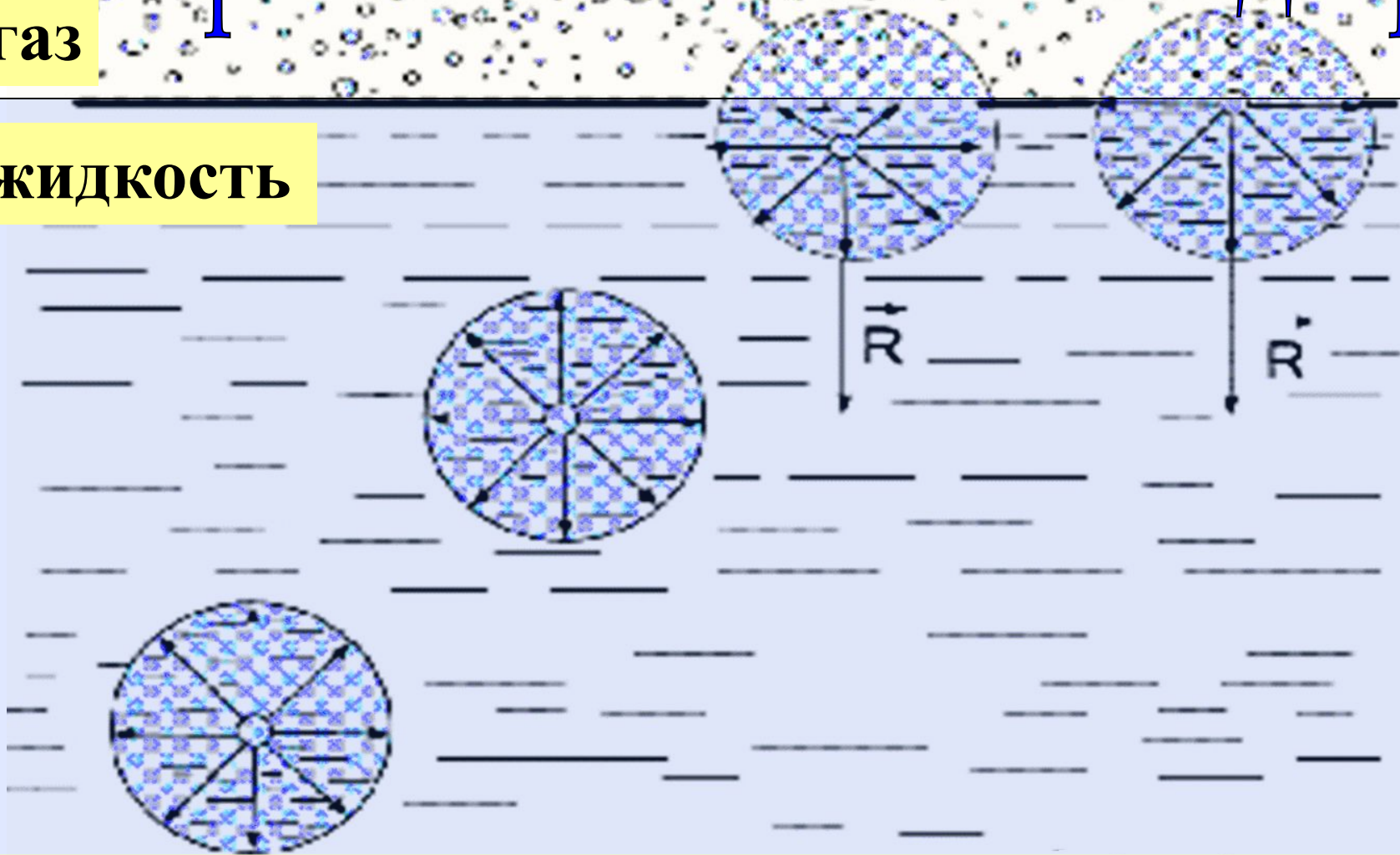


# Поверхностные явления и адсорбция

газ

жидкость



Всем хорошо известно, что граница раздела двух фаз (жидкость – газ) обладает упругими свойствами.

Это связано с тем, что молекула, в глубине каждой из этих фаз, имеет со всех сторон одинаковое энергетическое влияние со стороны окружающих её таких же точно молекул. А вот молекулы, находящиеся на поверхности воды, со стороны газа такого влияния не испытывают, поэтому на них действует сила, направленная в глубину водной фазы и стремящаяся сжать границу раздела **Ж / Г**.

В этом можно легко убедиться посмотрев на следующие слайды.

На них изображены :

- 1) Насекомое – водомерка, спокойно бегающая по поверхности воды;
- 2) Скрепка, лежащая на поверхности воды и даже
- 3) Легкая монета, которая также не тонет.







**Сила**, действующая на единицу длины контура, ограничивающего поверхность раздела фаз, и обуславливающая сокращение поверхности жидкости, называется **поверхностным натяжением** ( $\sigma$ ) и имеет в этом случае размерность [мН/м] или [дин/см].

Можно предложить и другое определение поверхностного натяжения:

Величина  $\sigma$  - это **энергия**, необходимая для выполнения работы по созданию  $1 \text{ см}^2$  новой поверхности раздела фаз, т.е. **удельная свободная поверхностная энергия** и она имеет в этом случае размерность [Дж / м<sup>2</sup>] или [ эрг / см<sup>2</sup> ] .

# **Величина свободной поверхностной энергии (Гельмгольца)**

$$F^{(s)} = \sigma * s , \text{ где}$$

**s - площадь поверхности раздела ;**

**$\sigma$  – свободная энергия единицы поверхности**

**Уменьшение величины  $F(s)$  в дисперсной системе при самопроизвольном её изменении в принципе может достигнуто двумя способами :**

**1) путём уменьшения величины площади поверхности  $s$  ;**

**2) путем уменьшения величины удельной свободной поверхностной энергии  $\sigma$  .**



**Для однокомпонентной системы возможен только первый способ уменьшения свободной энергии – т.е. уменьшение поверхности раздела фаз.**

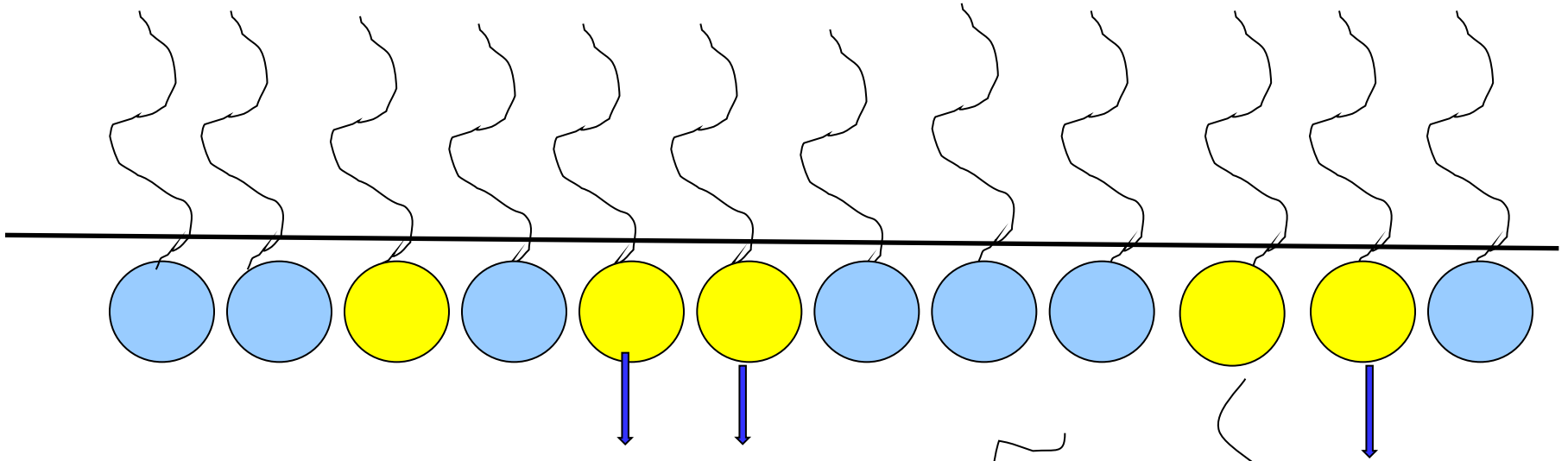
**Поэтому капля принимает форму шара, т.к. сфера обладает наименьшей поверхностью при заданном объеме.**



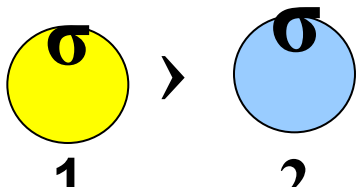
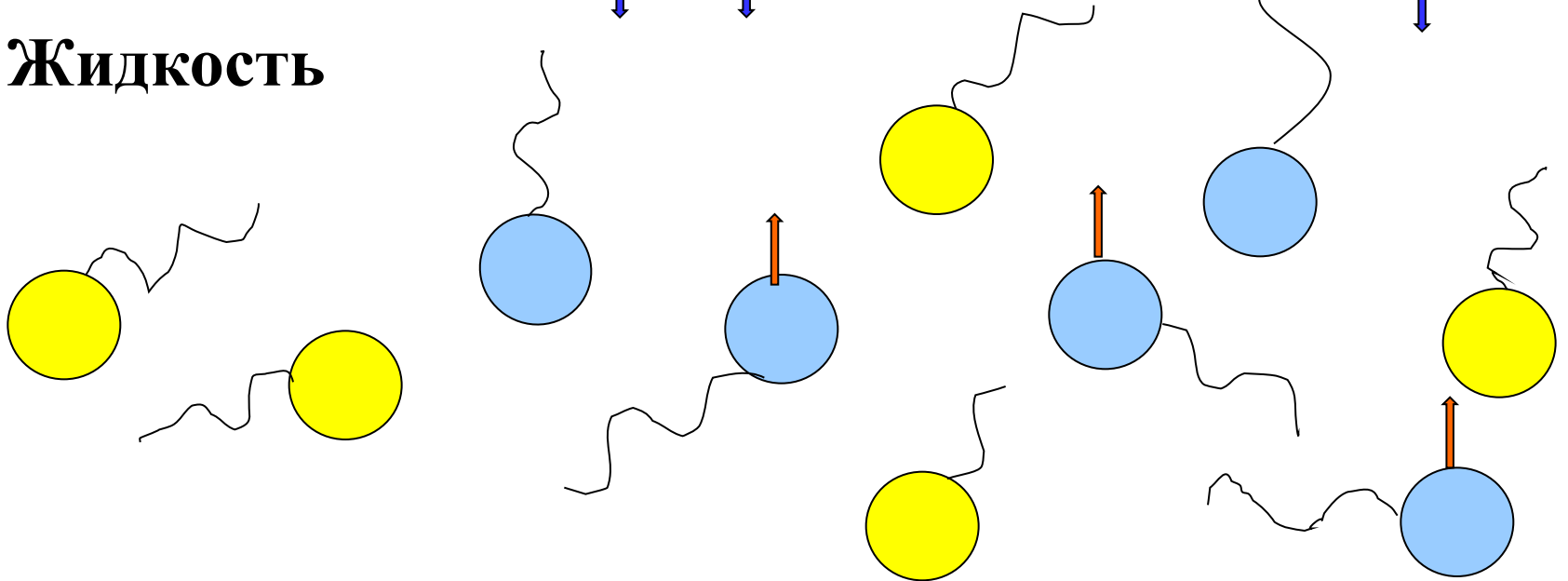
**Иначе обстоит дело в случае много — или хотя бы двухкомпонентной системы.**

**Тогда в поверхностном слое могут находиться молекулы двух типов. Если при этом молекулы первого типа имеют поверхностное натяжение ( $\sigma_1$ ) меньше, чем молекулы второго типа ( $\sigma_2$ ) то для уменьшения общей поверхностной энергии будет выгоден процесс ухода молекул с ( $\sigma_2$ ) в объем раствора и, напротив, переход молекул с ( $\sigma_1$ ) из объема в поверхностный слой.**

**Газ**



**Жидкость**



В результате такого перераспределения молекул происходит **изменение** концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с объемом фазы, которое называется **адсорбцией**.

Если концентрация вещества в поверхностном слое **больше**, чем в глубине объема фазы, то это – **положительная адсорбция**.

Если концентрация вещества в поверхностном слое **меньше**, чем в глубине объема фазы, то это – **отрицательная адсорбция**.

*(Заметьте, что это определение **адсорбции** как явления. Что же касается определения адсорбции как физической величины, то их несколько и они будут даны позднее).*

$$(B.1) \quad dG = -S_*dT + V_*dP + \sigma_*ds + \sum_i \mu_i*dn_i + \varphi_*dq$$

↑ **тепловая**     ↑ **поверхностная**     ↑ **химическая**     ↑ **электрическая**  
↑ **механическая**

где : **G** - энергия Гиббса ; **S** – энтропия ; **T** – температура ;  
**V** – объем ; **P** – давление ; **σ** - поверхностное натяжение ;  
**s** – площадь поверхности ; **μ<sub>i</sub>** - химический потенциал ;  
**n<sub>i</sub>** - число молей компонента ; **φ** - электрический  
потенциал ; **q** – количество электричества

Если (**dq = 0**), а **T, P, n<sub>i</sub> const**, то (**dT = 0, dP = 0, dn<sub>i</sub> = 0**), то

$$(IV.4) \quad \sigma = (dG / ds)_{T,P,n_i},$$

т.е. поверхностное натяжение есть частная производная от энергии Гиббса по площади поверхности раздела фаз при постоянных температуре, давлении, числе молей компонента

Можно пользоваться производной от свободной энергии

Гельмгольца, тогда :

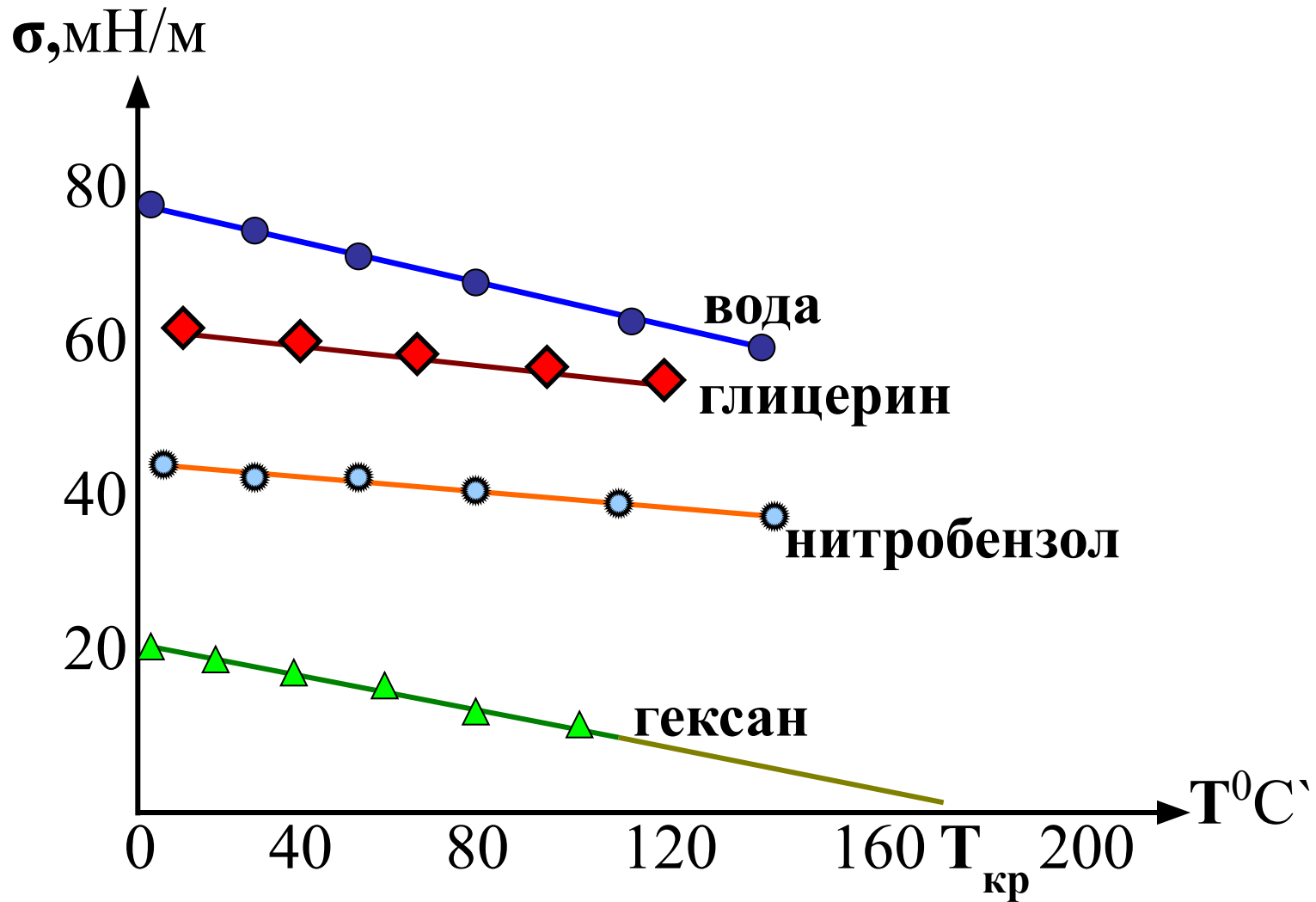
$$(IV.4a) \quad \sigma = (dF / ds)_{T, V, n_i} .$$

Термодинамическое определение химического потенциала аналогично определению поверхностного натяжения

$$(IV.4b) \quad \mu_i = (dG / dn_i)_{T, P, n_{j,s}, S}$$

**Поверхностные натяжения (  $\sigma$ , мН/м ) для некоторых жидких веществ при температуре 20<sup>0</sup>С :**

гексан .....	18,4	этанол.....	22,8
глицерин.....	63,4	вода.....	72,75
бензол.....	28,9	ртуть .....	471,6
гелий (Т = - 270 <sup>0</sup> С) ...	0,2	неон (Т = - 245 <sup>0</sup> С) ...	4,5
медь (Т = 1200 <sup>0</sup> С) ...	1160	золото (Т = 1200 <sup>0</sup> С )...	1120



Для большинства веществ поверхностное натяжение уменьшается с повышением температуры, (но не превращается в 0).

