

# ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

## Поверхностный слой. Поверхностное натяжение

При изучении гетерогенных систем рассматривались свойства лишь объемных фаз. В действительности все гетерогенные процессы (растворение твердых тел, жидкостей и газов, испарение, возгонка, разложение или образование твердого химического соединения, процессы гетерогенного катализа, электрохимические процессы и т.п.) проходят через поверхность раздела фаз – твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, жидкость – жидкость, жидкость – газ.

Однако состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз вследствие различия молекулярных полей этих фаз. Молекулы, находящиеся во внутренних слоях вещества, испытывают в среднем одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны окружающих молекул, молекулы же поверхностного слоя подвергаются неодинаковому притяжению со стороны молекул внутренних слоев вещества и со стороны молекул другой контактирующей фазы.

Это различие вызывает особые *поверхностные явления* на границе раздела фаз. Для систем, в которых поверхности раздела невелики, влияние поверхностных свойств на общие свойства системы в целом могут быть незначительны, в системах же с развитой поверхностью эти свойства могут оказаться определяющими.

Поверхностные явления представляют большой теоретический и практический интерес. Изучая эти явления можно судить о природе и энергетике межмолекулярных взаимодействий.

Практическое значение поверхностных явлений обусловлено тем, что вещества с высокоразвитой поверхностью широко распространены в природе (почвы, растительные и животные ткани), используются во многих областях производства и техники (наполнители пластмасс, пигменты, твердые смазки, процессы разделения и очистки, гетерогенный катализ, полупроводниковая техника, защита от коррозии, крашение и др.).

Особое состояние молекул в поверхностном слое приводит к тому, что энергия Гиббса системы будет зависеть не только от температуры, давления, состава системы, но и от величины разделяющей поверхности, а изменения энергии

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sigma ds, \quad (1)$$

где  $s$  – площадь разделяющей поверхности, а  $\sigma$  – коэффициент пропорциональности.

Как следует из уравнения, эта величина

$$\sigma = (\partial G / \partial s)_{T, p, n_i} \quad (2)$$

представляет собой работу обратимого процесса образования единичной поверхности в системе постоянного состава при постоянных температуре и давлении.

Исходя из термодинамических потенциалов, можно показать также, что

$$\sigma = (\partial U / \partial s)_{S, V, n_i} = (\partial H / \partial s)_{T, p, n_i} = (\partial F / \partial s)_{T, p, n_i}. \quad (3)$$

Величина  $\sigma$  называется в общем случае **межфазным натяжением** (или *коэффициентом межфазного натяжения*), а в случае границы раздела конденсированной фазы с газом – *поверхностным натяжением*. Последний термин часто используют независимо от природы контактирующих фаз, т.е. для любой межфазной границы.

Поверхностное натяжение можно определить также как силу, действующую на единицу длины, при создании поверхности. Поэтому в качестве единиц размерности поверхностного натяжения может использоваться Дж/м<sup>2</sup> или Н/м.

Существование поверхностного натяжения приводит к тому, что система приобретает дополнительную поверхностную энергию  $\sigma s$ . Уменьшить эту энергию можно за счет уменьшения поверхности.

Этот путь реализуется в жидкостях – образование сферических капель (площадь сферической поверхности минимальна по сравнению с другой формой при том же объеме), слияние более мелких капель в более крупные (суммарная поверхность уменьшается).

Другой путь уменьшения поверхностной энергии состоит в уменьшении поверхностного натяжения. Например, молекулы твердого тела, находящиеся на его поверхности, притягивают молекулы вещества из соседней газовой или жидкой фазы (раствора).

В результате концентрация этого вещества на поверхности становится больше, чем в объеме газа или раствора, т.е. газ или растворенное вещество *адсорбируются* поверхностью твердого тела. Такие же явления могут наблюдаться на границе раздела раствора с газовой фазой.

Таким образом, *адсорбция представляет собой концентрирование вещества на поверхности раздела фаз* (твердая – газообразная, твердая – жидкая, жидкая – жидкая, жидкая – газообразная).

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а вещество, поглощаемое из объемной фазы – *адсорбатом*.

Природа сил адсорбционных взаимодействий может быть различной – силы Ван-дер-Ваальса (дисперсионные, ориентационные, индукционные взаимодействия), образование водородной связи, донорно-акцепторные взаимодействия, образование химических связей (*хемосорбция*).

## Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами

Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из двух объемных фаз I и II и поверхностного слоя между ними. Общим условием равновесия любой замкнутой системы при постоянных значениях общей энтропии, общего объема и общего количества каждого из компонентов является минимум ее внутренней энергии, т.е. выполняется условие:

$$d(U' + U'' + U) = dU' + dU'' + dU = 0, \quad (4)$$

где  $dU'$  и  $dU''$  – изменение внутренней энергии объемных фаз I и II, а  $dU$  – изменение внутренней энергии поверхностного слоя между этими фазами.

