовой фазой или раствором и поверхностью твердого тела. Одновременно при переходе вещества из газовой фазы на поверхность уменьшается подвижность сорбирующихся молекул. Оба эти фактора приводят к уменьшению энтропии ($\Delta S < 0$). Согласно одному из фундаментальных уравнений термодинамики $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$.

При адсорбции и ΔS и ΔG имеют отрицательные значения, следовательно, и $\Delta H < 0$, то есть *адсорбция - процесс экзотермический*.

Наибольшее практическое значение имеет адсорбция газов и паров на твердых адсорбентах. Поверхность твердого тела энергетически неоднородна. Кроме того, весьма сложен учет взаимодействий молекул адсорбата с совокупностью молекул адсорбента и изменений состояния адсорбата и адсорбента при адсорбции. Поэтому важной характеристикой адсорбционного процесса является теплота адсорбции. Она служит мерой интенсивности адсорбционных сил - сил взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента, а также молекул адсорбата между собой.

Интенсивность взаимодействия адсорбент - адсорбат зависит от состояния адсорбента, от того, какое количество адсорбата предварительно адсорбировано его поверхностью (от заполнения поверхности). Поэтому различают интегральную и дифференциальную теплоты адсорбции (подобно тому, как эти понятия употребляются применительно к теплотам растворения).

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

Дифференциальной теплотой адсорбции q называют отнесенное к 1 моль адсорбата дополнительное количество теплоты, выделяющейся при адсорбции бесконечно малого количества адсорбата.

Таким образом,

$$q = \frac{dQ}{dA}, \quad \text{или} \quad Q = \int_{A_1}^{A_2} q dA. \quad (6.1)$$

Вследствие неоднородности поверхности адсорбента адсорбция происходит сначала на наиболее активных участках поверхности с наибольшими значениями дифференциальной теплоты адсорбции; при больших заполнениях q уменьшается, что приводит к замедлению роста интегральной теплоты адсорбции. Кроме того, повышение дифференциальной теплоты адсорбции возможно вследствие взаимного притяжения адсорбированных молекул, приводящего к уменьшению расстояния между молекулами адсорбата.

Величина адсорбции определяется природой адсорбента и адсорбата, то есть зависит от взаимодействия между ними. Взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента имеет ту же природу, что и взаимодействие молекул внутри одной фазы (например, в газе или в жидкости). Усложнение состоит в том, что при адсорбции взаимодействуют молекулы, принадлежащие к различным фазам, и на границе раздела фаз неизбежно существует асимметрия сил взаимодействия. Кроме того,

молекулы адсорбата взаимодействуют не с единичной молекулой адсорбента, а с их совокупностью, благодаря чему силы взаимодействия в зависимости от их природы могут либо возрастать, либо ослабевать.

Адсорбцию принято делить на физическую и химическую. *Физическая адсорбция* обусловлена *межмолекулярными (ван-дер-ваальсовыми) силами*. В простейшем случае, при адсорбции неполярного адсорбата на неполярном адсорбенте, эти взаимодействия неспецифичны, то есть это универсальные дисперсионные силы. *При физической адсорбции не происходит химического взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом и молекулы адсорбата на поверхности адсорбента не теряют своей индивидуальности.*

Дисперсионное взаимодействие не зависит от температуры. Оно универсально, то есть существует в любых системах, где есть электроны. Важным свойством дисперсионных сил является их аддитивность : сила взаимодействия между двумя молекулами не зависит от присутствия других молекул. В случае адсорбции аддитивность проявляется в том, что суммируются силы взаимодействия молекул адсорбата со всеми близлежащими атомами поверхности адсорбента. Именно поэтому при адсорбции пористыми адсорбентами вклад дисперсионных сил в общее взаимодействие оказывается весьма существенным.

При адсорбции неполярных веществ на полярном адсорбенте (например, ионный кристалл) к дисперсионным силам притяжения добавляются *индукционные* силы притяжения диполя, индуцированного в молекуле адсорбата электростатическим полем адсорбента. Индукционное притяжение возникает и при адсорбции полярных молекул на неполярном адсорбенте.

В случае адсорбции полярных молекул на полярном адсорбенте возникает ориентационное электростатическое *кулоновское* взаимодействие диполей адсорбата с электростатическим полем адсорбента. Энергия и кулоновских, и дисперсионных сил обратно пропорциональна шестой степени расстояния между центрами взаимодействующих атомов.

Очевидно, что если на сравнительно больших расстояниях преобладают силы притяжения, то на малых расстояниях будут преимущественно действовать силы отталкивания между взаимодействующими атомами. Это отталкивание обратно пропорционально двенадцатой степени расстояния между атомами адсорбата и адсорбента. Потенциал взаимодействия молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента приблизительно отражает *уравнение Леннарда - Джонса*:

$$\Phi = - C \sum r_i^{-6} + B \sum r_i^{-12} , \quad (6.2)$$

где C - константа, определяемая энергией дисперсионных, индукционных и ориентационных сил; B - константа, характеризующая энергию сил отталкивания.

Следует отметить, что как *ориентационное*, так и *индукционное* взаимодействия, будучи *электростатическими*, не являются аддитивными. Появление третьей молекулы в поле взаимодействия двух других изменяет ориентацию молекул и ослабляет эти взаимодействия. Поэтому, при адсорбции пористыми адсорбентами ориентационное и индукционное взаимодействия ослабевают. В целом энергия взаимодействия между молекулой адсорбата и поверхностью адсорбента - это сумма описанных эффектов. Наибольшую роль чаще всего играет дисперсионное взаимодействие, причем для неполярных или слабополярных молекул его вклад может достигать 100 % .

Таким образом, взаимодействия *при физической адсорбции* носят *неспецифический характер*, что определяет и основные признаки этого явления. *Равновесие* при физической адсорбции устанавливается *быстро и обратимо*. Теплота физической адсорбции, как правило, незначительно превышает теплоту конденсации (обычно не более, чем на 20 кДж/моль).

Химическая адсорбция (или хемосорбция) имеет место, когда молекулы адсорбата вступают в химическое взаимодействие с поверхностью адсорбента с образованием *поверхностных химических соединений (но без образования новой объемной фазы)*. Она гораздо более избирательна и чувствительна к химической природе адсорбата, чем физическая адсорбция. Теплоты хемосорбции обычно довольно высоки (100 - 200 кДж/моль). Хемосорбция протекает *намного медленнее* физической адсорбции. Скорость хемосорбции определяется наличием некоторого активационного барьера - поэтому часто используют термин "активированная адсорбция". При низких температурах скорость хемосорбции весьма незначительна. Обычно *хемосорбция протекает необратимо*.

Многие формы адсорбции являются переходными между физической и химической. Широко распространенным видом такого переходного взаимодействия является *образование водородной связи при адсорбции*. Водородная связь возникает на адсорбентах, содержащих на своей поверхности гидроксильные группы (например, силикагель) при адсорбции веществ, склонных к ее образованию (вода, аммиак, спирты). Теплота адсорбции, реализуемой за счет водородных связей, составляет 20-40 кДж/моль.

Разнообразие адсорбционных сил затрудняет построение единой теории адсорбции. До настоящего времени не существует общего математического описания адсорбционных процессов.

Контрольные вопросы

1. Каким процессом - экзотермическим или эндотермическим - является адсорбция?
2. В чем проявляется взаимосвязь интегральной и дифференциальной теплот адсорбции?
3. За счет каких сил осуществляется адсорбционное взаимодействие?
4. В чем отличие физической адсорбции от хемосорбции? Что такое активированная адсорбция?

7. ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ. УРАВНЕНИЕ ФРЕЙНДЛИХА

Величина адсорбции (абсолютная A или избыточная Γ) в каждом конкретном случае определяется температурой T и давлением p (при газообразном адсорбтиве) или температурой T и концентрацией C (при адсорбции из растворов). Как правило, в теории адсорбции при рассмотрении адсорбционного равновесия один из этих параметров поддерживается постоянным. Так, уравнение вида $A = f(p)_T$ или $\Gamma = f(c)_T$, связывающее величину адсорбции с давлением или концентрацией при постоянной температуре, называется изотермой адсорбции. Адсорбция (если она выражена не как избыток, а как полное содержание) всегда возрастает с повышением равновесного давления или концентрации. Так как адсорбция - процесс экзотермический, то при повышении температуры величина адсорбции снижается. На рис. 7.1 приведены основные виды кривых адсорбционного равновесия. Изотермам адсорбции при трех температурах ($T_1 > T_2 > T_3$) соответствует рис. 7.1а. Уравнение, связывающее величину адсорбции с температурой