## Термодинамика поверхностного слоя

Рассмотрим систему, в которой между двумя объемными фазами, ( $\alpha$  и  $\beta$ ), находится **плоский поверхностный слой**, параметры которого обозначим верхним индексом  $s$ .

Изменение внутренней энергии двухфазной системы:

$$(IV.5) \quad dU = TdS - PdV + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i$$

это уравнение можно записать, как для каждой объемной фазы, например, для фазы  $\alpha$  :

$$(IV.5^a) \quad dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha ;$$

так и для поверхностного слоя :

$$(IV.6) \quad dU^s = T^s dS^s - P^s dV^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s$$

Существует два основных подхода к термодинамике поверхностных явлений :

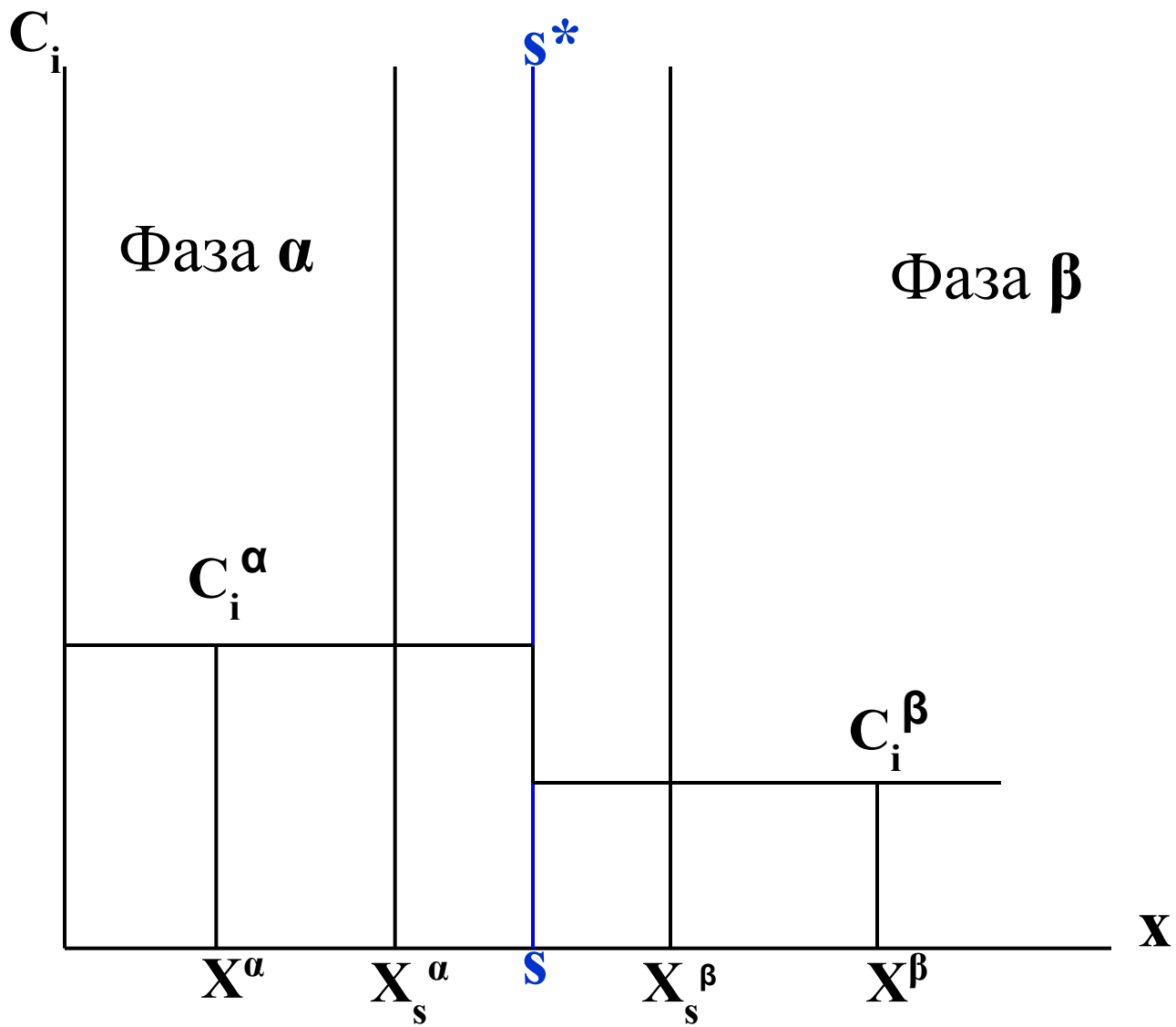
- а) метод **избыточных величин Гиббса**
- б) метод **слоя конечной толщины.**

Чтобы избавиться от необходимости определять толщину поверхностного слоя

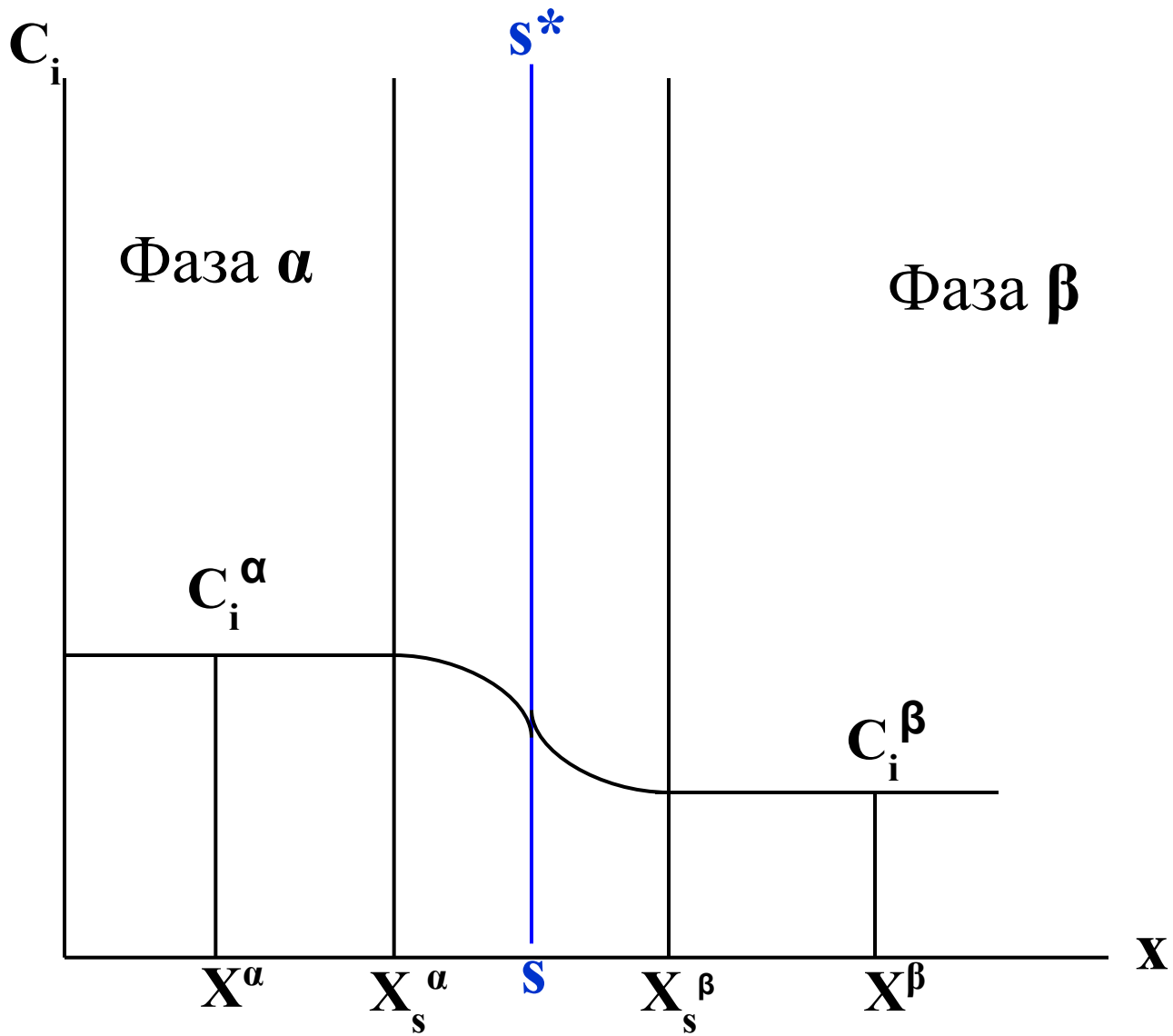
У.Гиббс ещё в середине XIX века предложил выразить все величины в уравнении (IV.6) в виде **«поверхностных избытков»**, т.е. *разности между соответствующими экстенсивными величинами в реальной и идеализированной системах.*

На рис.IV.1(a,b,c) представлен **«концентрационный профиль»** , т.е. изменение концентрации вещества в гетерогенной системе при переходе из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$ .

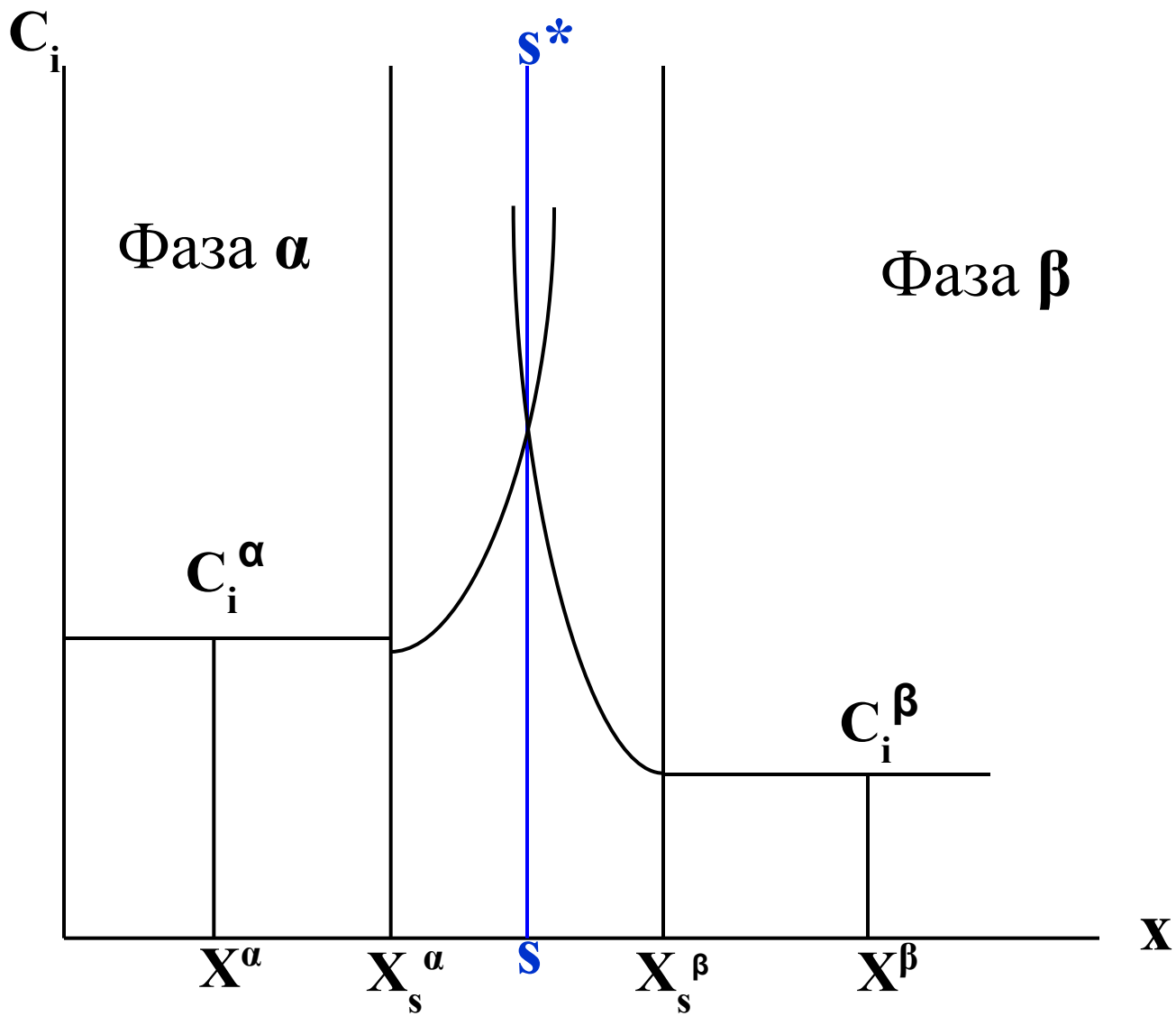




а) Идеализированная система

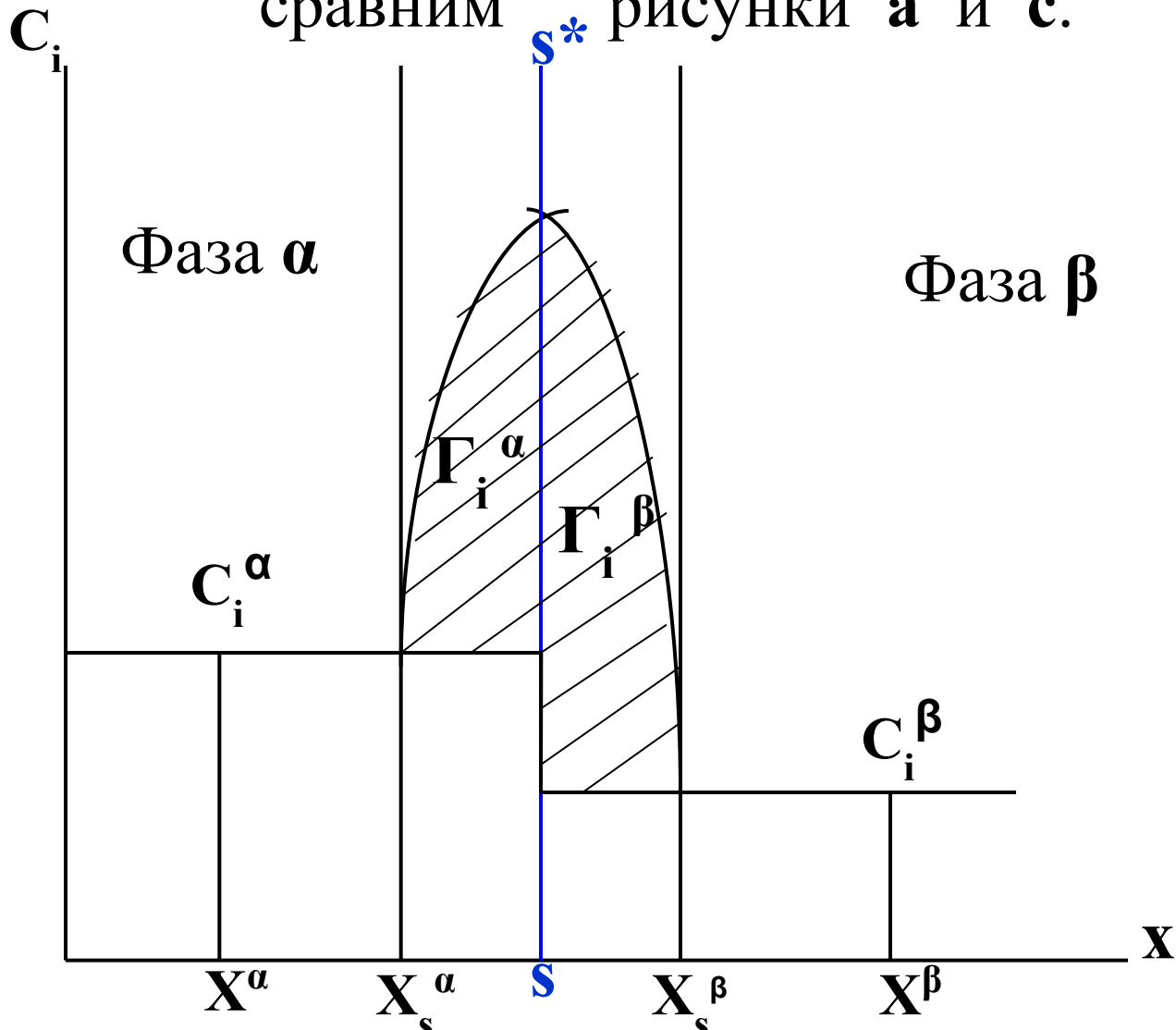


**б) Реальная система, не содержащая ПАВ**



с) Реальная система, содержащая ПАВ

Чтобы понять суть термина «поверхностный избыток  
сравним  $s^*$  рисунки а и с.