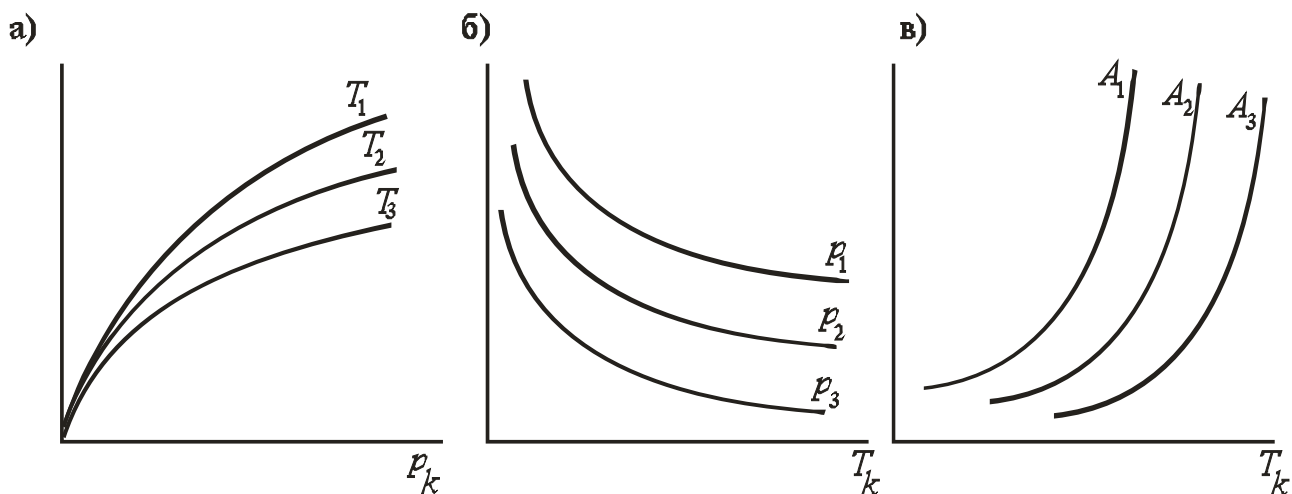


Рис 7.1. Кривые адсорбционного равновесия : изотермы (а), изобары (б) и изостеры (в) адсорбции

при постоянном равновесном давлении $A = f(T)_P$ или постоянной равновесной концентрации $\Gamma = f(T)_C$, носит название, соответственно, изобары или изопикны адсорбции (рис. 7.1-б); здесь $p_1 > p_2 > p_3$. Уравнение вида $p = f(T)_A$, изостера адсорбции (рис. 7.1-в), связывает равновесное давление с температурой при постоянном адсорбированном количестве; в этом случае $A_1 > A_2 > A_3$.

Задача любой адсорбционной теории - на базе определенной модели процесса адсорбции составить ее математическое описание. В идеале уравнение должно описывать зависимость равновесной величины адсорбции от концентрации адсорбата в объемной фазе при различных температурах, а также прогнозировать изменение теплоты адсорбции от заполнения адсорбента. Наиболее часто при этом находят уравнение изотермы адсорбции. Форма изотермы адсорбции на твердых телах зависит от многих параметров: свойств адсорбента и адсорбата, взаимодействия адсорбент – адсорбат, взаимодействия молекул адсорбата между собой в газовой фазе и в адсорбированном состоянии. В области *малых* давлений (или концентраций) и соответствующих им малых заполнений поверхности взаимодействие между молекулами адсорбата незначительно и зависимость $A = f(p)_T$ сводится к простейшей форме, называемой *законом Генри*:

$$A = kp \quad \text{или} \quad A = k'c \quad (7.1)$$

где k и k' - адсорбционный коэффициент (или коэффициент Генри), c - концентрация адсорбента в объемной фазе, p - давление пара адсорбата. Коэффициент Генри k является мерой интенсивности адсорбции. Можно показать, что любая теоретическая изотерма должна в пределе (при малых заполнениях) переходить в уравнение Генри.

В области *средних* концентраций зависимость адсорбции растворенных веществ от концентрации хорошо описывается эмпирическим *уравнением Фрейндлиха*:

$$A = \frac{X}{m} = \beta \cdot c^{1/n}, \quad (7.2)$$

где X - количество адсорбированного вещества, m - масса адсорбента, β и n - константы, характерные для каждой адсорбционной системы, причем $0 < 1/n < 1$. По Фрейндлиху, n не зависит от заполнения, хотя это утверждение не вполне точно. Этим эмпирическим уравнением часто пользуются для ориентировочных расчетов адсорбции. Чаще всего оно применяется в логарифмической форме:

$$\ln A = \ln \beta + (1/n) \ln c, \quad (7.3)$$

позволяющей построить линейную зависимость $\ln A - \ln c$ и графически определить оба постоянных параметра β и n .

Контрольные вопросы

1. Назовите основные виды кривых адсорбционного равновесия.
2. Сформулируйте условия соблюдения закона Генри при адсорбции. Каков физический смысл константы Генри?
3. Почему уравнение Фрейндлиха называют эмпирическим?

8. ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ ЛЕНГМЮРА

Теория Ленгмюра явилась фундаментальным вкладом в учение об адсорбции. Эта теория позволяет учесть наиболее сильные отклонения от закона Генри, связанные с ограниченностью адсорбционного объема или поверхности адсорбента. Ограниченность этого параметра приводит к адсорбционному насыщению поверхности адсорбента по мере увеличения концентрации распределяемого вещества.

Теория Ленгмюра основана на следующих основных положениях:

1. Адсорбция происходит на дискретных адсорбционных центрах, которые могут иметь различную природу.
2. При адсорбции соблюдается строго стехиометрическое условие - на одном центре адсорбируется одна молекула.
3. Адсорбционные центры энергетически эквивалентны и независимы, то есть адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах.
4. Процесс адсорбции находится в динамическом равновесии с процессом десорбции.

Первое положение означает, что адсорбированные молекулы прочно связаны с адсорбционными центрами; они как бы локализованы на центрах (локализованная адсорбция). Из второго положения следует, что на поверхности может образовываться только один адсорбционный слой, поэтому адсорбцию по Ленгмюру называют мономолекулярной. Третье положение означает, что дифференциальная теплота адсорбции постоянна и что силами взаимодействия адсорбированных молекул можно пренебречь. И, наконец, согласно последнему положению, адсорбированные молекулы вследствие флуктуаций энергии могут отрываться от центров и возвращаться в газовую фазу.

На основании этих положений можно получить уравнение изотермы адсорбции. Скорость адсорбции из газовой фазы $V_{адс}$ (то есть число молекул, адсорбированных за единицу времени) пропорциональна давлению газа и числу свободных центров на поверхности твердого тела. Если общее число центров A_m , а при адсорбции оказывается занятыми A центров, то число центров, остающихся свободными равно $(A_m - A)$. Поэтому $V_{адс} = k_{адс} \cdot p (A_m - A)$. Адсорбция динамически уравновешена процессом десорбции. Скорость десорбции пропорциональна числу адсорбированных молекул $V_{дес} = k_{дес} \cdot A$. При равновесии $V_{адс} = V_{дес}$ или $k_{адс} \cdot p (A_m - A) = k_{дес} \cdot A$. Переобозначив $k_{адс} / k_{дес} = b$ (где b - это константа адсорбционного равновесия) и $A/A_m = \theta$ (относительное заполнение поверхности) получим

$$A = A_m \cdot \frac{bp}{1 + bp} \quad \text{или} \quad \theta = \frac{bp}{1 + bp} . \quad (8.1)$$

Это и есть изотерма адсорбции Ленгмюра.

Из термодинамики известно, что константа равновесия связана со стандартными изменениями энергии Гиббса : $RT \ln b = -\Delta G^\circ$. Кроме того, согласно фундаментальному уравнению термодинамики $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$. Следовательно,

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8.2)$$

$$\text{и} \quad b = e^{\Delta S^\circ/R} \cdot e^{-\Delta H^\circ/RT} . \quad (8.3)$$

Таким образом, константа адсорбционного равновесия связана со стандартной энтропией ΔS° и со стандартной теплотой адсорбции $q = -\Delta H^\circ$.

Уравнение Ленгмюра содержит два параметра, характеризующих адсорбцию. Это константа адсорбционного равновесия b и величина предельной адсорбции, соответствующая полному заполнению поверхности мономолекулярным слоем адсорбата A_m (этот параметр обычно называют емкостью монослоя). Изотерма адсорбции Ленгмюра изображена на рис. 8.1. При очень малых заполнениях и, следовательно, при очень малых значениях p в знаменателе уравнения (8.1) в пределе $bp \ll 1$. Поэтому в этой области $A = A_m bp$. Другими словами, в области малых заполнений уравнение Ленгмюра переходит в уравнение Генри. При очень высоких давлениях $bp \gg 1$ и из уравнения Ленгмюра следует, что $A = A_m$, то есть величина адсорбции перестает зависеть от давления.

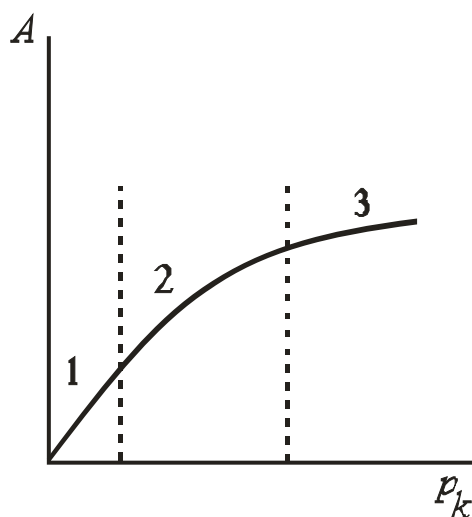


Рис. 8.1. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Этому случаю соответствует область 3 - почти все адсорбционные центры уже заняты и свободных центров на поверхности практически нет. В небольшом же интервале концентраций, соответствующему области 2, адсорбция может приблизительно быть описана уравнением Фрейндлиха (7.2).

Для определения численных значений параметров A_m и b уравнение Ленгмюра можно представить в виде:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{A_m b} \cdot \frac{1}{p} \quad (8.4)$$

Тогда в координатах $[1/A; 1/p]$ изотерма Ленгмюра должна выражаться прямой (рис. 8.2). Тангенс угла наклона этой линии равен $1 / A_m b$, а отрезок, отсекаемый на ординате, равен $1 / A_m$.