$s$  – площадь слоя;  $n_i$  – число молей  $i$  – го компонента ;

$V$  – объем слоя. Очевидно, что :  $s^* dx = dV$  ;  $c^* dV = dn_i$  .

$$(IV.7) \quad n_i^S = s \int_{x_\alpha}^{x_\beta} c_i dx - s [ c_i^\alpha (x^\alpha - x^S) + c_i^\beta (x^S - x^\beta) ]$$

Введем удельную величину  $\Gamma_i = n_i^S / s$ .

Величина  $\Gamma_i$  выражает *поверхностную плотность избытка массы  $i$ -го компонента* с размерностью [ моль / см<sup>2</sup> ], и называется абсолютной Гиббсовской адсорбцией  $i$ -го компонента

Физический смысл величины  $\Gamma_i$  определяется, как **избыток количества  $i$ -го компонента в объеме, включающем 1 см<sup>2</sup> разделяющей поверхности, по сравнению с количеством его в таком же объеме в глубине фазы.**

Используя метод “ избыточных величин Гиббса “, мы можем теперь избавиться от члена  $P^S dV^S$  в уравнении (IV.6), т.к. “поверхностный избыток объема”  $V^S = 0$

$$(IV.8) \quad dU^S = T^S dS^S + \sigma ds + \sum_i \mu_i^S dn_i^S$$

Считая, что поверхностный слой находится в равновесии с объемной фазой  $\alpha$ , примем, что  $T^\alpha = T^S = T$ , а  $\mu^\alpha = \mu^S = \mu$ .

$$(IV.9) \quad U^S = T * S^S + \sigma * s + \sum_i \mu_i * n_i^S$$

Продифференцировав это уравнение по всем переменным, получим :

$$(IV.10) \quad dU^S = T dS^S + S^S dT + \sigma ds + s d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^S + \sum_i n_i^S d\mu_i$$

А теперь вычтем из уравнения (IV.10) уравнение (IV.8) и получим :

$$(IV.11) \quad 0 = S^S dT + s d\sigma + \sum_i n_i^S d\mu_i$$

Учитывая , что при  $T = \text{const}$  ,  $S^S dT = 0$  , получим :

$$(IV.12) \quad s d\sigma = - \sum_i n_i^S d\mu_i ,$$

откуда, разделив обе части уравнения ( 12 ) на  $s$  получим :

$$(IV.13) \quad d\sigma = - \sum_i (n_i^S / s) * d\mu_i = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i ,$$

это уравнение адсорбции Гиббса в общей форме .

Чтобы сделать переход к развернутой форме уравнения Гиббса, запишем уравнение (IV.13) для бинарной системы, состоящей из растворителя (индекс – 1) и растворенного вещества (индекс – 2) :

$$(IV.14) \quad d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

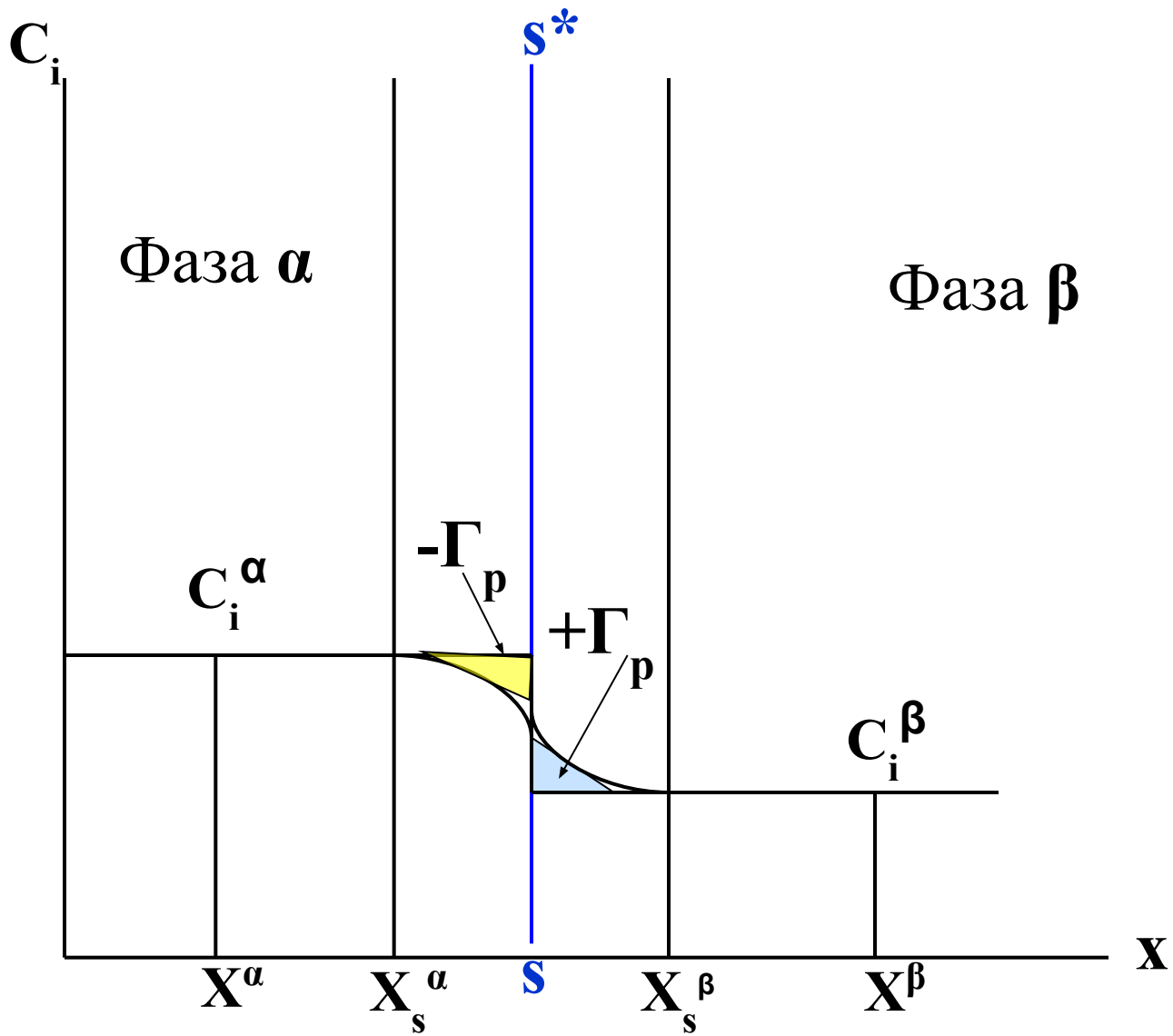
В полученном уравнении два неизвестных ( $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ ), однако мы попытаемся его решить.

На рис.IV.1(b) проведем разделяющую поверхность  $ss^*$  так, чтобы треугольники, обозначенные как  $+\Gamma_p$  и  $-\Gamma_p$ , имели одинаковую площадь .

Тогда адсорбция растворителя  $\Gamma_p = 0$  и можно записать:

$$(IV.15) \quad d\sigma = -\Gamma_{2(1)} d\mu_2$$





Положение разделяющей поверхности, при котором  $\Gamma_p = 0$

Величина  $\Gamma_{2(1)}$  в уравнении (IV.15) называется уже «**относительной Гиббсовской адсорбцией**» и её физический смысл определяется как **избыток количества растворенного вещества в объеме, включающем единицу разделяющей поверхности, по сравнению с количеством его в объеме, находящемся в глубине фазы и содержащем то же число молей растворителя** .

А теперь вспомним формулу химического потенциала  $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$ , продифференцируем и получим

:

$$d\mu_2 = RT * d \ln a_2 = RT * da_2 / a_2 ,$$

где  $a_2$  - активность растворенного вещества

Подставив эти уравнения в (IV.15) получим развернутую форму уравнения Гиббса :

$$(IV.16) \quad \Gamma_{2(1)} = - \frac{a_2}{RT} * \frac{d\sigma}{da_2}$$

Для разбавленных растворов можно использовать менее строгое уравнение, заменив активность  $a_2$  на концентрацию  $c_2$  :

$$(IV.17) \quad \Gamma_{2(1)} = - \frac{c_2}{RT} * \frac{d\sigma}{dc_2}$$

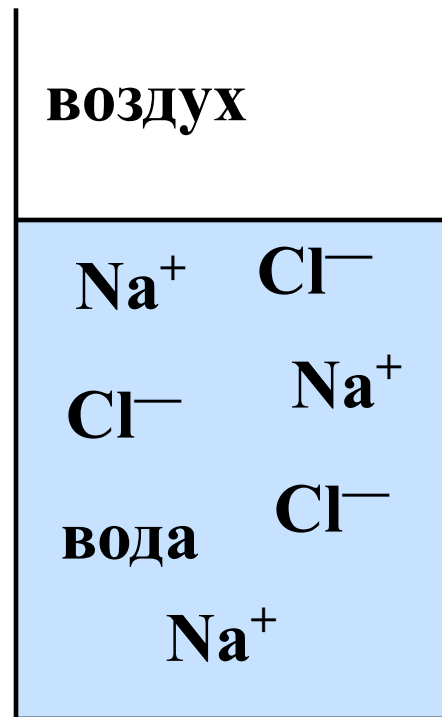
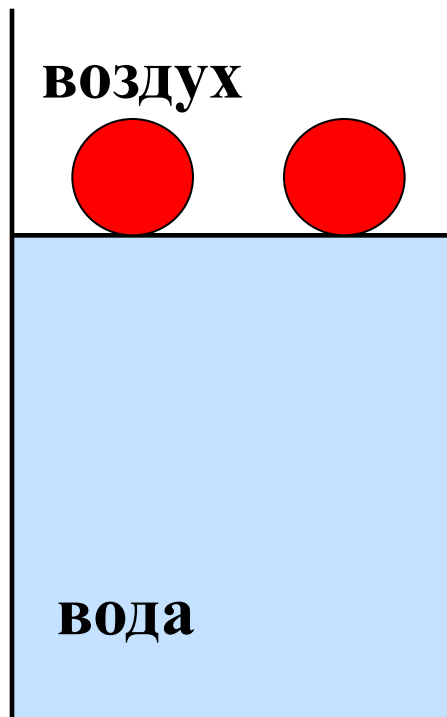
где :  $c_2$  – равновесная концентрация растворенного вещества в объеме раствора, [ моль/л ]

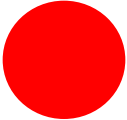
$\sigma$  - поверхностное натяжение, [ мН / м ]

$T$  - абсолютная температура, [ град.К ]

$R$  – универсальная газовая постоянная,  
равная 8,31 [ Дж / ( моль \* град.К ) ]

**Рассмотрим границу раздела между жидкостью и газом , например , между водой и воздухом : ясно , что из этих двух веществ более полярной фазой является вода.**

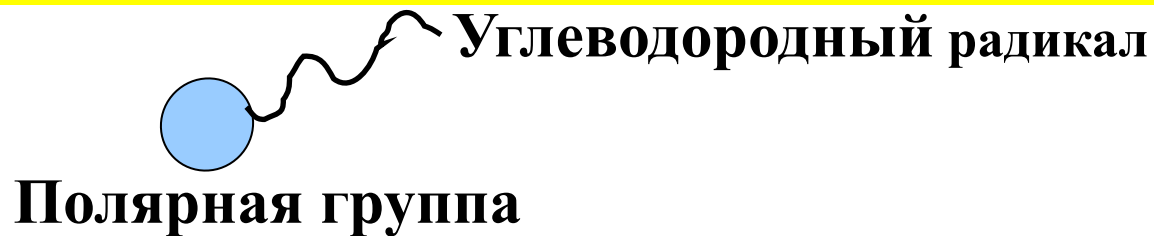


Нальем на поверхность воды органический растворитель  гексан, он будет испаряться, пока все молекулы не перейдут в воздух. Если мы сделаем тоже самое с полярными молекулами, например , с хлоридом натрия , то они окажутся в объеме жидкой фазы ( воды ) .

Нетрудно придумать модель молекулы вещества , состоящую из **двух противоположных по свойствам частей** , каждая из которых хорошо растворяется в одной из контактирующих фаз, но при этом совсем не растворяется в другой.

Такие вещества реально существуют и называются они **дифильными веществами** , молекулы которых содержат одновременно как полярную , так и неполярную часть.

Это - спирты, карбоновые кислоты, амины и другие органические вещества, содержащие полярную функциональную группу (“головка молекулы”) и неполярный углеводородный радикал (“хвост”).

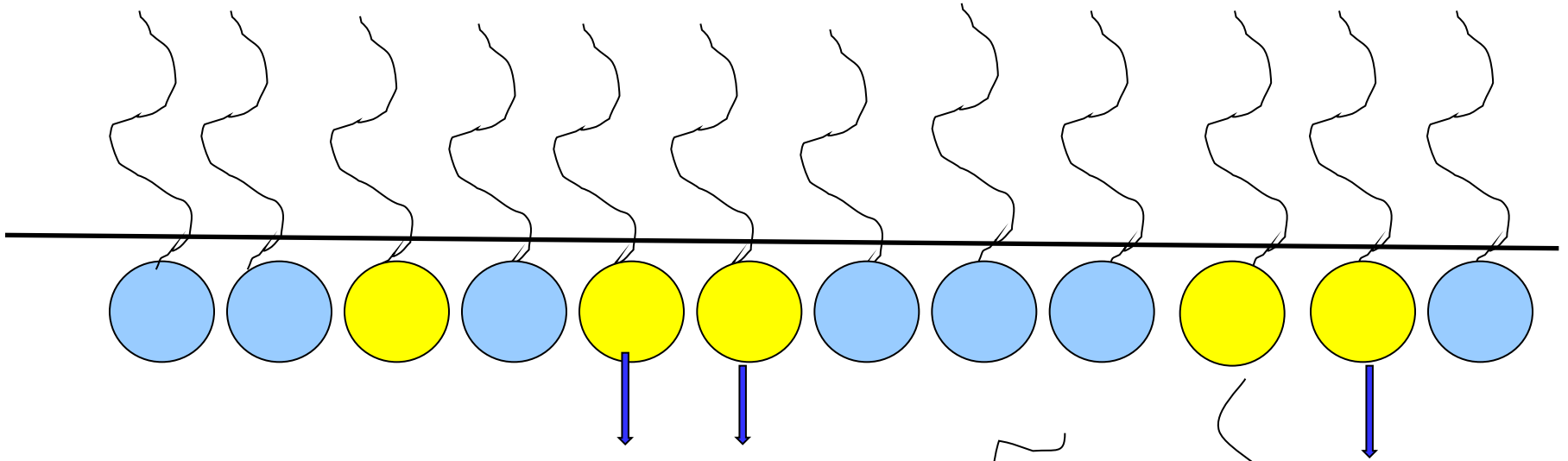


**Такое строение указанных молекул приводит к тому , что они накапливаются в поверхностном слое , причем полярная группа обращена к полярной фазе ( воде ) , в то время как неполярный углеводородный радикал обращен к неполярной фазе ( воздуху ) .**