Таким образом, с помощью линеаризации уравнения Ленгмюра можно определить предельную величину адсорбции A_m , соответствующую полному мономолекулярному покрытию адсорбента молекулами адсорбата.

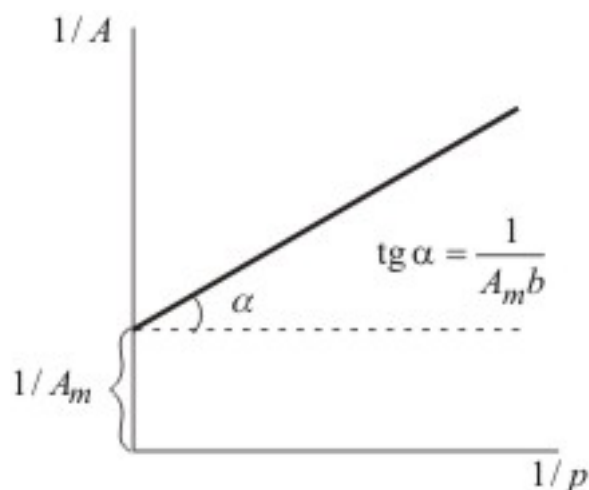


Рис.8.2. Линеаризованная изотерма Ленгмюра

Экспериментальное определение A_m позволяет рассчитать *удельную поверхность адсорбента* $s_{уд}$. Для расчета необходимо располагать величиной площади w_0 , приходящейся на единичную молекулу адсорбата в мономолекулярном слое

$$s_{уд} = A_m \cdot N_A \cdot w_0 , \quad (8.5)$$

где N_A - постоянная Авогадро.

В ряде случаев реальные изотермы адсорбции газов на твердых адсорбентах удовлетворительно подчиняются уравнению Ленгмюра. Однако это подчинение в достаточной степени формально. Реальная поверхность твердого тела неоднородна, и зависимость энергии взаимодействия от заполнения θ обычно представляет собой убывающую функцию. Взаимодействие же адсорбированных молекул между собой существует на любой поверхности и становится более заметным с увеличением степени заполнения. Вклад этого взаимодействия в теплоту адсорбции должен увеличиваться с увеличением степени заполнения. Эти противоположные эффекты во многих случаях компенсируют друг друга, так что наблюдаемые значения q в широком интервале θ могут оставаться практически постоянными. Кроме того, реальное изменение q может компенсироваться изменением энтропии. Так, противоположное действие двух компенсирующих друг друга факторов делает уравнение Ленгмюра в ряде случаев формально применимым к адсорбции на реальных твердых телах.

Как правило, при адсорбционных процессах приходится иметь дело с адсорбцией газовых смесей, а не индивидуальных адсорбентов. Из модели Ленгмюра легко получить уравнение изотермы адсорбции для смесей. Если газовая смесь состоит, например, из двух компонентов, то на какой-то части адсорбционных центров адсорбируются молекулы одного

компонента, на другой части - второго компонента. Число свободных центров будет равно $(A_m - A_1 - A_2)$. В остальном уравнение адсорбции для газовой смеси не будет отличаться от уравнения (8.1).

$$A_1 = A_m \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} ; A_2 = A_m \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} . \quad (8.6)$$

Из уравнения (8.6) следует, что увеличение парциального давления одного компонента подавляет адсорбцию других, и тем сильнее, чем больше его адсорбционная константа равновесия.

Контрольные вопросы

1. Каков физический смысл величин, входящих в уравнение Ленгмюра?
2. Каковы условия применимости уравнения Ленгмюра?
3. Как определить константы уравнения Ленгмюра? Какие термодинамические и геометрические характеристики можно рассчитать, зная эти константы ?

Примеры и задачи.

А. Примеры решения задач.

Задача 1. При изучении адсорбции брома углем из воды были получены следующие данные :

С, моль/л	0,00259	0,00669	0,01708	0,02975
А, моль/л	3,10	4,27	5,44	6,8

Определить скорость монослоя и константу адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра графическим методом.

Решение. Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра :

В линейной форме оно имеет вид :

$$A = A_m \cdot \frac{bc}{1 + bc}$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{A_m b} \cdot \frac{1}{c} .$$

Вначале рассчитывают значения $1/c$ и $1/A$

$1/c$	386	149	59	33,6
$1/A$	0,32	0,23	0,18	0,15

По этим данным строят график в координатах уравнения Ленгмюра в линейной форме :

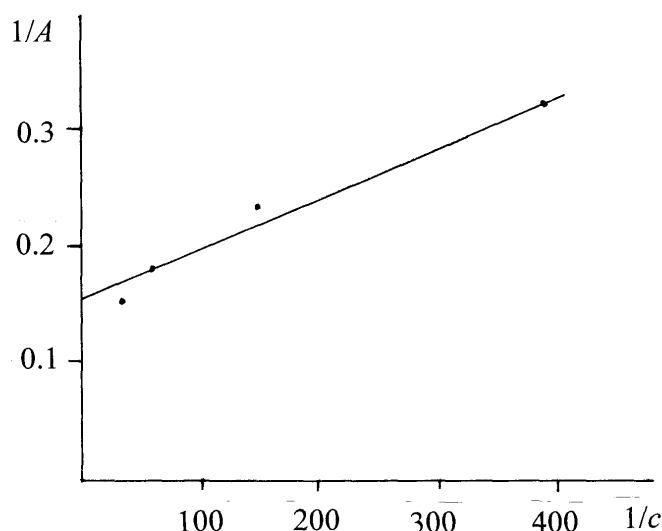


Рис.8.3. Линеанизированная изотерма Ленгмюра

Из графика находят A_M и v :

$$A_M = 1 / 0,16 = 6,25 \text{ моль/л} ; \operatorname{tg} \alpha = 1 / A_M v = 0,33 ; v = 0,48 .$$

В. Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. По данным об адсорбции паров воды макропористым силикагелем при комнатной температуре определить предельную емкость силикагеля :

$p \cdot 10^{-2}$, Па	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77
A , моль/кг	4,44	6,28	9,22	11,67	13,22	14,89

При расчете использовать уравнение Ленгмюра.

Ответ : 30,3 моль/кг.

Задача 2. Удельная поверхность непористой сажи равна $73,7 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном мо-

носное, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 K :

p , Па	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
$A \cdot 10^2$, моль/кг	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58

Предполагается, что изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра.

Ответ : 0,49 нм².

Задача 3. На основании опытных данных графическим методом рассчитать емкость монослоя и константу адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра при адсорбции муравьиной кислоты из водного раствора углем.

C , моль/л	0,002	0,005	0,014	0,055
A , моль/кг	0,124	0,186	0,238	0,267

Ответ : $A_m = 0,278$ моль/кг ; $v = 400$.

9. ТЕОРИЯ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ БЭТ

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при отсутствии адсорбции вещества сверх 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. Указанные ограничения для применения уравнения Ленгмюра связаны не столько с формальным описанием адсорбции, сколько с невозможностью получить правильные значения адсорбционного коэффициента и емкости монослоя, соответствующие их физическому смыслу.

В большинстве случаев реальная поверхность твердого тела не вполне однородна энергетически; адсорбция, как правило, не является строго локализованной; адсорбированные молекулы практически всегда взаимодействуют между собой; наконец, стехиометрия может нарушаться, вследствие чего адсорбция не будет ограничена образованием одного слоя. Поэтому реальные изотермы адсорбции всегда отклоняются от изотермы Ленгмюра.

Еще самим Ленгмюром было показано, что если адсорбционные центры считать энергетически неоднородными, то суммарная адсорбция на всех центрах будет выражена следующим уравнением:

$$A = \sum \left(A_{m_i} \cdot \frac{b_i p}{1 + b_i p} \right), \quad (9.1)$$

где i - количество групп одинаковых центров.

Брунауэр, Эммет и Теллер отказались от второго допущения Ленгмюра, приводящего к мономолекулярной адсорбции. Для случая, когда температура адсорбтива ниже критической (то есть, это еще пар) они разработали *теорию полимолекулярной адсорбции*. После анализа многочисленных реальных изотерм адсорбции ими была предложена их классификация на основе выделения пяти основных типов изотерм (см. рис. 9.1).

Изотермы типа I отражают мономолекулярную адсорбцию. Изотермы типа II и III обычно связывают с образованием при адсорбции многих слоев, то есть, с полимолекулярной адсорбцией. Причем, в случае (II) взаимодействие адсорбент - адсорбат сильнее взаимодействия адсорбат - адсорбат, а в случае (III) - наоборот. Изотермы типа IV и V отличаются тем, что для них характерна конечная адсорбция при приближении давления пара к давлению насыщения p_s . Изотермы типа II и III характерны для адсорбции на непористом адсорбенте, а типа IV и V - на пористом твердом теле. Все пять типов изотерм адсорбции описываются теорией полимолекулярной адсорбции "БЭТ", названной так по начальным буквам фамилий ее авторов.