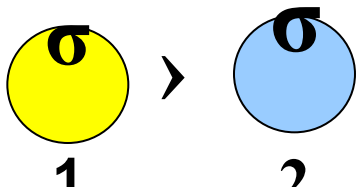
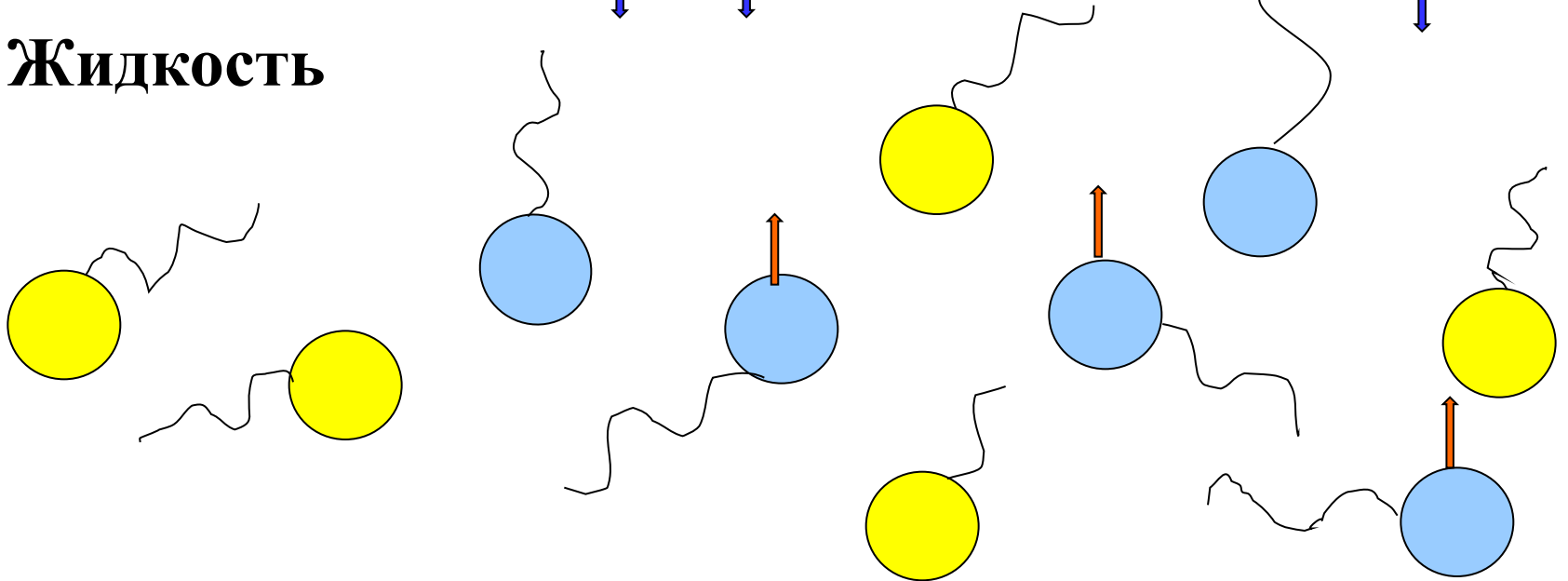
**На границе раздела фаз вода – воздух происходит замена молекул воды, у которой достаточно большое значение поверхностного натяжения ( $\sigma_{\text{воды}} = 72,75$ ) на молекулы карбоновой кислоты или спирта, у которых эти величины существенно меньше ( $\sigma_{\text{этанола}} = 22,8$ ) .**

Подобные вещества, понижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называют **поверхностно-активными веществами (ПАВ)**.  
Напротив, вещества, повышающие поверхностное натяжение, называют **поверхностно-инактивными**.

**Газ**



**Жидкость**



Величина  $g = -d\sigma / dc_2$  называется **поверхностной активностью** и характеризует способность растворенного вещества изменять поверхностное натяжение раствора.

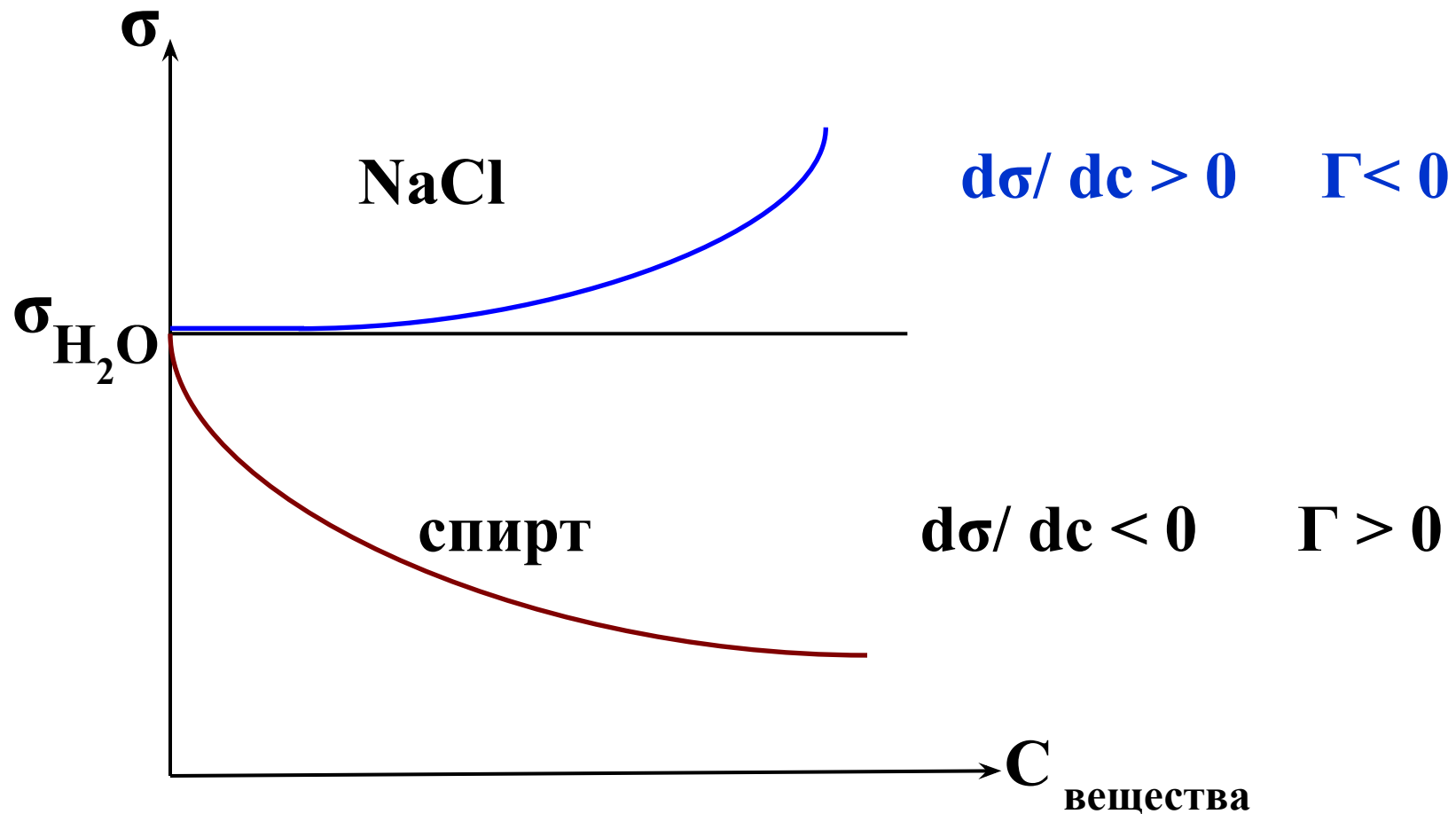
**Поверхностная активность – это не свойство вещества самого по себе, как например, плотность, показатель преломления, температура плавления или кипения, а свойство вещества в данной системе.**

Одно и то же вещество может в различных системах вести себя как поверхностно-активный и как поверхностно-инактивный компонент.

Так, вода в смеси со спиртом — ПАВ, а в смеси с NaCl — поверхностно-инактивный компонент.



**Зависимость поверхностного натяжения водного раствора от концентрации добавленного вещества.**



**Рис. IV.4**

$\sigma$

$$\sigma = \sigma_0 + \Gamma_{\infty} RT \ln(1 - \Gamma / \Gamma_{\infty})$$

Уравнение Фрумкина

Уравнение Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + k_L c)$$

где :  $B = \Gamma_{\infty} RT$

Уравнение Гиббса

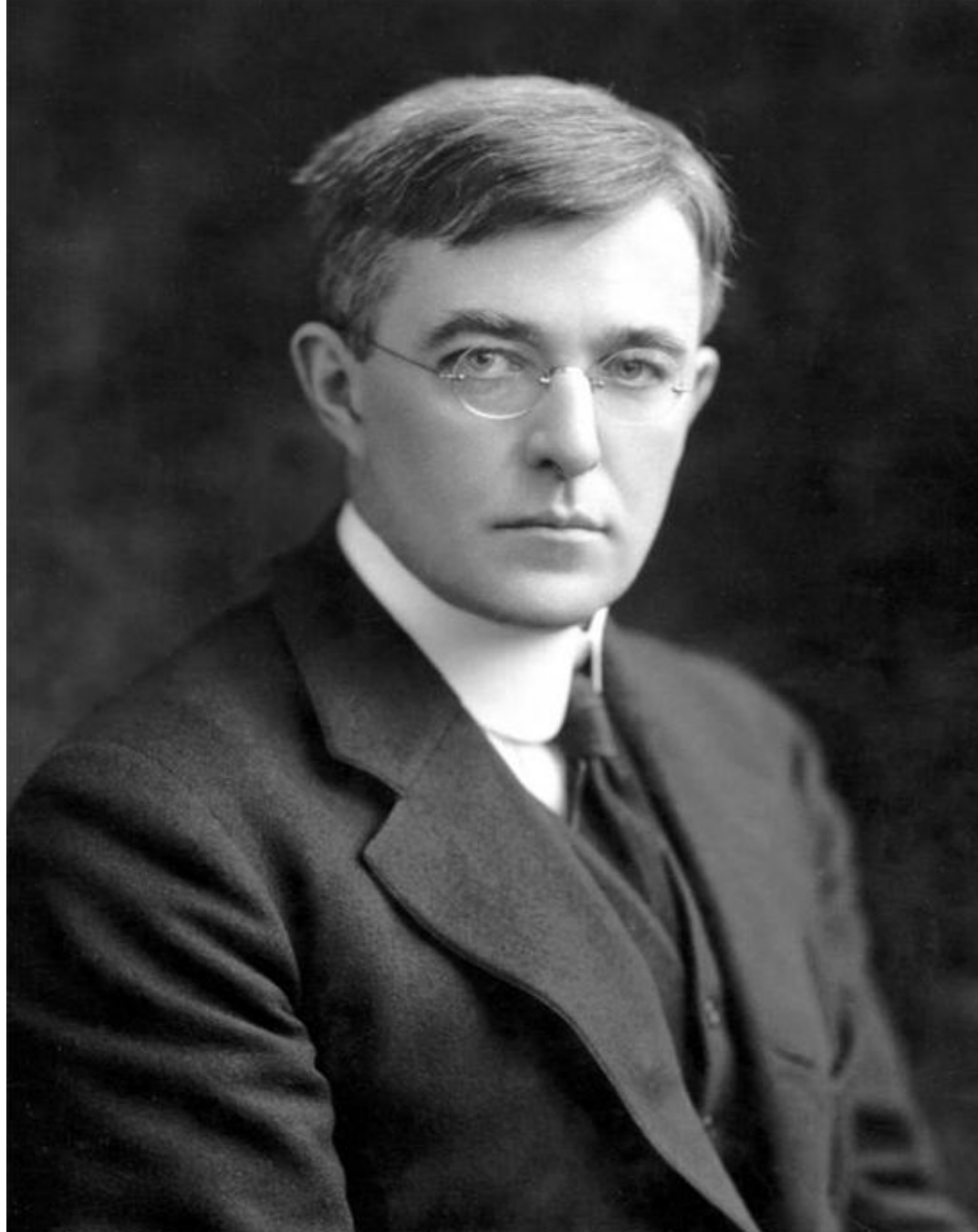
$$\Gamma = - \frac{c}{RT} * \frac{d\sigma}{dc}$$

C

$\Gamma$

$$\Gamma_L = \Gamma_{\infty} \frac{k_L}{1 + k_L c}$$

Уравнение Лэнгмюра



**Ирвинг Лэнгмюр ( 1881 - 1957)**

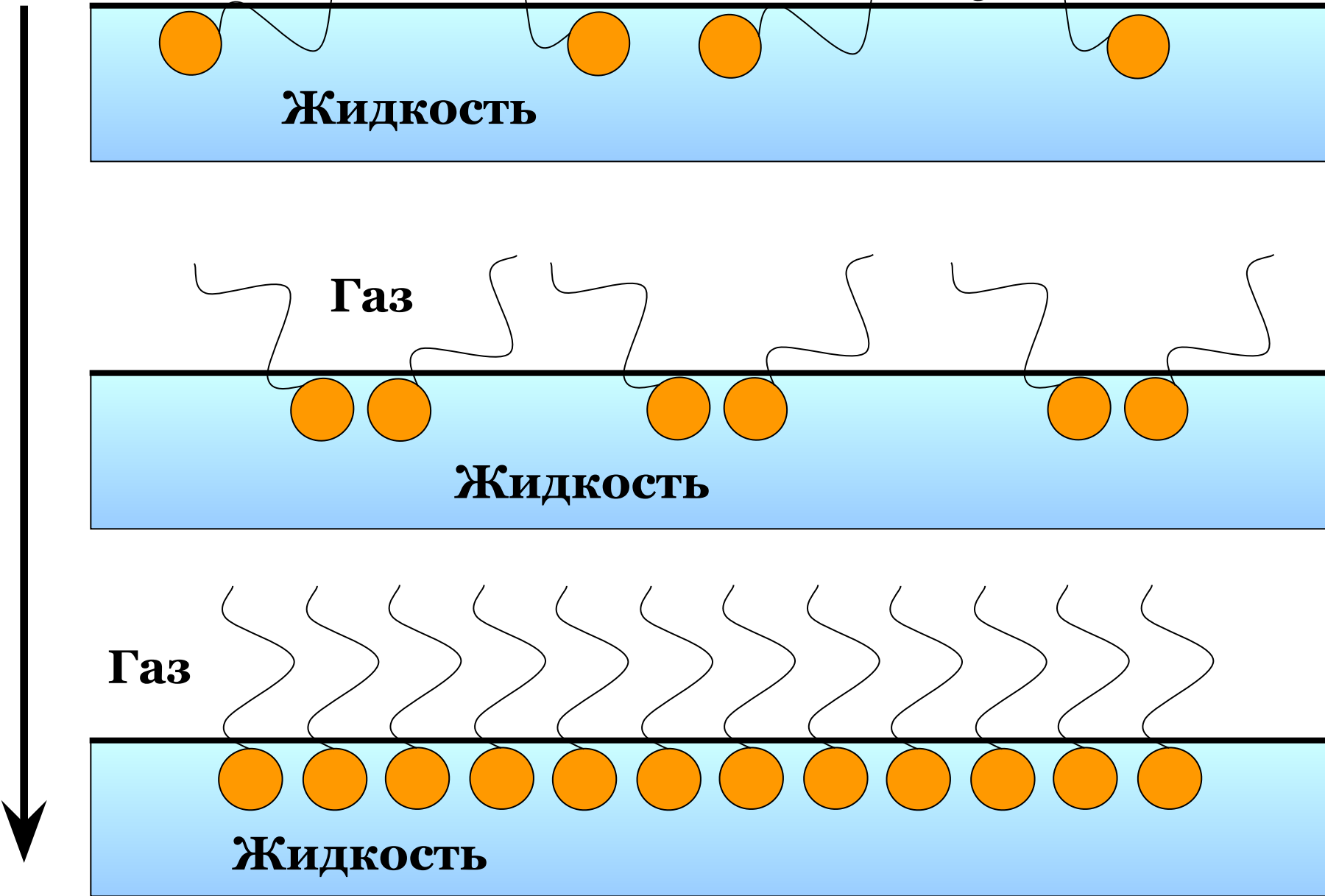
За свои исследования химии поверхностных явлений **Ирвинг Лэнгмюр** в 1932 году получил Нобелевскую премию.

Он первый ввел термин “**дифильность**” и четко разъяснил какие вещества являются дифильными ;

первый сформулировал « **Принцип независимости поверхностного действия**», суть которого состоит в том , что каждая часть дифильной молекулы стремится вытащить молекулу в родственную этой части фазу ;

первый показал возможность построения регулярных мультимолекулярных ансамблей из мономолекулярных слоев ПАВ (**лэнгмюровских пленок**), положив, тем самым, начало созданию нанотехнологий, используемых в современной микроэлектронике;

Концентрация ПАВ



С увеличением концентрации дифильных молекул в поверхностном слое они приобретают все более вертикальную ориентацию, пока не выстроятся в ряд, соответствующий наиболее компактной упаковке молекул в поверхностном слое.

Если обозначить предельное число молей ПАВ, способное разместиться на  $1\text{ см}^2$  поверхности раздела, символом  $\Gamma_{\infty}$ , то можно рассчитать площадь, приходящуюся на 1 молекулу ПАВ в поверхностном слое :

$$A_0 = 1 / (\Gamma_{\infty} * N_A)$$

И, наконец, именно Лэнгмюр ещё в начале XX века создал классическую теорию адсорбции, которая не утратила своего значения до наших дней .

В основе теории адсорбции Лэнгмюра – **идея мономолекулярности адсорбции.**

Предположим, что вся поверхность раздела фаз равна  $1 \text{ см}^2$  и введем понятие доли поверхности, занятой адсорбированными молекулами :

$$(*) \quad \theta = \Gamma_{\text{л}} / \Gamma_{\infty} .$$

Скорость процесса адсорбции зависит от константы скорости  $\alpha$ , концентрации вещества в объеме раствора  $c$ , а также доли свободной поверхности  $(1 - \theta)$ , и следовательно, может быть выражена, как :

$$(**) \quad d\Gamma / dt = \alpha c (1 - \theta)$$

Скорость обратного процесса десорбции зависит только от константы скорости  $\beta$  и доли занятой поверхности  $\theta$  :

$$(***) \quad d\Gamma / dt = \beta \theta$$

При динамическом равновесии скорости этих процессов равны, откуда следует, что :  $\alpha c (1 - \theta) = \beta \theta$ .

Обозначив одной константой  $k_L$  отношение констант адсорбции и десорбции,  $\alpha / \beta = k_L$  и выполнив простые преобразования, получим **уравнение адсорбции Лэнгмюра** :

(\*\*\*\*)  $\Theta = \frac{k_L C}{1 + k_L C}$  а подставив сюда  $\Theta = \Gamma / \Gamma_\infty$

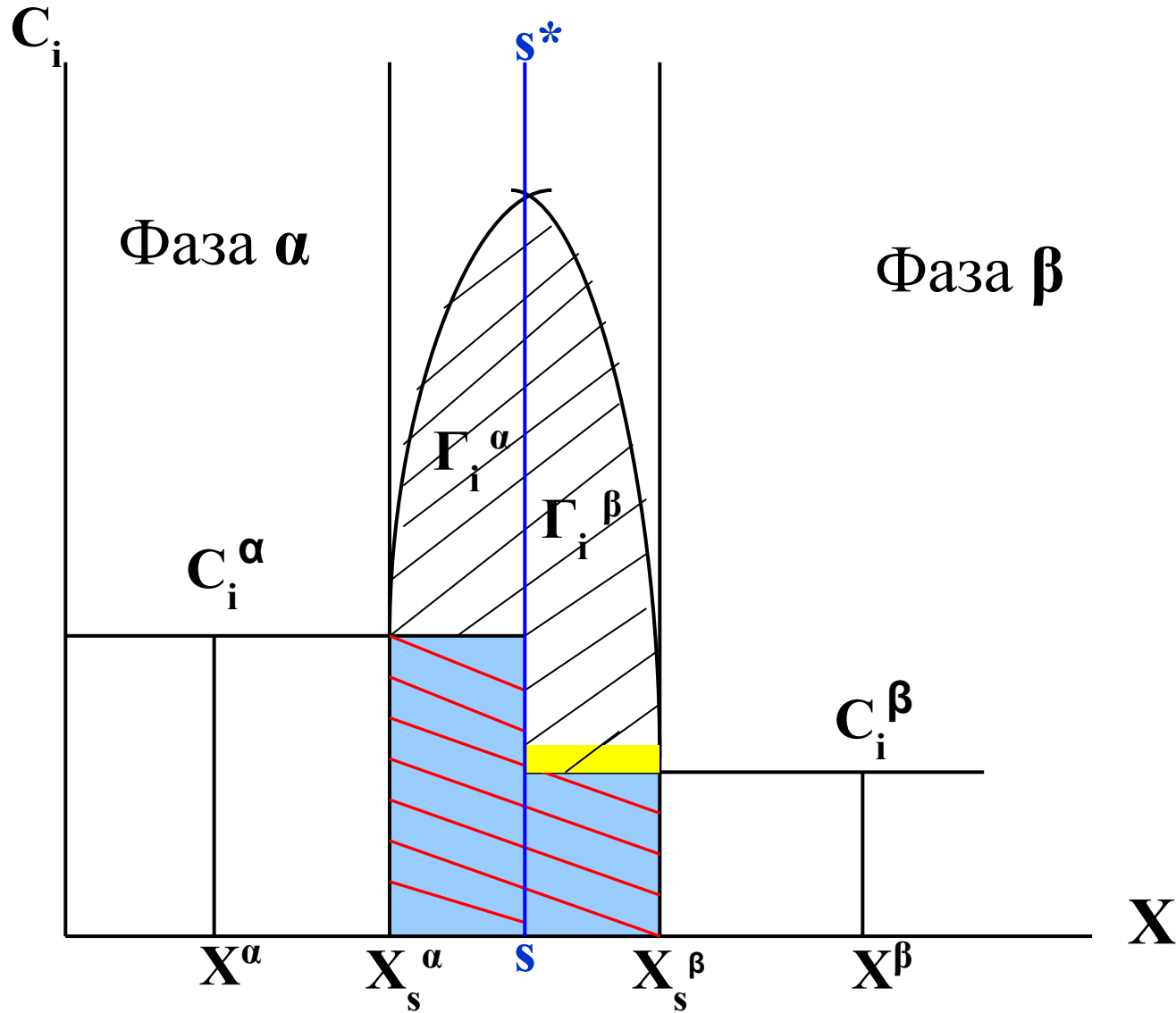
получим (IV.21)

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{k_L C}{1 + k_L C}$$

Величина  $\Gamma$ , которая входит в уравнение (IV.21) называется “**лэнгмюровской адсорбцией**” и она отличается от абсолютной и относительной Гиббсовской адсорбции.



# Различия между Гиббсовской и Лэнгмюровской адсорбцией



Однако для разбавленных растворов , где концентрация поверхностно-активного компонента в объеме фазы сравнительно невелика по сравнению со сгущением его в поверхностном слое, **этим различием можно пренебречь** и принять , что полное количество вещества в поверхностном слое примерно равно Гиббсовской адсорбции , т.е.  $\Gamma_{л} = \Gamma_{2(1)}$  .

Первоначально Лэнгмюр вывел своё уравнение для границы раздела “ Т/Г ” , и оно выглядело как:

$$(IV.28) \quad V = V_m \frac{k_l * p}{1 + k_l * p} , \text{ где :}$$

$V$  и  $V_m$  — объем и предельный объем газа, который может быть поглощен твёрдым адсорбентом ;  
 $p$  — равновесное давление в газовой фазе.

Адсорбция газов на твердой поверхности – это процесс не статический, а динамический, т.е. она зависит от величины  $\tau$  — времени пребывания молекул газа на поверхности, называемой **временем адсорбции**.

В этом случае константа  $k_L$  в уравнении Лэнгмюра может быть выражена, как :

$$k_L = \frac{N_A * \tau_0 e^{Q_A/RT}}{\Gamma_\infty \sqrt{2\pi MRT}}$$

$Q_A$  -теплота адсорбции; а  $\tau = \tau_0 e^{Q_A/RT}$  - время адсорбции.

Сравните с уравнением Аррениуса :

$$k = A * e^{-E_a/RT}, \quad \text{где :}$$

**k** - константа скорости химической реакции;  
**E<sub>a</sub>** –энергия активации

Что же касается теплоты адсорбции  $Q_A$ , то это реальная и вполне понятная величина, особенно учитывая, что адсорбция является **экзотермическим** процессом.

Действительно, если рассмотреть изменение энтальпии системы :  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ , то ясно, что при адсорбции **уменьшается** свободная энергия Гиббса ( $\Delta G < 0$ ), и **уменьшается** энтропия системы ( $\Delta S < 0$ ) за счет роста упорядоченности системы, т.к. молекулы, адсорбированные на поверхности, утрачивают часть степеней свободы ; в результате и вся величина  $\Delta H$  имеет отрицательный знак, что говорит о **положительном тепловом эффекте** процесса адсорбции .

Выделяющееся в процессе адсорбции тепло ( $Q_A = -\Delta H$ ) называется **теплотой адсорбции** и сильно отличается по своей величине для процессов **физической** и **химической** адсорбции. В первом случае величины  $Q_A$  составляют **4 – 40 кДж/моль**, а во втором уже от **40 до 400 кДж/моль**.



**Сильная хемосорбция практически необратима, а вместо адсорбированного вещества может десорбироваться другое соединение**

Так например, на поверхности угля адсорбируется  $O_2$ , а при десорбции удаляться будет уже  $CO_2$ .

# Проведем простейший анализ уравнения Лэнгмюра :

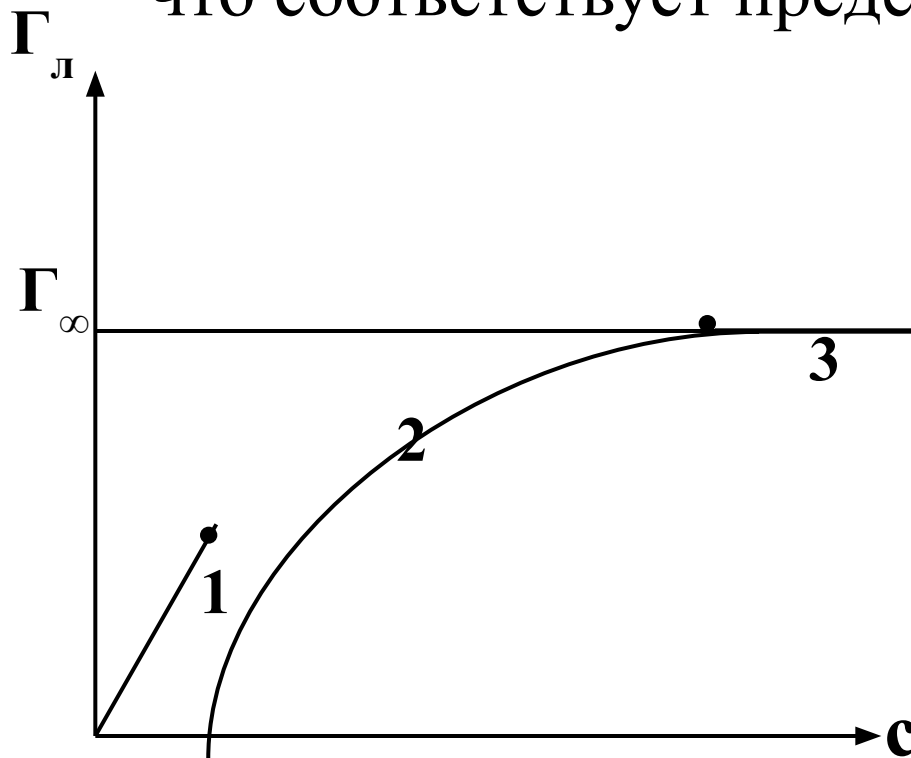
а) При низких концентрациях  $c \rightarrow 0$ , тогда  $k_L c \ll 1$  и

$$\Gamma_L = \Gamma_\infty * k_L c$$

т.е. зависимость адсорбции от концентрации линейна (участок 1- соответствует уравнению Генри).

б) При больших концентрациях  $c \rightarrow \infty$ , тогда  $k_L c \gg 1$  и

$\Gamma_L = \Gamma_\infty$  что соответствует предельной адсорбции (участок 3).



Как определить величины констант  $k_{\text{л}}$  и  $\Gamma_{\infty}$ .

Запишем тождество  $c = c$  и разделим левую и правую его части на соответствующие части уравнения (IV.21).

Преобразуем и получим :

$$(IV.30) \quad \frac{c}{\Gamma_{\text{л}}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} k_{\text{л}}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} c$$

Сравните  $c : (y = a + bx)$ .

( уравнение прямой, не проходящей через начало координат )

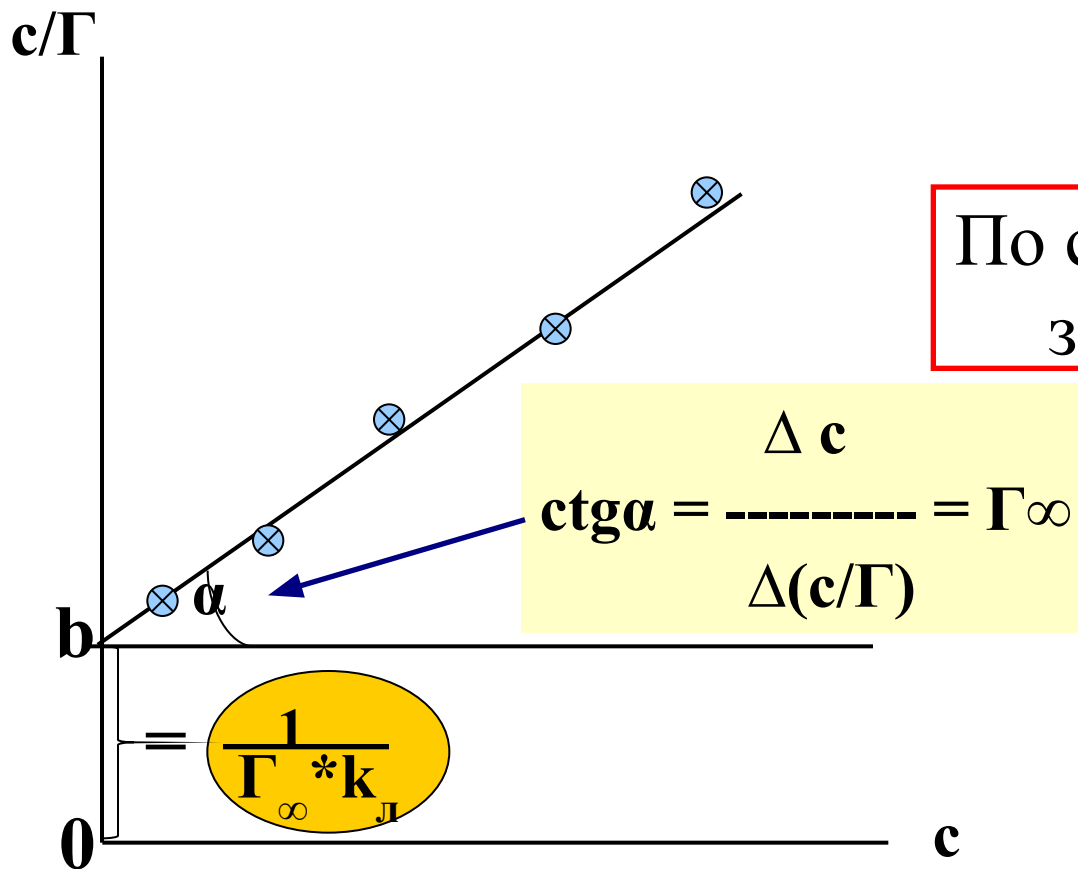
Площадь, занимаемая одной молекулой в поверхностном

слое ( IV.18 )  $A_0 = 1 / (\Gamma^* N_A)$ .

Толщина поверхностного слоя  $\delta$ , ( IV.31 )

$$\delta = \Gamma^* M / \rho$$

где:  $\rho$  – плотность вещества в жидком состоянии;  
 $M$  – молекулярная масса вещества .