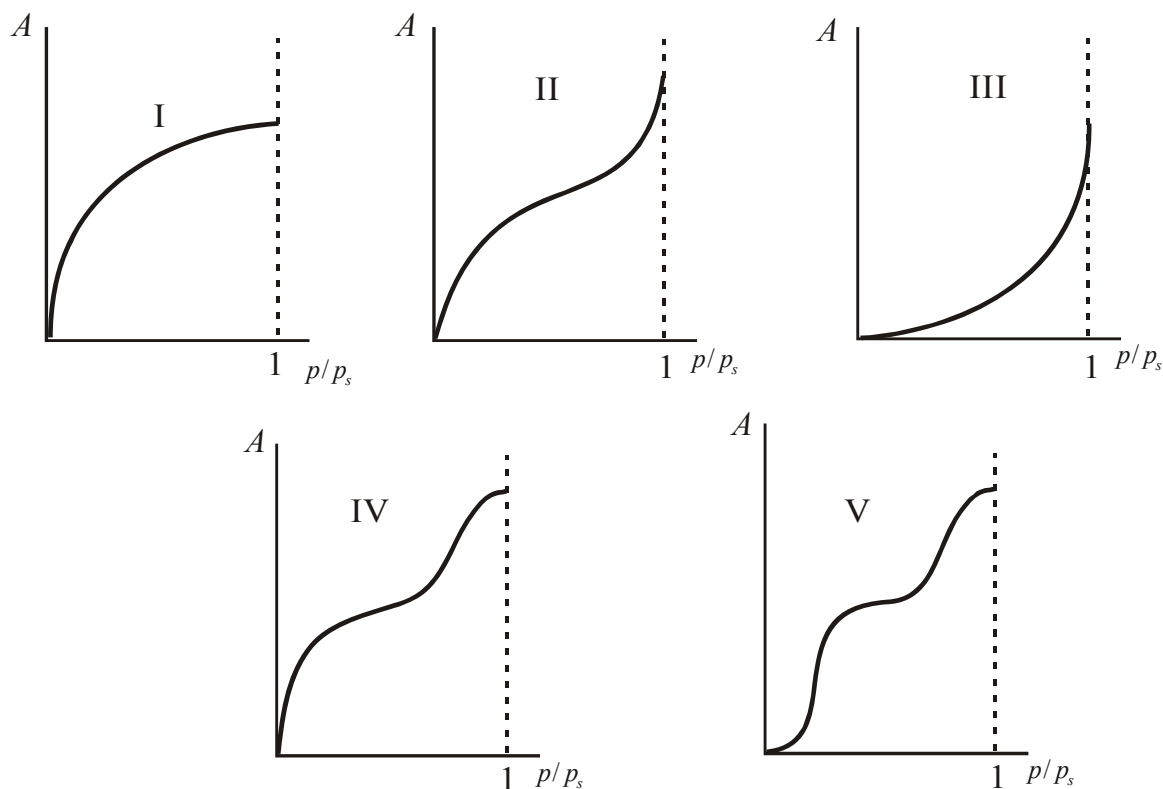


Рис. 9.1. Основные типы изотерм адсорбции

Теория БЭТ сохраняет ленгмюровские представления о динамическом характере адсорбции. Адсорбция считается полислоистой. Молекулы первого слоя адсорбируются на поверхности адсорбента в результате межмолекулярного взаимодействия адсорбент - адсорбат. Каждая адсорбированная молекула первого адсорбционного слоя может, в свою очередь, являться центром адсорбции молекул второго слоя и т.д. Так формируются второй и последующие сорбционные слои. Теплота адсорбции в первом слое q_1 определяется взаимодействием адсорбат - адсорбент, во всех последующих слоях - взаимодействием адсорбат - адсорбат. Поэтому теплота адсорбции во всех слоях, начиная со второго, равна теплоте конденсации λ . Второй и последующие адсорбционные слои могут начинаться образовываться и при незавершенном первом слое, как это показано на рис. 9.2.

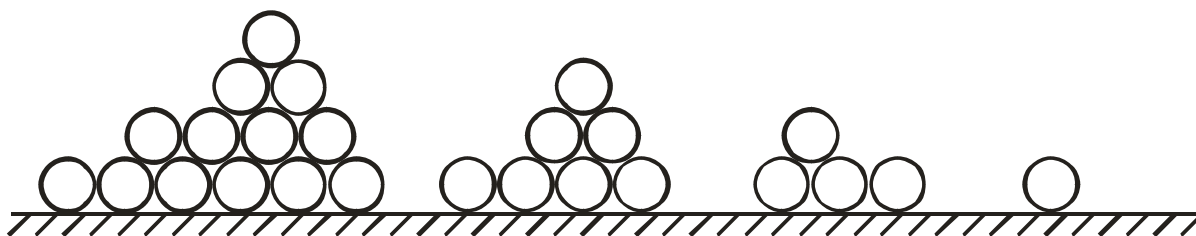


Рис. 9.2. Формирование адсорбционных слоев согласно теории БЭТ

Если обозначить через $S_0, S_1, S_2 \dots$ площади поверхности адсорбента, покрытые 0, 1, 2 ... слоями адсорбированных молекул, то вся площадь адсорбента будет равна сумме площадей с разным числом слоев :

$$S_{\text{общ}} = \Sigma S_i .$$

Составив уравнение адсорбционного равновесия для каждого слоя и просуммировав их, авторы теории БЭТ получили уравнение для полислойной адсорбции :

$$\frac{p/p_s}{A (1 - p/p_s)} = \frac{1}{A_m C} + \frac{c - 1}{A_m c} \cdot \frac{p}{p_s} . \quad (9.2)$$

В приведенном уравнении A_m - емкость монослоя, C - константа, равная $e^{(q_1 - \lambda)/RT}$. При малых относительных давлениях, когда $p \ll p_s$, уравнение (9.2) преобразуется в уравнение Ленгмюра.

Таким образом, изотерма Ленгмюра (изотерма I на рис. 9.1) может рассматриваться как частный случай уравнения БЭТ. В случаях, когда $q_1 > \lambda$, т. е. энергия взаимодействия адсорбент - адсорбат больше энергии взаимодействия адсорбат - адсорбат, изотерма адсорбции выпукла и относится к типу II или IV. Если же энергия взаимодействия адсорбат - адсорбат больше теплоты адсорбции ($\lambda > q_1$), то изотерма адсорбции вогнута и относится к типу III или V.

Уравнение изотермы адсорбции БЭТ широко используется для определения величины удельной поверхности адсорбентов. Изотерма адсорбции выражается прямой линией (см. рис.9.3), отсекающей на оси ординат отрезок, равный $1 / A_m C$, а тангенс угла ее наклона к оси абсцисс равен $(C - 1) / A_m C$.

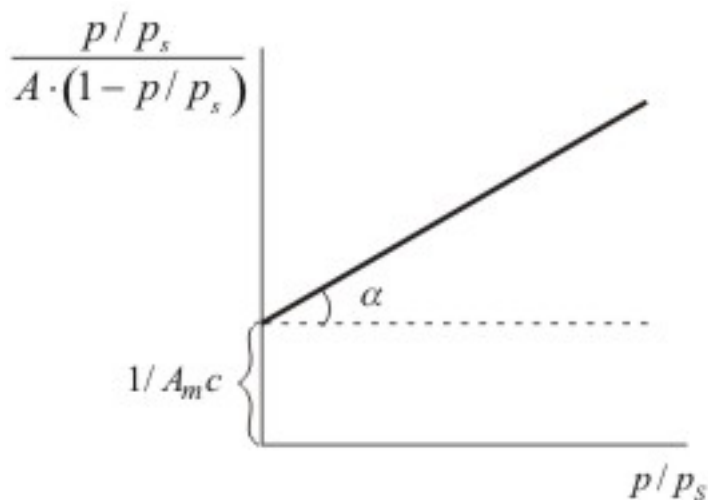


Рис. 9.3. Изотерма адсорбции БЭТ

Из этих значений можно найти величину A_m , а зная ее рассчитать по уравнению (8.5) удельную поверхность адсорбента. Стандартной методикой для определения удельной поверхности адсорбентов принято считать измерение изотермы адсорбции азота при 77 К. В этом случае $w_o = 0.162 \text{ нм}^2$.

Контрольные вопросы

1. Какие допущения лежат в основе теории полимолекулярной адсорбции БЭТ?
2. Каков физический смысл констант уравнения БЭТ?
3. Опишите взаимодействие адсорбент - адсорбат для разных типов изотерм БЭТ.
4. Как осуществляется расчет удельной поверхности адсорбента методом БЭТ?

Примеры и задачи.

А. Примеры решения задач.

Задача 1. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным об адсорбции азота.

$p \cdot 10^{-2}$, Па	60,94	116,41	169,84	218,65	272,25
A , моль/кг	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

Давление насыщенных паров азота принять равным $p_s = 78,3 \cdot 10^3$ Па ;
 площадь, занимаемая одной молекулой азота в плотном монослое $\omega_o = 0,162$ нм².

Решение. В линейной форме уравнение БЭТ имеет вид :

$$\frac{p/p_s}{A(1+p/p_s)} = \frac{1}{A_\infty c} + \frac{c-1}{A_\infty c} \cdot \frac{p}{p_s} .$$

Вначале рассчитывают значения p/p_s и $(p/p_s) / A(1-p/p_s)$:

p/p_s	0,078	0,149	0,217	0,279	0,348
$(p/p_s)/A(1-p/p_s),$ кг/моль	0,219	0,420	0,593	0,756	0,941

По этим данным строят график в координатах уравнения БЭТ в линейной форме (рис. 9.4).

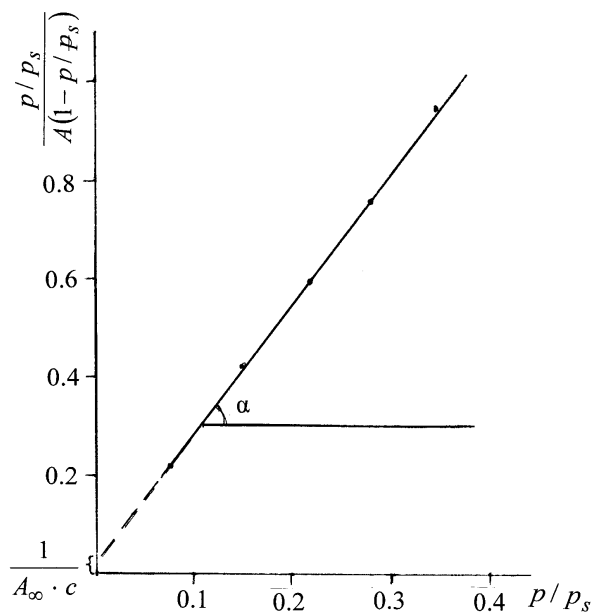


Рис. 9.4. Изотерма адсорбции БЭТ

Из графика находим : $1/A_\infty c = 0,027$; $\text{tg}\alpha = (c-1)/A_\infty c = 2,61$, откуда $A_\infty = 37,9 \cdot 10^{-2}$ моль/кг и $c = 97,7$. Удельная поверхность адсорбента рассчитывается по уравнению :

$$s_{\text{уд}} = A_\infty N_A \cdot \omega_o = 37,9 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} \approx 36,51 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг} .$$

В. Задачи для самостоятельного решения

Задачи 1-4. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по изотерме адсорбции бензола. Площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, принять равной $0,49 \text{ нм}^2$.

1.

p/p_s	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27	0,36	0,46
A , моль/кг	0,348	0,483	0,624	0,724	0,805	0,928	1,133

Ответ : $s_{y\partial} = 177 \text{ м}^2/\text{г}$.

2.

p/p_s	0,05	0,12	0,19	0,26	0,34	0,44	0,50
A , моль/кг	0,31	0,593	0,795	0,99	1,21	1,525	1,77

Ответ : $s_{y\partial} = 295 \text{ м}^2/\text{г}$.

3.

p/p_s	0,03	0,07	0,12	0,17	0,24	0,31	0,38
A , моль/кг	0,196	0,301	0,373	0,423	0,488	0,520	0,625

Ответ : $s_{y\partial} = 118 \text{ м}^2/\text{г}$.

4.

p/p_s	0,02	0,05	0,11	0,19	0,25	0,30	0,36
A , моль/кг	0,104	0,196	0,298	0,387	0,443	0,488	0,550

Ответ : $s_{y\partial} = 115 \text{ м}^2/\text{г}$.

10. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ АДсорбЦИИ И ТЕОРИЯ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР

Практически одновременно с работами Ленгмюра венгерский физико-химик Поляни предложил совершенно оригинальную модель адсорбции газа на твердом адсорбенте. Согласно этой модели над поверхностью твердого тела существует потенциальное поле, убывающее с удалением от поверхности. Если над поверхностью находится газ, то его молекулы притягиваются к поверхности. По мере приближения к поверхности благодаря влиянию этого поля концентрация газа 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 и является процессом адсорбции. 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, то есть адсорбционной пленки.

За меру интенсивности адсорбционного взаимодействия принят *адсорбционный потенциал* ε , равный работе переноса 1 моля газа от равновесного давления p в объемной фазе вдаль от поверхности в область поверхностного слоя с давлением насыщенного пара p_s :

$$\varepsilon = R T \ln (p_s / p) \quad (10.1)$$

Этому значению адсорбционного потенциала соответствует величина адсорбции A , равная произведению объема адсорбционной пленки V на плотность жидкости ρ :

$$A = V \cdot \rho \quad (10.2)$$

С ростом давления p адсорбция A будет расти и при $p \rightarrow p_s$ достигнет максимального значения A_0 (то есть относительное заполнение поверхности $\theta = A / A_0$ достигнет единицы). Зависимость адсорбционного потенциала ε от заполнения θ можно проиллюстрировать рис. 10.1.

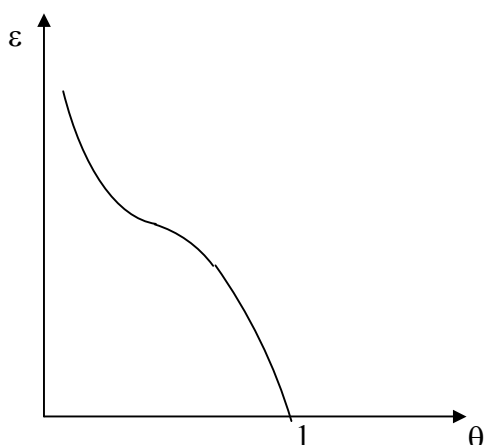


Рис. 10.1. Зависимость адсорбционного потенциала от заполнения

В теории Поляни рассматривается нелокализованная физическая адсорбция за счет сил Ван-дер-Ваальса, то есть принимается, что в адсорбционном пространстве действуют только дисперсионные силы. Эти силы аддитивны, поэтому в ходе заполнения поверхности адсорбента характер взаимодействия между молекулами адсорбата не изменяется, а лишь увеличивается его плотность. Кроме того, дисперсионные силы не зависят от температуры, и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется. Это не противоречит тому, что с повышением температуры адсорбция уменьшается - снижение адсорбции вызывается не уменьшением дисперсионных сил, а увеличением в резуль-

тате нагревания интенсивности теплового движения адсорбированных молекул, что приводит к увеличению десорбции. Поэтому при одном и том же значении адсорбционного потенциала ε степень заполнения θ будет иметь постоянное значение. Другими словами кривая $\varepsilon = f(\theta)$ - Поляни назвал ее характеристической кривой - *не зависит от температуры*. Характеристическую кривую легко построить, исходя из экспериментально полученной изотермы адсорбции. Каждая точка изотермы соответствует определенным значениям A и p/p_s , которые позволяют получить соответствующие значения ε и θ . Таким образом, хотя Поляни и не получил изотермы адсорбции, он успешно разрешил одну из важнейших практических задач - нахождение изотермы адсорбции данного вещества на данном адсорбенте при любой температуре, если известна эта изотерма при какой-нибудь одной температуре.

Концепция Поляни вызывает ряд возражений, главным из которых является следующее : в каждой тонкой поре адсорбента может находиться лишь несколько молекул адсорбата. Приписывать этим нескольким молекулам свойства нормальной жидкой фазы (например, плотность, давление насыщенного пара) совершенно некорректно.

В середине 30-х годов на основании теории Поляни Дубининым была создана *теория объемного заполнения микропор*. Дубинин постулировал, что его теория относится только к самым тонкопористым адсорбентам (например, к активным углям) с размерами пор не более 2 - 3 нм (такие поры были названы микропорами). В случае дисперсионной природы адсорбционных сил весь объем таких пор заполнен адсорбционным полем. При этом поля, создаваемые противоположными стенками пор при перекрывании усиливают друг друга. Поэтому адсорбция в таких порах реализуется не за счет последовательного образования адсорбционных слоев, а происходит заполнение всего объема микропор. Совершенно другой физический смысл приписывается величине, которую Поляни назвал адсорбционным потенциалом. Для расчета термодинамических свойств адсорбента выбирается стандартное состояние (точка отсчета). За такое состояние принимается нормальная жидкая фаза, химический потенциал которой равен $\mu_{ст} = \mu_o(T) + RT \ln p$. Разность химических потенциалов (то есть обратимая изотермическая работа перехода 1 моль из стандартного состояния в данное) равна:

$$W = \mu_{ст} - \mu_{адс} = R T \ln (p_s / p). \quad (10.3)$$

Таким образом, характеристическая кривая Поляни предстает как зависимость $\Delta \mu$ (а не ε) от θ . Эта кривая *позволяет делать пересчет изотерм адсорбции с одной температуры на другую*.

Однако вклад Дубинина в развитие потенциальной теории адсорбции не ограничивается сказанным. Известно, что дисперсионные силы пропорциональны поляризуемости молекул. Следовательно, ординаты любой точки характеристической кривой для двух разных адсорбатов будут относиться друг другу как поляризуемость их молекул. Обозначим это отношение поляризуемостей через β ; его называют коэффициентом афинности. Тогда, если мы имеем изотерму какого-нибудь вещества на определенном адсорбенте, то умножением его характеристической кривой на коэффициент афинности можно построить характеристическую кривую для второго адсорбата (на том же адсорбенте). Поскольку характеристические кривые не зависят от температуры, то возможен пересчет изотермы адсорбции на любую другую температуру.

Считая адсорбционное поле внутри пор неоднородным и вводя функцию распределения адсорбционного объема по значениям адсорбции A , Дубинин получил уравнение изотермы адсорбции:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^n T^n}{\beta^n E^n} [\ln(p_s/p)]^n \quad (10.4)$$

где E - константа, называемая характеристической энергией адсорбции; n - константа, для активных углей обычно равная 2, для цеолитов - 3. Построение прямой в координатах $\ln A - \ln [(p_s/p)]^n$ дает возможность вычислить эти константы. Кроме того, величина максимальной адсорбции $A_0 = V_0 \rho$, где V_0 - объем микропор, а ρ - плотность жидкости. Таким образом, определив из одной изотермы одного адсорбата на данном адсорбенте величины V_0 и E , можно по уравнению (10.4) вычислить адсорбцию для другого адсорбата при любых давлении и температуре.