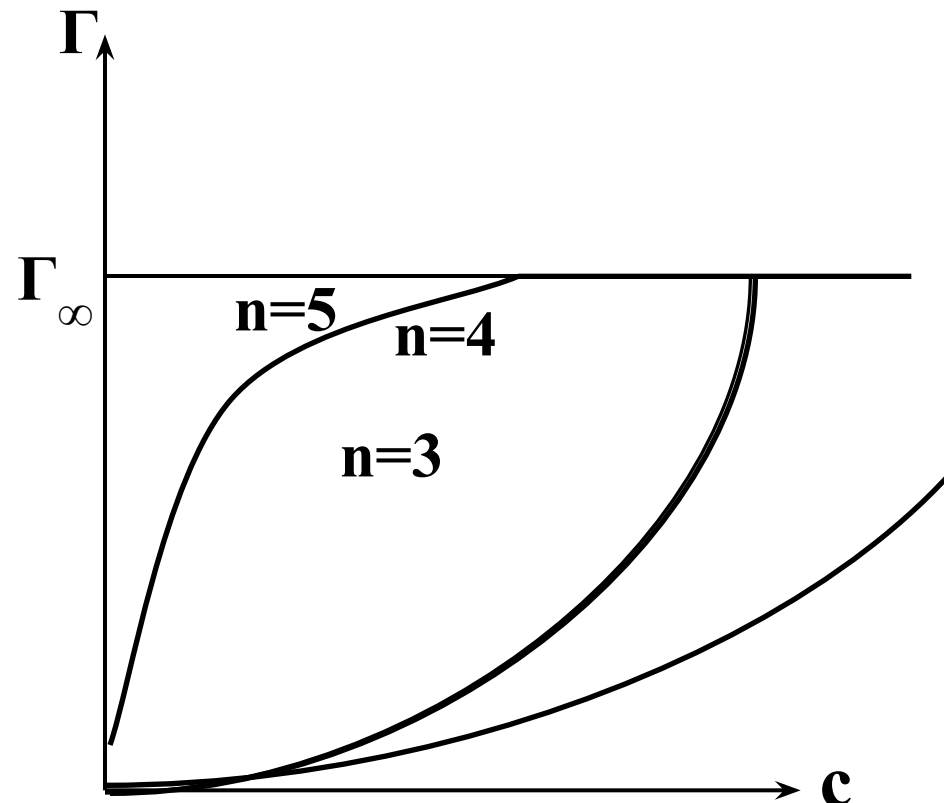
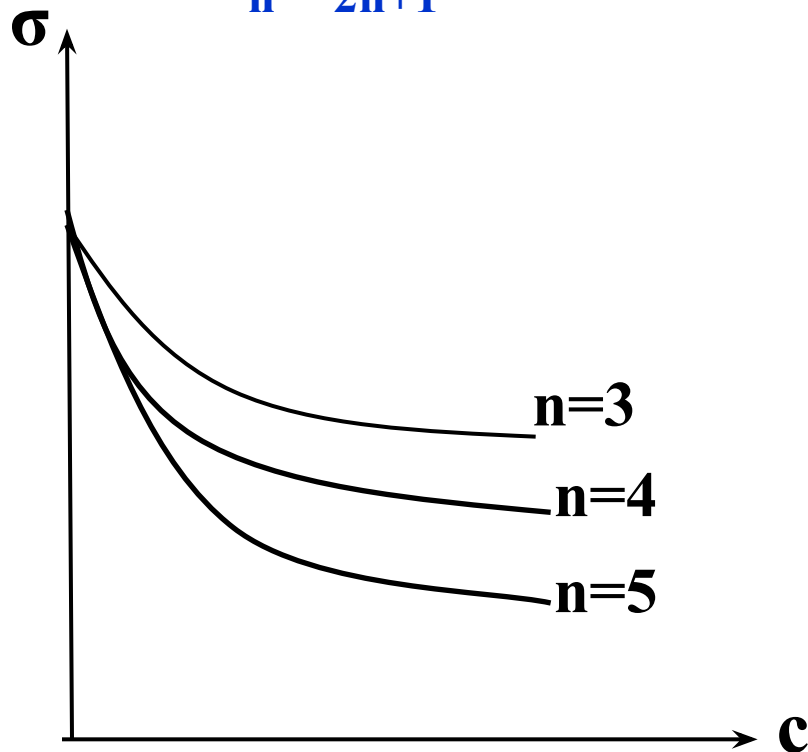
А зная  $\Gamma_\infty$  по величине отрезка  $b - 0$  вычислим и значение константы  $k_L$



## Правило Дюкло – Траубе.

Увеличение длины радикала на одну группу  $\text{CH}_2$ , т.е. переход от одного члена гомологического ряда к следующему, приводит к возрастанию поверхностной активности  $\approx$  в 3,2 раза .

Приведены зависимости для жирных кислот с формулой



# Смачивание

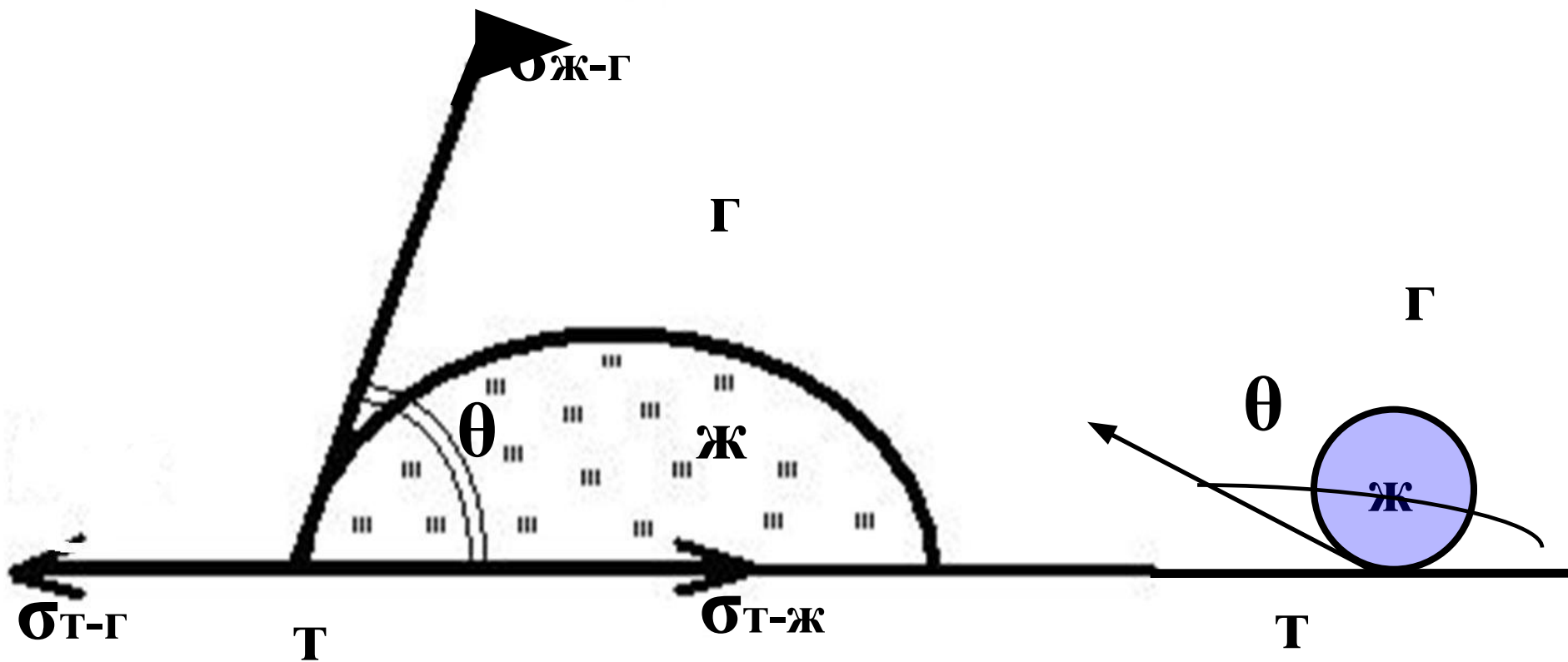




Рис. IV.10

Отсюда вытекает известное уравнение Юнга :

$$(IV. 32) \quad \sigma_{Т-Г} = \sigma_{Т-Ж} + \sigma_{Ж-Г} \cos \theta ,$$

где  $\theta$  - равновесный краевой угол, или угол смачивания.

# Соотношение эффектов смачивания с величинами краевого угла

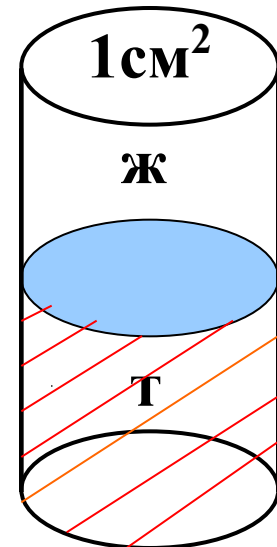
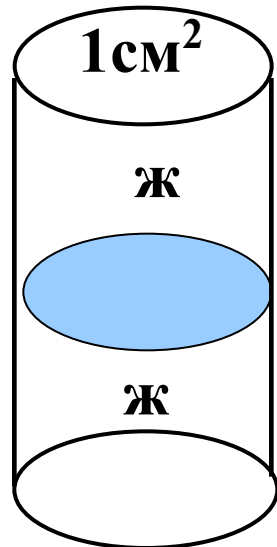
$\theta$	$0^{\circ}$	$90^{\circ}$	$180^{\circ}$
$\cos \theta$	+1	0	-1
	<b>Полное смачивание</b> 		<b>Полное несмачивание</b> 

Поверхности, смачиваемые водой, называют **гидрофильными**,

а поверхности, несмачиваемые водой — **гидрофобными**.

Смачивание или несмачивание твердой поверхности жидкостью зависит от соотношения сил молекулярного взаимодействия. Силы, которые действуют между молекулами внутри одной фазы — силы **когезии**, а между молекулами различных фаз — силы **адгезии**.

Поэтому работу, необходимую для разрыва **однородной** фазы, сечением  $1 \text{ см}^2$ , называют **работой когезии**  $W_K$ , а работу, необходимую для разрыва **двух различных** фаз, называют **работой адгезии**  $W_A$ .



Работа когезии

$$W_K = 2\sigma_{\text{ж-г}}$$

Г

Г

Работа адгезии

$$(IV.34) \quad W_A = \sigma_{\text{т-г}} + \sigma_{\text{ж-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}$$

Решая совместно уравнения (IV.32) и (IV.34), получим для работы адгезии формулу уравнения Дюпре :

$$(IV.35) \quad W_A = \sigma_{ж-г} (1 + \cos \theta),$$

используя которую можно вычислить работу адгезии по экспериментально измеренным значениям  $\sigma_{ж-г}$  и  $\cos \theta$ .

Если раскрыть скобки в уравнении (IV.35), то получим :

$$(IV.36) \quad \cos \theta = (W_A / \sigma_{ж-г}) - 1$$

Уравнение (IV.36) показывает, что краевой угол определяется соотношением двух факторов  $W_A$  и  $\sigma_{ж-г}$  :

- 1) чем сильнее молекулярное притяжение жидкости к твердой поверхности, тем больше работа адгезии ;
- 2) чем сильнее взаимное притяжение молекул жидкости, тем больше поверхностное натяжение .

Когда  $W_A > \sigma_{\text{ж-г}}$ , то  $\cos \theta > 0$ ;  $\theta < 90^\circ$  и тогда жидкость **смачивает** эту твердую поверхность; когда же  $W_A < \sigma_{\text{ж-г}}$ , то  $\cos \theta < 0$ ;  $\theta > 90^\circ$  — и в этом случае мы наблюдаем **несмачивание**.

А вот еще частные случаи уравнения Дюпре :

работа смачивания  $W_{\text{см}} = A_{\text{т}} * \Delta\sigma$

работа диспергирования  $W_{\text{дисп}} = \sigma * \Delta A_{\text{т}}$

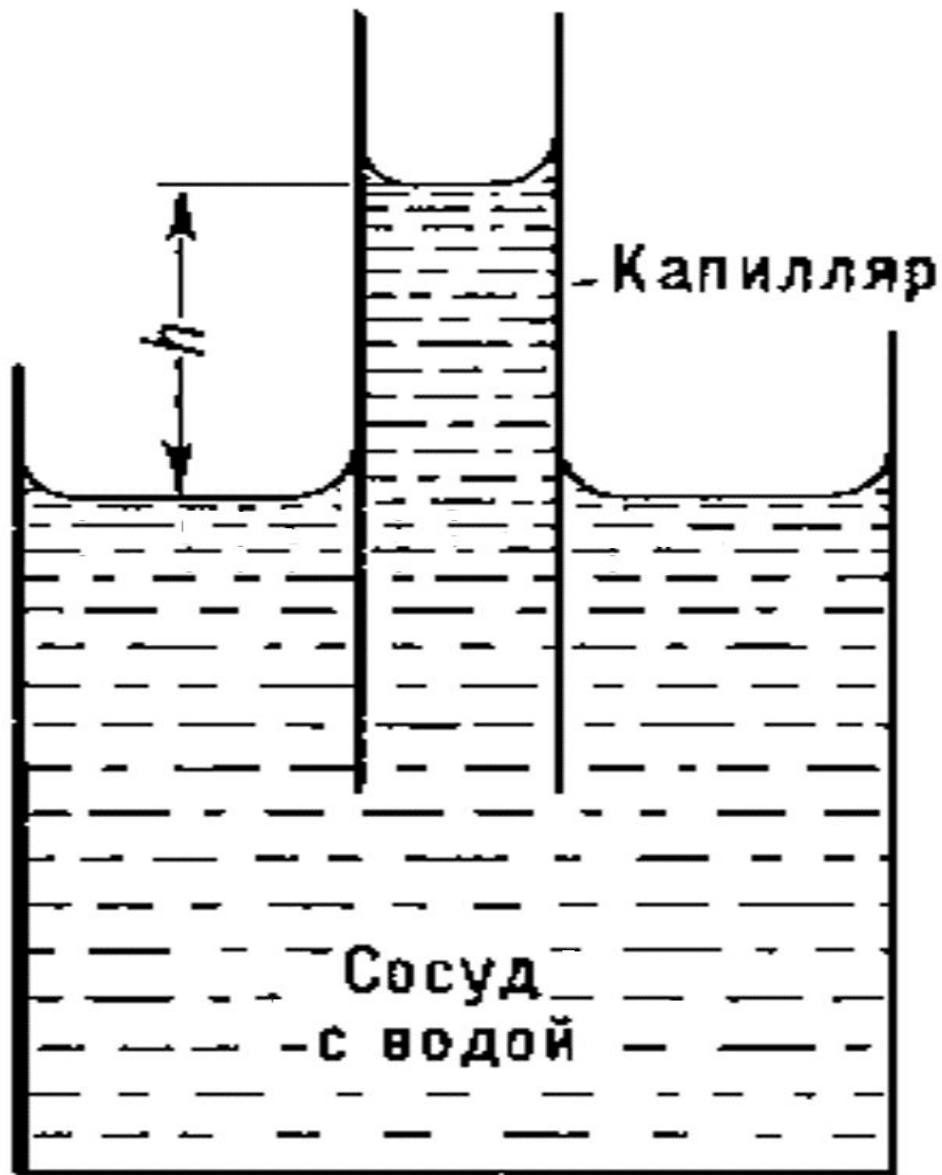
в этих формулах  $A$  — это площадь тела .

Из изложенного материала становится абсолютно ясно, что поверхностное натяжение  $\sigma$  — это физическая величина, имеющая первостепенное значение для коллоидной химии. Отсюда вытекает, что необходимы надежные методы для его измерения.

При смачивании возникает искривление поверхности, которое изменяет свойства поверхностного слоя и приводит к тому, что внутренние давления в двух объемных фазах, разделенных искривленной поверхностью, оказываются различными в состоянии равновесия. Этот случай описывается уравнением Лапласа :

$$(IV.37) \quad P_{\alpha} - P_{\beta} = P_C = 2 \sigma / R ,$$

Дополнительное давление  $P_C$ , обусловленное кривизной поверхности, называется **капиллярным давлением**, и оно всегда направлено к центру кривизны (кстати, для плоской поверхности  $R = \infty$ , и это дополнительное давление  $P_C = 0$ ).



**Если жидкость смачивает капилляр, то она в нем поднимается, а если не смачивает — то опускается.**



(в момент равновесия соблюдается равенство сил)

$$\begin{array}{ccc} \sigma * 2\pi r * \cos \theta & = & \pi r^2 * h * (\rho - \rho_0) * g \\ \uparrow \text{сила смачивания} & & \downarrow \text{сила тяжести} \end{array}$$

из этого соотношения вытекает формула **Жюрена** :

$$(IV.39) \quad h = \frac{2 \sigma * \cos \theta}{r * (\rho - \rho_0) * g}, \text{ где}$$

$r$  – радиус капилляра ;  $\rho$  – плотность жидкости ;  
 $\rho_0$  – плотность газовой фазы ;  $g$  - ускорение свободного  
падения ;  $h$  – высота капиллярного поднятия.

Для воды ( $\sigma = 72,75 \text{ мН/м}$  ;  $\rho = 1 \text{ г/см}$  ;  $g = 981 \text{ см/с}^2$  ),  
 если  $\cos \theta$  принять равным 1, то получим следующую  
 зависимость высоты капиллярного поднятия от радиуса  
 капилляра :

r, см	1	$10^{-1}$ (мм)	$10^{-4}$ (мкм)	$10^{-5}$	$10^{-7}$ (нм)
h	0,15см	1,5 см	15 м	150м	15 км

Именно капиллярное поднятие воды из глубинных слоев почвы и грунта обеспечивает существование растительности на поверхности Земли. Однако у этого процесса есть и обратная сторона : влага может испаряться из почвы, что приводит к её высыханию. Для предотвращения высыхания почвы проводят боронование , т.е. разрушение капилляров в верхнем слое почвы.