Теория объемного заполнения микропор получила очень широкое распространение в качестве инструмента для расчетов в промышленной адсорбционной технике.

Контрольные вопросы

1. Каковы исходные положения теории Поляни?
2. Почему при одном и том же значении адсорбционного потенциала степень заполнения поверхности имеет постоянное значение ?
3. Каковы принципиальные отличия теории объемного заполнения микропор от потенциальной теории адсорбции Поляни ?
4. Как рассчитать общий объем пор у микропористого адсорбента ?

11. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Наряду с адсорбцией в пористых телах наблюдается явление *капиллярной конденсации*. Капиллярная конденсация представляет собой конденсацию пара адсорбата при давлениях, меньших давления насыщенного пара. В результате адсорбции стенки пор оказываются покрытыми тонкой пленкой адсорбированного вещества. Это обеспечивает хорошее смачивание стенок жидким сорбатом и поэтому в порах легко образуется вогнутый мениск жидкости. Согласно уравнению Томсона (Кельвина) (2.8) давление пара, равновесное вогнутой поверхности, меньше упругости насыщенного пара:

$$\ln p/p_s = -2\sigma V/(rRT) . \quad (11.1)$$

Поэтому конденсация пара в порах над вогнутым мениском начинается при давлениях, меньших давления насыщенного пара ($p < p_s$), т.е. при относительном давлении меньше единицы ($p/p_s < 1$).

Для адсорбентов с переходными порами (мезопорами) характерна изотерма адсорбции с петлей капиллярно - конденсационного гистерезиса (рис.11.1). Адсорбции соответствует нижняя кривая (1.) , а десорбции - верхняя (2); десорбция как бы “запаздывает”, она происходит при меньших по сравнению с адсорбцией давлениях. При малых давлениях, когда не происходит капиллярной конденсации, гистерезиса не наблюдается. Начало его появления зависит от природы адсорбента и адсорбата.

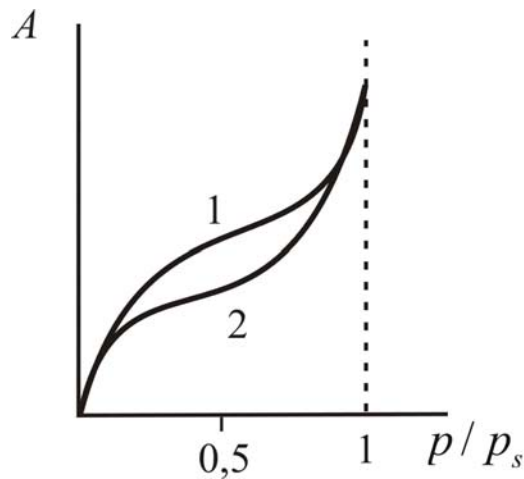


Рис. 11.1 . Изотерма адсорбции с петлей капиллярно – конденсационного гистерезиса

Считается, что пористую структуру адсорбента можно смоделировать тремя видами пор: а) конусообразными, б) цилиндрическими с одним открытым концом и в) цилиндрическими с двумя открытыми концами (рис 11.2). Конденсация в *конусообразных* порах начинается со дна пор, где кривизна наибольшая. По мере заполнения поры радиус мениска увеличивается (уменьшается кривизна), поэтому для дальнейшего заполнения пор необходимо увеличивать давление (рис. 11.2 а). Процесс десорбции идет в обратном направлении и описывается той же кривой.

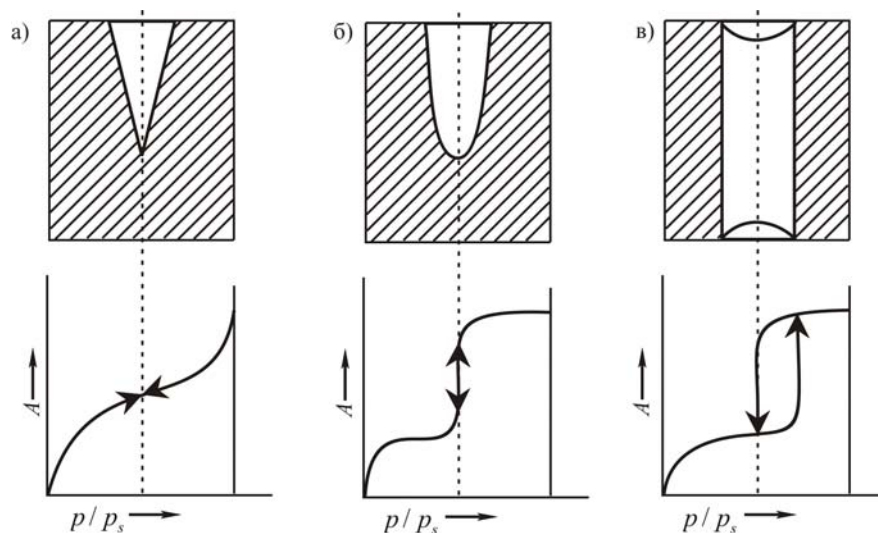


Рис. 11.2. Виды пор в пористой структуре адсорбентов

В *цилиндрических порах с одним открытым концом* конденсация начинается также со дна пор, где кривизна сферическая и поэтому наибольшая (рис. 11.2 б). Так как пора цилиндрическая, то она заполняется целиком при определенном радиусе мениска, что отвечает и определен-

ному давлению пара. Капиллярная конденсация в этих порах тех же размеров также происходит обратимо. Если *цилиндрическая пора* тех же размеров имеет *оба открытых конца* (рис. 11. в), то конденсация начинается на стенках цилиндра, имеющего кривизну в два раза меньше, чем у сферы того же радиуса. Поэтому заполнение поры происходит при большем давлении пара в соответствии с соотношением

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{\sigma V}{r RT} \quad (11.2)$$

Конденсация на стенках цилиндрической поры уменьшает диаметр поры, что приводит к ее мгновенному заполнению при давлении, отвечающем началу конденсации. На концах поры образуются сферические мениски жидкости. Десорбция может начаться только при давлении, соответствующем радиусам кривизны этих менисков, т. е. определяемых уравнением (11.1). Таким образом, опорожнение капилляра происходит при меньшем давлении, чем его заполнение. Этим 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 имеют вид, представленный на рис. 11.1.

В уравнение Томсона (Кельвина), описывающего капиллярную конденсацию, входит радиус кривизны мениска и это позволяет использовать его для расчета *функции распределения пор по размерам*.

Чтобы получить функцию распределения для данного адсорбента, нужно знать зависимость dV_{II}/dr от r , где V_{II} - общий объем пор, r - значения радиусов пор. Эта зависимость называется дифференциальной кривой распределения. Она четко характеризует полидисперсность системы. Для получения кривых распределения используют десорбционную ветвь изотермы адсорбции, так как именно она отвечает сферическим менискам для всех без исключения пор. Каждой точке кривой соответствует определенная величина адсорбции A и относительное давление пара p/p_s . Зная величину A , можно вычислить объем заполненных пор при данном давлении:

$$V_{II} = A \cdot V_M \quad (11.3)$$

где V_M - мольный объем адсорбата в конденсированном состоянии.

Эффективный радиус сферического мениска r_s , соответствующий данному относительному давлению p/p_s , находят по уравнению (11.1). Так как при заполнении пор капиллярной конденсации предшествует ад-

сорбция, то истинное значение радиуса пор равно сумме радиуса мениска при полном смачивании и толщины адсорбционного слоя $t_{адс}$

$$r = r_0 + t_{адс} . \quad (11.4)$$

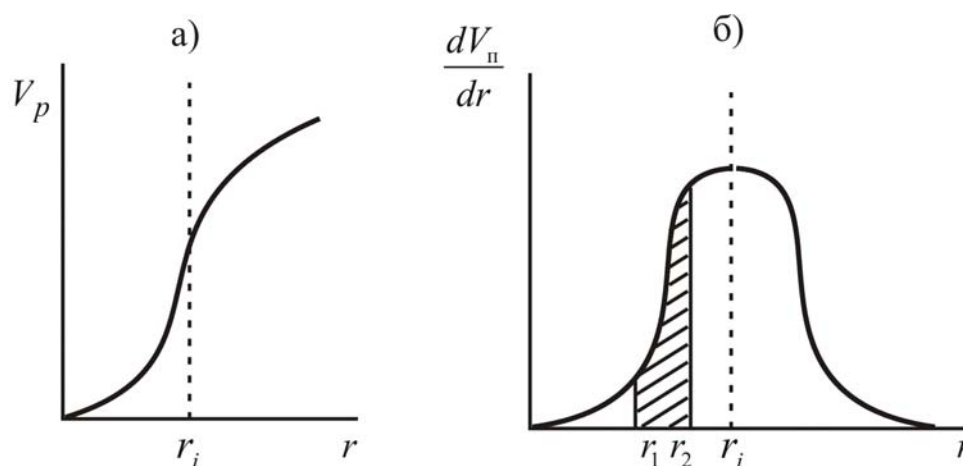
Толщину адсорбционного слоя $t_{адс}$ обычно определяют в отдельном эксперименте на непористом адсорбенте той же природы (то есть при отсутствии капиллярной конденсации):

$$t_{адс} = A_{нп} \cdot V_M / s_{уд} , \quad (11.5)$$

где $A_{нп}$ - величина адсорбции на непористом адсорбенте при соответствующем давлении.

Зная объем заполненных пор при данном давлении $V_{п}$ и соответствующие значения радиусов, строят интегральную кривую распределения объема пор $V_{п} = f(r)$ (рис. 11.3 а). Затем с помощью графического дифференцирования строится дифференциальная кривая распределения (рис. 11.3 б).

Рис. 11.3. Интегральная (а) и дифференциальная (б)



кривые распределения

По дифференциальной кривой легко определить относительную долю пор любых размеров в данном пористом теле (то есть объем конкретной фракции пор). Например, площадь заштрихованного участка определяет объем пор, размеры которых лежат в пределах от r_1 до r_2 . Чем резче выражен максимум и чем уже дифференциальная кривая, тем меньше различаются поры по размерам.

Контрольные вопросы

1. Применительно к каким адсорбентам адсорбция описывается теорией капиллярной конденсации?
2. Сформулируйте основные положения теории капиллярной конденсации.
3. Какая ветвь изотермы адсорбции используется при расчете распределения пор по размерам и почему?

Примеры и задачи

А. Примеры решения задач

Задача 1. Постройте изотерму адсорбции - десорбции, используя данные капиллярной конденсации паров воды в порах активного угля при 293 К.

$p \cdot 10^{-2}$, Па	5,32	10,0	11,3	12,5	14,7	17,3	20,0	23,3
$A_{адс}$, моль/кг	0,5	2,3	4,0	5,0	10,0	16,0	20,0	28,5
$A_{дес}$, моль/кг	0,5	2,5	5,0	7,5	15,0	23,0	27,6	28,5

Рассчитайте и постройте интегральную кривую распределения объемов пор по размерам. Мольный объем воды равен 18 см³/моль; давление ее насыщенных паров составляет 2338 Па, а поверхностное натяжение - 71,96 мДж/м².

Решение. Для расчета интегральной кривой распределения объемов пор по размерам используют кривую десорбции. Радиус пор рассчитывают по уравнению Кельвина :

$$r = \frac{2 \sigma V_M}{RT \ln(p_s/p)}$$

где r - это радиус пор, который опорожняется при данном значении относительного давления. Каждой точке десорбционной ветви изотермы адсорбции соответствует определенная величина адсорбции A и относительное давление p/p_s . Зная величину A , можно вычислить объем заполненных пор при данном давлении :

$$V_{\Pi} = A_{дес} \cdot V_M.$$

Результаты расчетов сводятся в таблицу :

p/p_s	0,228	0,428	0,483	0,535	0,629	0,740	0,955	0,997
p_s/p	4,4	2,3	2,0	1,9	1,6	1,4	1,2	1,0
$\ln(p_s/p)$	1,5	0,8	0,7	0,6	0,5	0,3	0,2	0
r , нм	0,7	1,3	1,5	1,8	2,1	3,5	5,3	∞
$V_{II} \cdot 10^6$, м ³ /кг	9	45	90	135	270	414	497	513

Используя исходные данные адсорбции - десорбции и соответствующие значения относительного давления, можно построить изотерму адсорбции (рис. 11.4). Зная объем заполняемых пор при данном давлении и соответствующие значения радиусов, строится интегральная кривая распределения объема пор по радиусам (рис. 11.5).

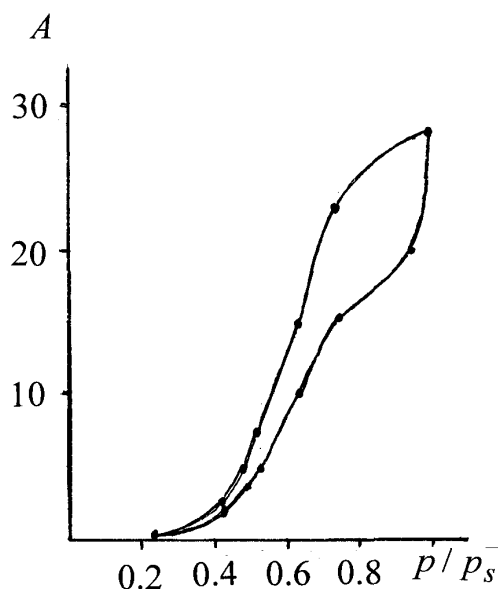


Рис. 11.4. Изотерма адсорбции

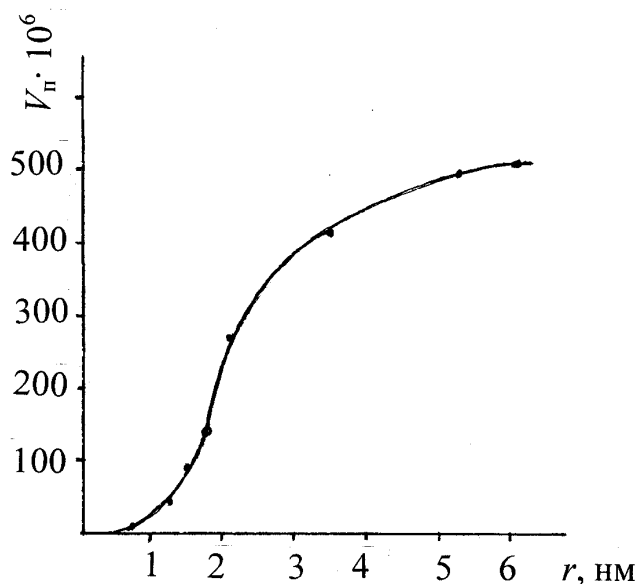


Рис. 11.5. Интегральная кривая распределения объема пор по радиусам

В. Задачи для самостоятельного решения

Задачи 1-2. Постройте петлю гистерезиса и интегральную кривую распределения объема пор по размерам, используя экспериментальные данные капиллярной конденсации метанола на силикагеле при 293 К. Мольный объем метанола при этой температуре составляет 40,6 см³/моль; поверхностное натяжение - 22,6 мДж/м²; давление насыщенного пара - 128·10² Па.

1.

$p \cdot 10^{-2}$, Па	16	32	64	79	96	110	128
$A_{адс}$, МОЛЬ/КГ	2,5	3,5	4,8	6,3	13,0	19,0	22,5
$A_{дес}$, МОЛЬ/КГ	2,5	3,5	4,8	6,5	17,5	21,2	22,5

2.

p/p_s	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$A_{адс}$, МОЛЬ/КГ	0,8	1,3	1,6	2,2	3,0	3,87
$A_{дес}$, МОЛЬ/КГ	0,8	1,3	1,7	3,0	3,7	3,87

12. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСТВОР. АДСОРБЕНТЫ

При адсорбции на границе твердое тело – раствор вся поверхность адсорбента заполнена молекулами компонентов раствора. Поэтому адсорбция одного из компонентов неизбежно вызывает вытеснение из адсорбционного слоя молекул другого компонента. При адсорбции из растворов необходимо различать *молекулярную адсорбцию (адсорбцию неэлектролитов)* и *адсорбцию ионов (адсорбцию электролитов)*. При молекулярной адсорбции система содержит как минимум три компонента : адсорбент и два вещества, образующие раствор. При адсорбции из растворов выполняется правило выравнивания полярностей Ребиндера: преимущественно адсорбируется тот компонент раствора, полярность которого промежуточна между полярностями адсорбента и другого компонента раствора. Так, силикагель (полярный адсорбент) хорошо адсорбирует менее полярные вещества, например, низкомолекулярные жирные кислоты, из неполярного растворителя (толуол, гептан и др.). Напротив, уголь (неполярный адсорбент) хорошо адсорбирует более полярные, чем он сам вещества (те же кислоты) из такого полярного растворителя, как вода. Увеличение разности полярности (уменьшение взаимной растворимости) растворителя и растворенного вещества способствует процессу адсорбции. Следует отметить, что при адсорбции из концентрированных растворов в широком интервале изменения концентраций понятия “растворимость” и “растворенное вещество” теряют свой смысл. В этом случае говорят об адсорбции из смеси веществ А и В.

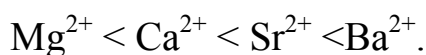
В случае растворов электролитов адсорбция ионов вызывается не только неспецифическими (адсорбционными) взаимодействиями, но и электростатическими (кулоновскими) силами. Электролиты сорбируются только такими адсорбентами, которые содержат функциональные группы, способные к ионизации. Адсорбция электролитов (т.е. эквивалентная сорбция катионов и анионов) редко носит молекулярный характер; она, как правило, избирательна. Образующийся при такой адсорбции адсорб-

ционный слой называют *двойным электрическим слоем*. Избирательно адсорбированные катионы или анионы электрически заряжают поверхность; к этому положительно или отрицательно заряженному слою притягиваются ионы противоположного знака, образуя как бы второй электрический слой. В результате адсорбционный слой становится похож на заряженный конденсатор с двумя обкладками.

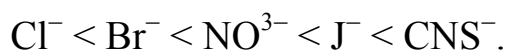
Основные закономерности адсорбции ионов определяются их физическими свойствами, такими как заряд, размер, сольватируемость иона. Ионы, несущие большой заряд, адсорбируются преимущественно. Адсорбция ионов одинаковой валентности зависит от их размеров. С увеличением радиуса ионов увеличивается его поляризуемость и уменьшается гидратируемость. Оба эти фактора способствуют увеличению адсорбции. Так, для катионов, образованных элементами I группы, адсорбционная способность возрастает в ряду :



Для двухвалентных катионов элементов II группы имеет место аналогичный ряд:



Одновалентные анионы по мере возрастания своей адсорбционной способности располагаются в следующий ряд:



Такие ряды называют лиотропными.