Уравнения Лапласа (IV.37) и Жюрена (IV.39) лежат в основе двух наиболее распространенных методов измерения поверхностного натяжения жидкостей :

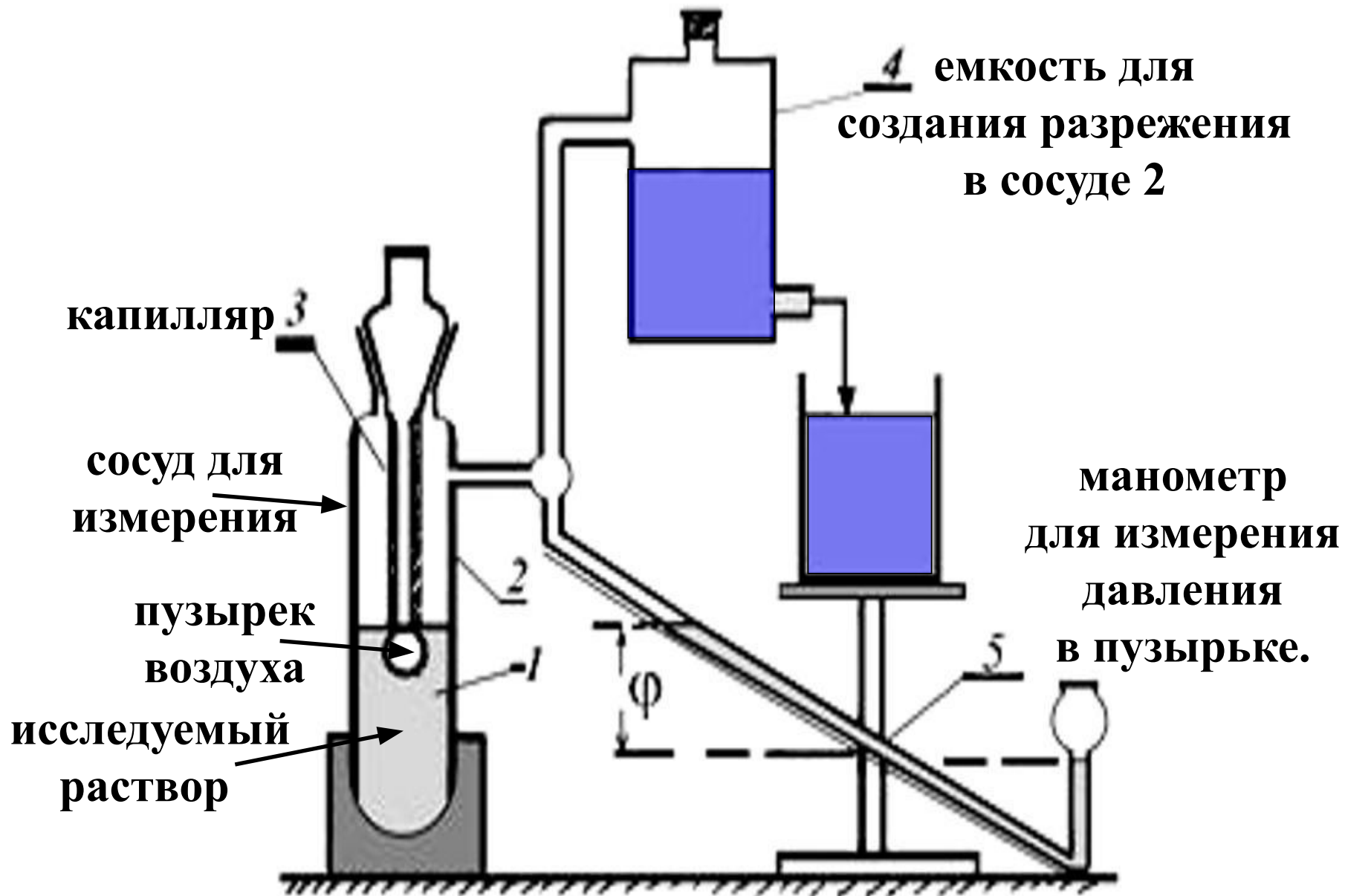
- 1) метода капиллярного поднятия и
- 2) метода наибольшего давления в пузырьке (метод Ребиндера).

Метод капиллярного поднятия позволяет измерить поверхностное натяжение индивидуальных однокомпонентных жидкостей с очень большой точностью, однако он обладает и весьма серьезными недостатками :

- a) необходимость выдержать постоянство радиуса капилляра по всей его длине;
- b) обеспечение условий одинакового ( по возможности полного ) смачивания капилляра по всей его длине.

Это условие наиболее трудно выполнимо, т.к. требует тщательной очистки внутренней поверхности капилляра, причем без применения современных моющих средств, содержащих ПАВ .

В методе **наибольшего давления пузырьков**, основанном на уравнении Лапласа, эти требования уже отсутствуют, т.к. теперь только кончик капилляра находится в контакте с поверхностью исследуемой жидкости .



В этом методе происходит выдувание пузырька воздуха из капилляра в смачивающую его жидкость, при этом давление, необходимое для отрыва пузырьков от кончика капилляра, прямо пропорционально поверхностному натяжению жидкости, удерживающему пузырек. По мере выдувания пузырька это давление возрастает, достигая своего максимального значения  $\Delta P_m$  в тот момент, когда радиус кривизны пузырька  $R$  станет равным радиусу капилляра  $r$ .

Сначала определяют константу капилляра для стандартной жидкости с точно известной величиной поверхностного натяжения  $\sigma_0$  (обычно это дистиллированная вода, для которой величина  $\sigma_0$  при 20° С равна 72,75 мН/м), после чего вычисляют константу капилляра по формуле :

$$(IV.40) \quad K_k = \sigma_0 / \Delta P_m^0.$$

Определив константу капилляра  $K_k$ , проводят серию измерений растворов с неизвестными значениями  $\sigma_x$ , определяют  $\Delta P_x^m$  для растворов с различными концентрациями ПАВ и вычисляют величины их поверхностного натяжения  $\sigma_x$  по формуле :

$$(IV.41) \quad \sigma_x = K_k * \Delta P_x^m.$$

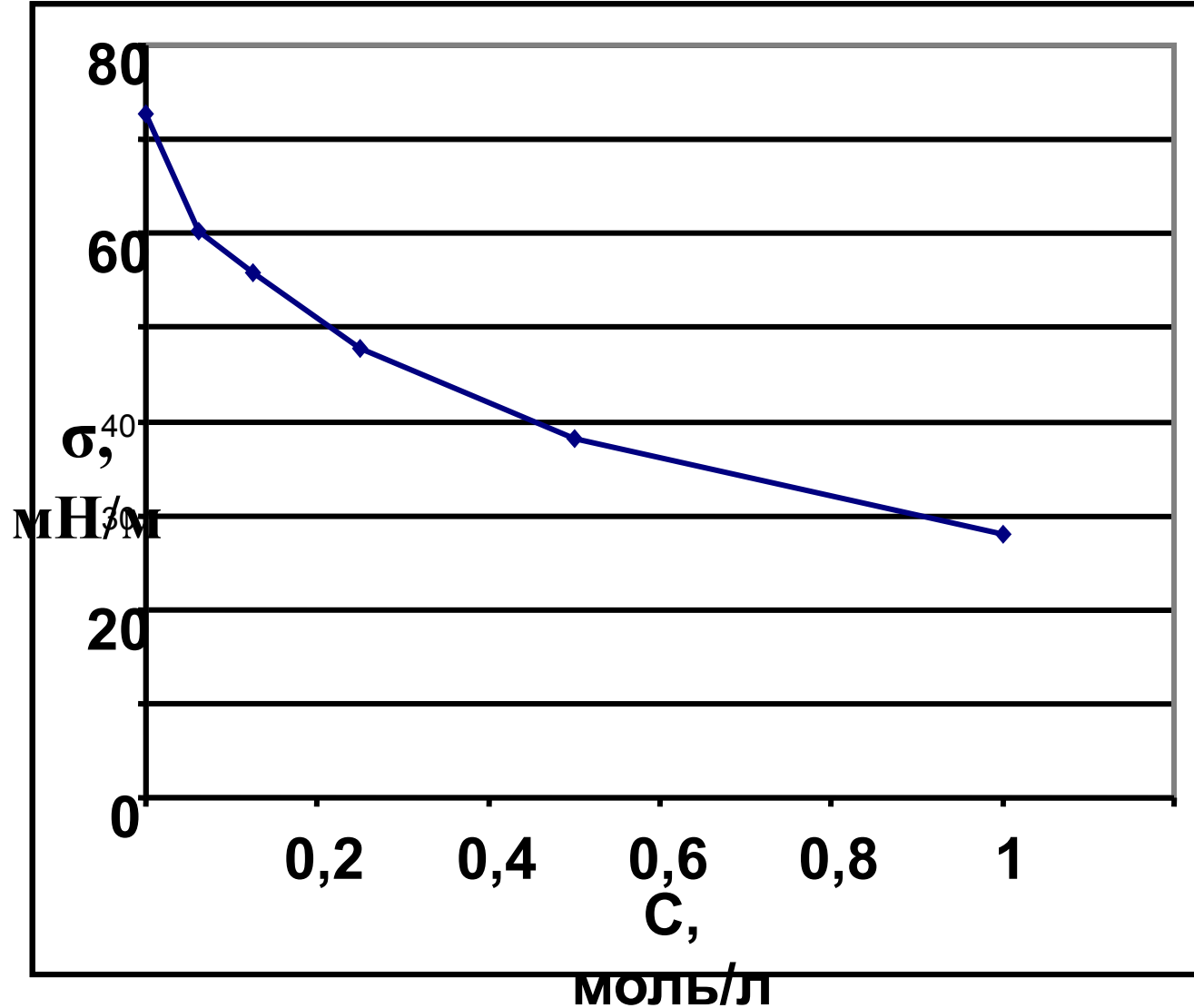
После этого можно построить график изотермы поверхностного натяжения  $\sigma = f(C)$ , рассчитать величины Гиббсовской адсорбции и построить график изотермы Лэнгмюра  $\Gamma = f(C)$ , а переводя его в линейную форму, т.е. в координаты  $C/\Gamma$  от  $C$ , найти значения констант  $\Gamma_\infty$  и  $k_L$ , а также  $A_0$  — площадь поперечного сечения молекулы ПАВ.

Пример расчета лабораторной работы по измерению поверхностного натяжения и адсорбции:

1. Первые две колонки таблицы — это данные по концентрации приготовленных растворов ПАВ ( $C$ ) и измеренному для них поверхностному натяжению ( $\sigma$ ). По этим данным можно построить график изотермы поверхностного натяжения  $\sigma = f(C)$ .



$C$	$\sigma$
0,00	72,75
0,0625	60,3
0,125	55,8
0,25	47,7
0,50	38,1
1,00	28,0



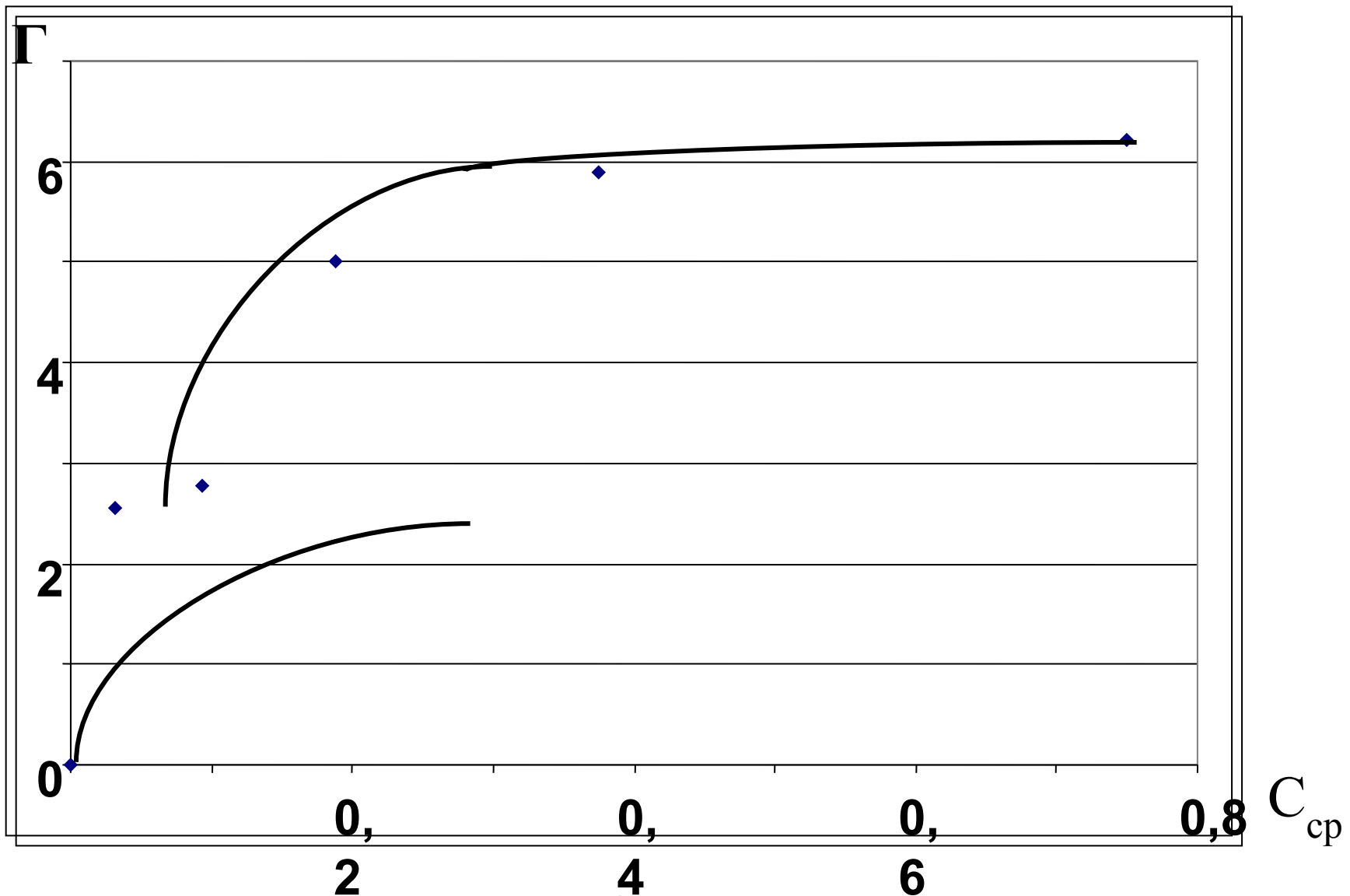
2. После этого можно заполнить остальные колонки в таблице:  $\Delta C$ ,  $\Delta \sigma$ ,  $C_{ср}$  и  $\Gamma$ .