Если в контакт с адсорбентом, на поверхности которого уже адсорбированы какие-то ионы, ввести другой электролит, то, как правило, наблюдается обмен ионами между поверхностью адсорбента и окружающим раствором. Адсорбент поглощает ионы из раствора, выделяя в раствор эквивалентное количество ионов того же знака. Возможен также обмен ионов, выделяющихся в раствор в результате диссоциации поверхности адсорбента. Адсорбенты, для которых свойственен процесс такого эквивалентного обмена, называют ионообменниками или ионитами. Иониты, обменивающие катионы, называют *катионитами*, а обменивающие анионы - *анионитами*. Иониты используются для умягчения и обессоливания воды, чтобы в дальнейшем вода была пригодной для использования ее в теплотехнических устройствах, паровых котлах, в пищевых и фармацев-

тических производствах; для концентрирования, улавливания ценных ионов из сточных вод различных производств, улавливания радиоактивных ионов.

Завершая разговор об адсорбции, необходимо сделать краткий обзор широко используемых в промышленной и лабораторной практике адсорбентов. Как правило, адсорбенты различают по химической природе и по пористой структуре.

Среди минеральных адсорбентов наиболее распространены *силикагели*, получаемые осаждением поликремниевой кислоты минеральными кислотами из растворов силикатов. Изменяя условия осаждения, созревания и высушивания геля, можно получить силикагели различной пористой структуры. Поверхность силикагелей обычно покрыта группами $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ и поэтому они хорошо адсорбируют воду, спирты и другие полярные вещества, склонные к образованию водородной связи, а также непредельные и ароматические углеводороды.

К минеральным адсорбентам относятся также *синтетические и природные цеолиты* – пористые кристаллические алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов. Они характеризуются строго определенными размерами входов в их свободные полости. Поэтому в полости цеолитов могут проникать (а, следовательно, и адсорбироваться) лишь такие молекулы, размер которых позволяет им “протиснуться” через вход. Более крупные молекулы адсорбироваться не будут. Например, цеолит NaA сорбирует воду, метанол, этан, но не сорбирует бензол (диаметр входа в полость данного цеолита составляет 0,4 нм), а цеолит KA – только воду (диаметр входа – около 0,3 нм). Поэтому цеолиты часто называют *молекулярными ситами*, поскольку они могут разделять молекулы по размерам.

В адсорбционной технике широкое распространение нашли углеродные адсорбенты – активированные угли. Их получают из ископаемого или древесного угля прокаливанием при высокой температуре. При этом выгорают смолистые вещества и часть углеродного материала, развивается пористость и увеличивается удельная поверхность. Активированные угли хорошо адсорбируют неполярные органические вещества. Они применяются для рекуперации летучих растворителей, осветления растворов, очистки воздуха от вредных газов и т.д.

Основными параметрами пористой структуры адсорбентов являются пористость (объем пор), размер пор, удельная поверхность. Их можно разделить на *микропористые* (активные угли, цеолиты – размер пор менее 0.15 нм), *мезопористые* (размеры пор от 0.15 до 15 нм), *макропористые* (размер пор более 15 нм), а также *непористые* адсорбенты. К последним относится технический углерод (сажи) – продукты неполного

сгорания летучих органических соединений, а также “белые сажи” - высокодисперсный кремнезем, получаемый из кремнийорганических соединений при высоких температурах. Большинство промышленных адсорбентов характеризуются широкой полидисперсностью и относятся к смешанным типам адсорбентов. Их полидисперсность определяется распределением пор по размерам, отражающим относительное содержание разных пор.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается адсорбция из растворов от адсорбции газов и паров?
2. В чем принципиальное отличие адсорбции электролитов от молекулярной адсорбции?
3. Почему с увеличением размера иона повышается его способность к адсорбции?
4. Какие адсорбенты называют ионитами?
5. Каким образом классифицируются адсорбенты по пористой структуре?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Литература

Основной:

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы). – М. : Химия, 1982.

Дополнительный:

2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М. : Химия, 1975.

3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – СПб. : Химия, 1995.

4. Практикум по коллоидной химии /Под ред. И.С. Лаврова – М. : Высш. школа. 1983.

5. Щукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Изд-во МГУ, 1982.

6. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975.

7. Физическая химия /Под ред. К.С.Краснова. – М.: Высш. шк., 1982.

8. Эткинс П. Физическая химия. Т. 2. – М.: Мир, 1980.

9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984.

10. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Химия, 1979.

11. Зиман Л.Д., Лещенко Н.Д. Коллоидная химия. – М.% Агар, 2003.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

абсорбция, 31
адгезия, 19
адсорбат, 32
адсорбент, 31
адсорбенты, 61

- активные угли, 61
- макропористые, 61
- мезопористые, 61
- микропористые, 61
- молекулярные сита, 61
- непористые, 44, 61
- силикагели, 60
- технический углерод (сажи), 61
- углеродные, 61
- цеолиты, 61,

адсорбтив, 31
адсорбционный коэффициент, 37
адсорбционный потенциал, 50
адсорбция, 26, 31,

- ионов (электролитов), 59
- локализованная, 38
- молекулярная (неэлектролитов), 59
- мономолекулярная, 38
- полимолекулярная, 44
- физическая, 33
- химическая, 34

активированные угли, 61
аниониты, 60

В

внутреннее давление, 6
внутренняя энергия, 7
водородные связи, 35

Д

давление внутреннее, 6

- капиллярное, 13
- лапласово, 13

двойной электрический слой, 59
дисперсность, 5

Е

емкость монослоя, 46

З

закон Генри, 37

И

изобара адсорбции, 36
изопикна адсорбции, 36
изотерма адсорбции, 35,
изотерма адсорбции Ленгмюра., 39
изотермическая перегонка, 16
иониты, 60
ионообменники, 60

К

капиллярная конденсация, 53
капиллярное давление, 13
капиллярные явления, 16
катиониты, 60
когезия, 19
коэффициент Генри, 37
краевой угол, 21
кривая распределения пор, 56

- дифференциальная, 56
- интегральная, 56

Л

лапласово давление, 13
лиотропные ряды, 60

М

межфазное натяжение, 8
молекулярные сита, 61

Н

несмачивание, 16

П

переконденсация, 16
петля гистерезиса, 53
поверхностная активность, 29
поверхностная энергия Гиббса, 8
поверхностно-активные
вещества (ПАВ), 29
поверхностное натяжение, 8
поверхностное давление, 23
поверхностно-инактивные
вещества (ПИАВ), 29
поверхность
- гидрофильная, 22
- гидрофобная, 22
- лиофильная, 22
- лиофобная, 22
поверхность раздела фаз, 12
полная поверхностная энергия, 9
полярность, 8
пористость, 61
правило Антонова, 8
- выравнивания полярностей
Ребиндера, 59

Р

работа адгезии, когезии, 19.
размер пор, 61
ряды лиотропные, 60

С

силы дисперсионные
универсальные, 33
- индукционные, 34
- межмолекулярные (Ван-дер-
Ваальсовы), 33
- ориентационные, 34
системы гидрофобные, 22
- лиофильные, 22
- лиофобные, 22
смачивание, 16
сорбция, 31

Т

теория Ленгмюра, 37
- объемного заполнения микропор
(Дубинина), 51
- полимолекулярной адсорбции
БЭТ, 44
- полимолекулярной адсорбции, 44
Поляни, 50
теплота адсорбции, 32,
конденсации, 45
смачивания, 22

У

угол смачивания, 21
удельная поверхность, 6
уравнение Гиббса, фундаментальное
адсорбционное, 27
- Гиббса-Гельмгольца, 9

- изотермы адсорбции БЭТ, 46		Ф
- изотермы адсорбции Дубинина, 52	флотация, 23	
- Лапласа, 13		Х
- Ленгмюра, 39		
- Леннарда-Джонсона, 34	хемосорбция, 34	
- Томсона (Кельвина), 15		
- Фрейндлиха, 37		Ц
- Юнга, 21	цеолиты, 61,	

ОГЛАВЛЕНИЕ

¹ ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ	6
2. ИСКРИВЛЕННАЯ ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ	12
3. АДГЕЗИЯ, СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ.....	19
4. АДСОРБЦИЯ. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИИ. 25	
5. ПОВЕРХНОСТНО–АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА	29
6. СОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ПРИРОДА СОРБЦИОННЫХ СИЛ.....	31
7. ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ. УРАВНЕНИЕ ФРЕЙНДЛИХА.....	35
8. ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ ЛЕНГМЮРА	37
9. ТЕОРИЯ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ БЭТ	43
10. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ АДСОРБЦИИ И ТЕОРИЯ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР	49
11. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ	53
12. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСТВОР. АДСОРБЕНТЫ.....	59
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	63
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	64

Лев Романович Пальтиель
Геннадий Сергеевич Зенин
Наталья Филипповна Волынец

Физическая химия
Поверхностные явления и адсорбция
Учебное пособие

Редактор А.В. Алехина

Сводный темплан 2004г.
ЛР № 020308 от 14.02.97

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№78.01.07.953.П.005641.11.03 от 21.11.2003г.

Подписано в печать 19.02.2004. Формат 60x84 1/16
Б. кн.-журн. П.Л. 4.25 Б.Л. 2.125 РТП РИО СЗТУ
Тираж 130. Заказ 690

Редакционно-издательский отдел
Северо-Западный государственный заочный технический университет
191186, Санкт-Петербург, ул. Миллионная, 5

Л.Р. Пальтиель, Г.С. Зенин, Н.Ф. Волынец

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**Санкт-Петербург
2004**