<b>C</b>	<b><math>\sigma</math></b>	$\Delta C$	$\Delta \sigma$	$C_{cp}$	$\Gamma * 10^{10}$ 2 МОЛЬ/СМ
<b>0,00</b>	<b>72,75</b>				
<b>0,0625</b>	<b>60,3</b>	0,0625	-12,45	0.0313	2,55
<b>0,125</b>	<b>55,8</b>	0.0625	-4,5	0,094	2,78
<b>0,25</b>	<b>47,7</b>				
<b>0,50</b>	<b>38,1</b>	0,125	-8,1	0,188	5,00
<b>1,00</b>	<b>28,0</b>				
		0,25	-9,6	0,375	5,9
		0,50	-10,1	0,75	6,22

3. Расчет величин  $\Gamma$  проводят по уравнению Гиббса (IV.17):

$$\frac{0,0325 \text{ моль/л} * (-12,45 \text{ эрг/см}^2)}{8,31 * 10^{-7} \text{ эрг/моль} * ^\circ\text{К} * 293^\circ\text{К} * 0,0625 \text{ моль/л}} =$$
$$= 2,55 * 10^{-10} \text{ моль/см}^2$$

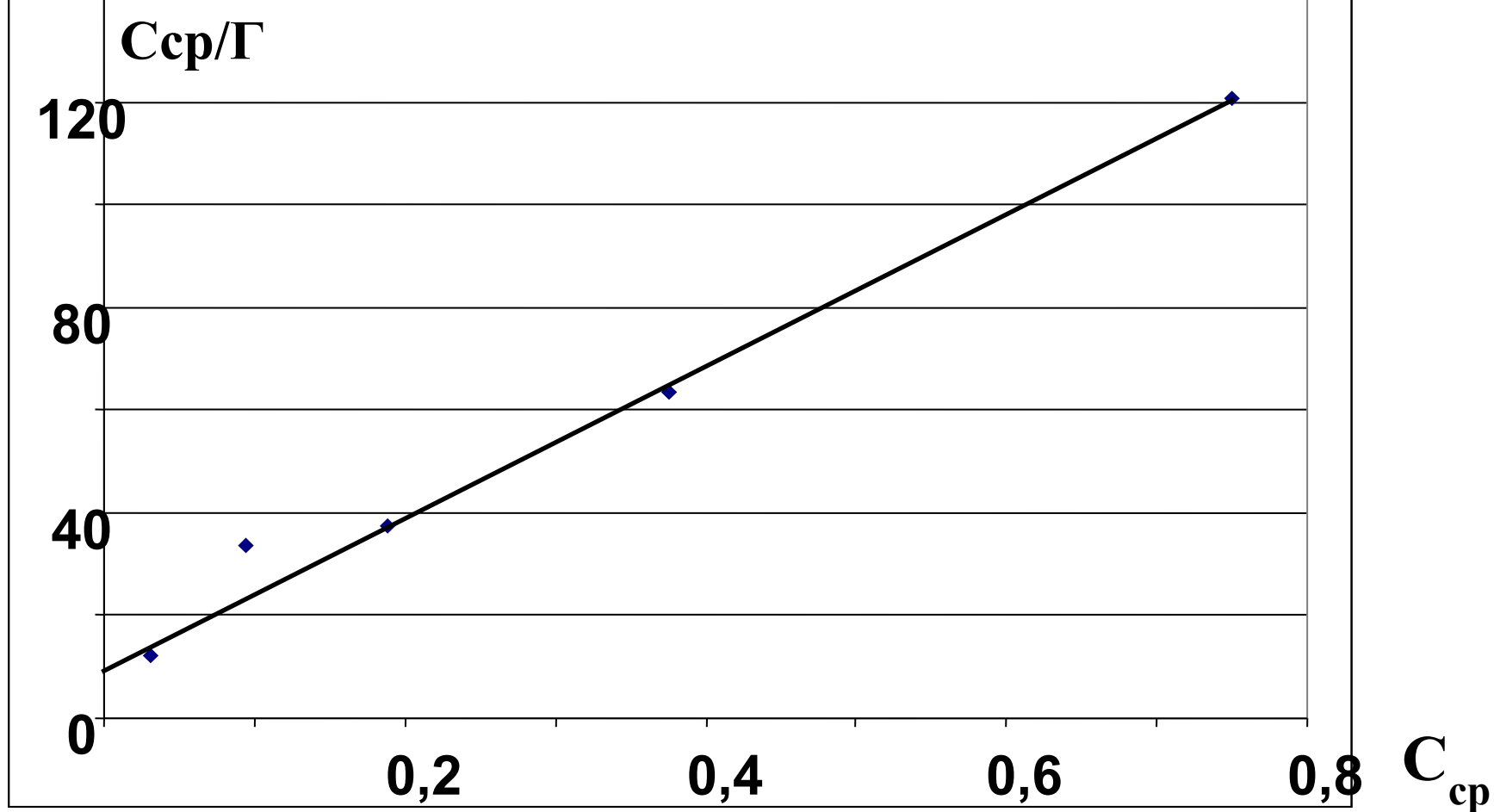
4. Теперь можно построить график изотермы Лэнгмюра в координатах  $\Gamma = f(C_{\text{cp}})$ .



Изотерма адсорбции Лэнгмюра.

5. Для определения величин констант  $\Gamma_{\infty}$  и  $k_L$  в этом уравнении нам необходимо построить ещё один график уже линеаризованного уравнения Лэнгмюра в координатах  $S_{\text{ср}}/\Gamma$  от  $S_{\text{ср}}$ , для чего необходимо заполнить последнюю графу таблицы, рассчитав значения  $S_{\text{ср}}/\Gamma$ .

<b>C</b>	<b><math>\sigma</math></b>	$\Delta C$	$\Delta \sigma$	$C_{cp}$	$\Gamma * 10^{10}$ 2 МОЛЬ/СМ	$(C_{cp} / \Gamma) * 10^{-7}$
<b>0,00</b>	<b>72,75</b>					
<b>0,0625</b>	<b>60,3</b>	0,0625	-12,45	0.0313	2,55	12,25
<b>0,125</b>	<b>55,8</b>	0.0625	-4,5	0,094	2,78	33,8
<b>0,25</b>	<b>47,7</b>					
<b>0,50</b>	<b>38,1</b>	0,125	-8,1	0,188	5,00	37,6
<b>1,00</b>	<b>28,0</b>					
		0,25	-9,6	0,375	5,9	63,6
		0,50	-10,1	0,75	6,22	120,6



6. В нашем случае величина  $\text{ctg}\alpha = \Gamma_{\infty}$  составляет  $6,63 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup> (если провести прямую по первой и последней точкам графика).

7. Отрезок, отсекаемый от оси ординат равен  $10 \cdot 10^{+7}$  откуда получаем значение  $k_{\text{л}}$  равное  $1000 / (6,63 \cdot 10) \approx 15$

Теперь, зная величину  $\Gamma_{\infty}$  мы можем рассчитать площадь  
параметры молекулы исследованного ПАВ  
по формулам (IV.18 и IV.31).

Значение площади поперечного сечения молекулы ПАВ  
 $A_0 = 1/(N_A * \Gamma_{\infty})$  составит  $1/(6,02 * 10^{23} * 6,63 * 10^{-10}) =$   
 $25 * 10^{-16} \text{ см}^2 = 0,25 \text{ нм}^2$ .

Зная молекулярную массу исходного ПАВ  
( $M = 74,08 \text{ г/моль}$ ) и его плотность ( $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$ ) можно  
рассчитать толщину поверхностного слоя ПАВ  
( $\delta = \Gamma_{\infty} * M / \rho$ ), которая составила  
 $(6,63 * 10^{-10} * 74,08 / 0,8) = 6,14 * 10^{-8} \text{ см} = 0,6 \text{ нм}$ .



# Адсорбция на границе раздела

Адсорбция на границе раздела **ТВЁРДОЕ ТЕЛО - ЖИДКОСТЬ** имеет два вида :

а) адсорбцию нейтральных молекул (неэлектролитов)

б) избирательную адсорбцию одного вида ионов  
электролита

(второй случай разберем позже, т.к. он приводит к  
образованию двойного электрического слоя)

Во многих случаях адсорбции на твердых адсорбентах применимо уравнение Лэнгмюра и действует **правило Дюкло – Траубе**.

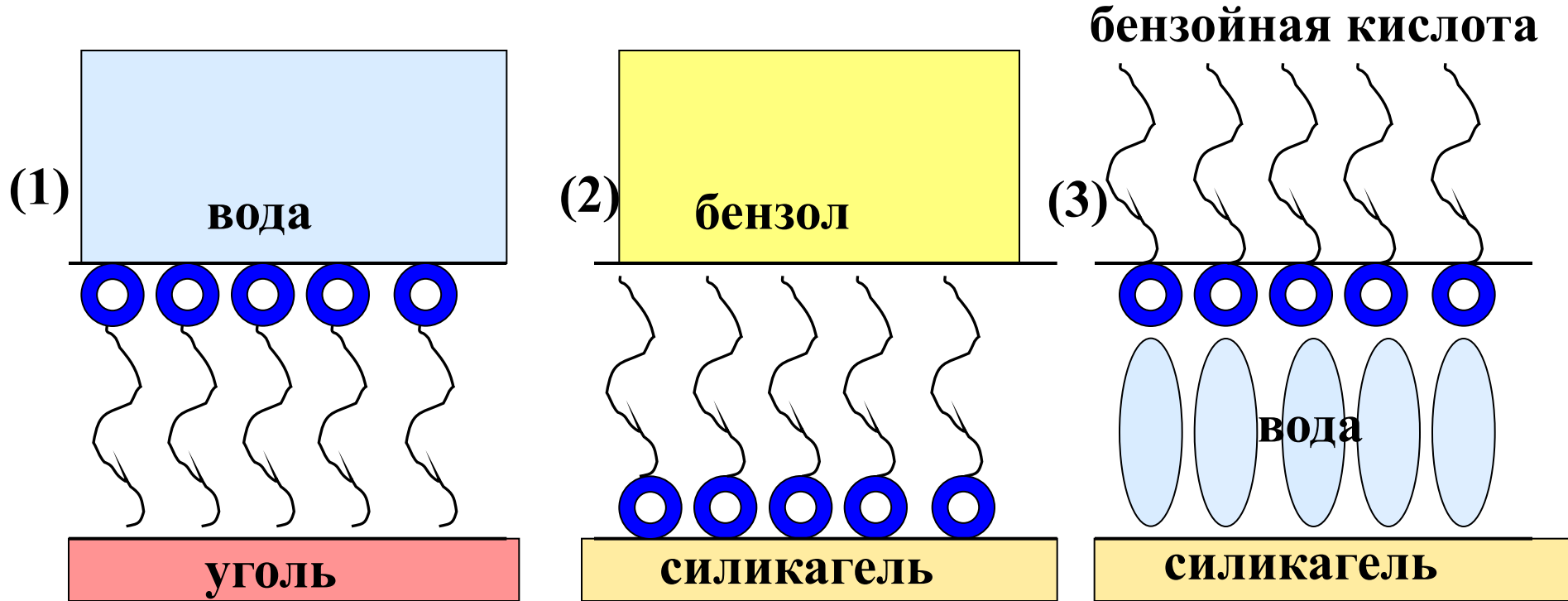
Однако при адсорбции из растворов на твердых адсорбентах наблюдается и новое явление, называемое **обращением правила Траубе**.

Если применяется высокодисперсный адсорбент с очень узкими порами , то с ростом длины молекулы адсорбата выше некоторого критического значения, когда **размер молекулы окажется больше поперечного сечения пор,** количество адсорбированного вещества с ростом длины молекулы будет не увеличиваться, а уменьшаться.

Ещё одно эмпирическое правило, которое следует учитывать для правильного выбора адсорбента в случае адсорбции из растворов — это :

**Правило уравнивания полярностей Ребиндера**  
*(процесс адсорбции идет в сторону уравнивания полярностей фаз и тем сильнее , чем больше первоначальная разность полярностей ).*

Это правило позволяет сделать оптимальный выбор твердого адсорбента для адсорбции бензойной кислоты:



- 1) из водного раствора – это неполярный уголь;
- 2) из раствора в бензоле – это полярный силикагель;
- 3) а если для водного раствора  $C_6H_5COOH$  применить полярный силикагель, то адсорбироваться на нем будет уже не бензойная кислота, а вода.

Когда мы делали анализ уравнения изотермы Лэнгмюра (IV.21), то показали, что она состоит из трех участков.

При этом промежуточный участок изотермы напоминает по своему виду параболу и вполне удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха

$$(VI.6) \quad x/m = K \cdot c^{1/n}, \quad \text{где :}$$

$x/m$  – количество адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента;  $c$  – равновесная концентрация вещества в растворе;  $K$  и  $1/n$  – константы.

Физический смысл константы  $K$  становится ясным, если принять  $c = 1$ , тогда  $K$  представляет собой количество адсорбированного вещества при равновесной концентрации, равной единице.

Вторая константа  $1/n$  обязательно является правильной дробью и характеризует степень приближения изотермы к прямой.

В отличие от уравнения **Лэнгмюра** уравнение **Фрейндлиха** не описывает всего процесса адсорбции :  
при малых концентрациях константа  $1/n$  становится равной единице и уравнение (VI.6) переходит в уравнение **Генри** ;  
при больших концентрациях  $1/n = 0$  и количество адсорбированного вещества достигает постоянной величины  $\Gamma_{\infty}$ .

Тем не менее уравнение Фрейндлиха часто применяют для описания адсорбции слабых электролитов (типа уксусной кислоты) на твердых адсорбентах ( как например, активированный уголь).

Для этого готовят серию из 6 – ти растворов исследуемого ПАВ (уксусной кислоты) с разведением каждой последующей порции раствора вдвое ( 1 колба –  $C_{исх.}$  ; 2 колба -  $C_{исх.}/2$  ; 3 колба -  $C_{исх.}/4$  и т.д.).

В каждую колбу вносят по 1 г адсорбента, оставляют примерно на 1 час, затем отфильтровывают уголь и титрованием определяют новые концентрации ПАВ - ( $C_x$ )

Количество вещества , адсорбированное одним граммом адсорбента  $x/m$  вычисляют по формуле (VI.8) :

$$x/m = [(C_0 - C_x) * V * 1000] / m ,$$

где :  $C_0$  и  $C_x$  – начальная и равновесная концентрации адсорбата , моль/л;

$V$  – объем раствора , из которого проходит адсорбция , л ;

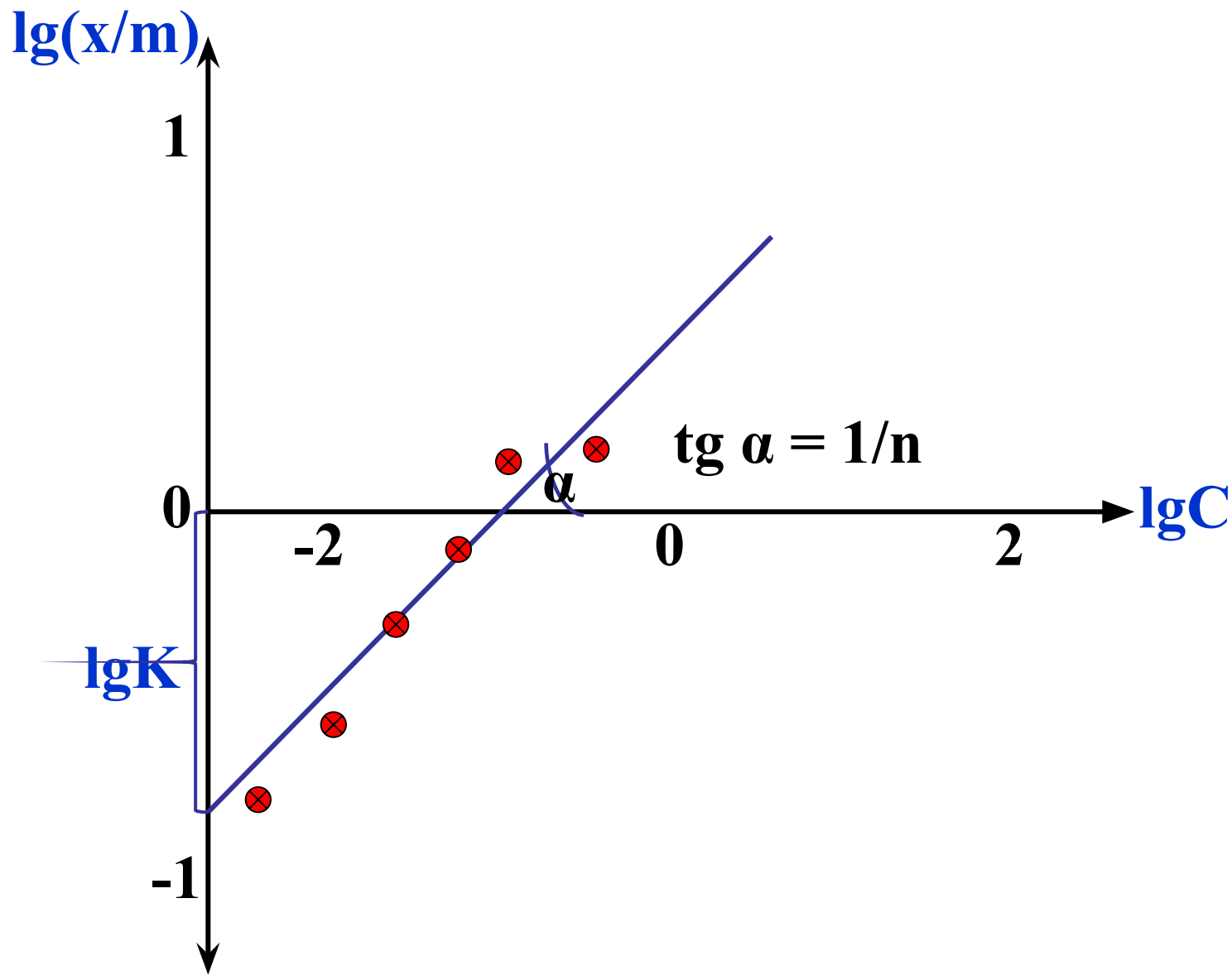
$m$  – масса адсорбента , равная, для удобства, 1 г.

**1000** –множитель для перевода величины  $x/m$  в ммоль/г .

Константы уравнения Фрейндлиха обычно находят графически по изотерме , построенной в логарифмических координатах . Прологарифмировав уравнение (VI.6) , получим уравнение прямой , не проходящей через начало координат :

$$(VI.7) \quad \lg(x/m) = \lg K + 1/n * \lg C$$

Взяв логарифмы экспериментально найденных значений  $x/m$  и  $C_x$  , откладывают их на осях координат и получают график , изображенный на рис. VI.10 .



Отрезок , отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\lg K$  , а тангенс угла  $\alpha$  (наклона прямой к оси абсцисс) равен  $1/n$  .