Изменения внутренней энергии объемных фаз представим следующим образом:

$$dU' = T' dS' - p' dV' + \sum \mu_i' dn_i', \quad (5)$$

$$dU'' = T'' dS'' - p'' dV'' + \sum \mu_i'' dn_i''. \quad (6)$$

Внутренняя энергия поверхностного слоя зависит, как и для объемных фаз, от энтропии  $S$  и количества образующих его компонентов  $n_i$ , а также от величины разделяющей поверхности  $s$  (уравнение 3):

$$dU = TdS + \sum \mu_i dn_i + \sigma ds. \quad (7)$$

Таким образом, для рассматриваемой системы в целом условие минимума внутренней энергии (4) запишется как

$$\begin{aligned} T' dS' - p' dV' + \sum \mu_i' dn_i' + T'' dS'' - p'' dV'' + \sum \mu_i'' dn_i'' + \\ + TdS + \sum \mu_i dn_i + \sigma ds = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

По условиям, наложенным на систему, общий объем, общая энтропия и общее количество каждого из компонентов постоянны:

$$dV' + dV'' = 0, \quad (9)$$

$$dS' + dS'' + dS = 0, \quad (10)$$

$$dn_i' + dn_i'' + dn_i = 0. \quad (11)$$



Учитывая равенства (10) и (11), общее условие равновесия можно свести к следующим частным необходимым и достаточным условиям термического и химического равновесия:

$$T' = T'' = T, \quad (12)$$

т.е. температура во всех частях системы, включая поверхностный слой, при равновесии должна быть одинакова, и

$$\mu_i' = \mu_i'' = \mu_i, \quad (13)$$

т.е. химические потенциалы каждого компонента во всех частях системы, включая поверхностный слой, должны быть одинаковы.

Если положение разделяющей поверхности  $s$  фиксировано ( $ds = 0$ ), то условие (9) обращается в равенство  $dV' = -dV'' = 0$ .

Если же поверхность раздела фаз  $s$  изменяется по величине и положению, то смещение поверхности вызывает изменение объема соседних фаз на  $dV'$  и  $dV''$  при условии постоянства объема системы в целом ( $dV' = -dV''$ ), и условие механического равновесия имеет вид

$$(p' - p'') dV' = \sigma ds. \quad (14)$$

Выражение (14) показывает, что в случае изменения поверхности раздела  $s$  гидростатические давления в двух объемных фазах не равны друг другу. Разность этих давлений

$$(p' - p'') = \sigma ds/dV. \quad (15)$$

Величина  $k = \frac{1}{2} ds/dV$  называется **кривизной поверхности**. Таким образом, при равновесии двух фаз с искривленной поверхностью раздела разность давлений в фазах

$$\Delta p = 2k\sigma. \quad (16)$$

Это соотношение называется **уравнением Лапласа**, а величина  $\Delta p$  – **капиллярным давлением**.

Различие давлений в объемных фазах возрастает с увеличением  $\sigma$  и с уменьшением радиуса. Для капли воды с радиусом  $r = 10^{-7}$  м, которая находится в фазе пара,  $\Delta p \approx 1,5$  МПа. То есть давление пара внутри капли, равновесной с паром, на 15 атмосфер выше, чем в фазе пара. Можно вообразить себе это избыточное давление как результат действия силы воображаемой “поверхностной пленки”, которая стягивает каплю.

## **Фундаментальные уравнения для поверхностного слоя. Адсорбционная формула Гиббса**

Изменение поля молекулярных сил, происходящее в неоднородном поверхностном слое между объемными фазами, приводит к отличию энергии, энтропии и чисел молей компонентов этого слоя от соответствующих величин внутри соседних объемных фаз.

Поэтому удобно говорить не о всей внутренней энергии, энтропии и всех числах молей компонентов поверхностного слоя, а лишь об избытках этих величин в поверхностном слое над соответствующими величинами в таких же объемах внутри фаз.

Именно эти избытки энергии, энтропии и чисел молей компонентов характеризуют отличие поверхностного слоя от объемных фаз. Эти избытки могут быть как положительными, так и отрицательными.

Обозначив избытки внутренней энергии, энтропии и чисел молей компонентов  $i$  через  $U^{(s)}$ ,  $S^{(s)}$  и  $n_i^{(s)}$ , можно выразить их через разности величин для поверхностного слоя и объемных фаз:

$$U^{(s)} = U - U' - U'', \quad (16)$$

$$S^{(s)} = S - S' - S'', \quad (17)$$

$$n_i^{(s)} = n_i - n_i' - n_i''. \quad (18)$$

Величина  $U^{(s)}$  называется *полной поверхностной энергией слоя*, величина  $S^{(s)}$  – *поверхностной энтропией слоя* и величины  $n_i^{(s)}$  – величинами *избытков компонентов  $i$  в слое*.

Аналогично уравнению (7), выражающему изменение всей внутренней энергии слоя  $dU$ , можно написать выражение для изменения избытка внутренней энергии слоя:

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} + \sum \mu_i dn_i^{(s)} + \sigma ds. \quad (19)$$

Полную поверхностную энергию слоя можно получить интегрированием этого уравнения при условии неизменности состава поверхностного слоя:

$$U^{(s)} = TS^{(s)} + \sum \mu_i n_i^{(s)} + \sigma s. \quad (20)$$

Полный дифференциал величины  $U^{(s)}$  имеет вид:

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} + S^{(s)} dT + \sum \mu_i dn_i^{(s)} + \sum n_i^{(s)} d\mu_i + \sigma ds + sd\sigma.$$

Последнее уравнение совместимо с уравнением (16) лишь при условии, что

$$S^{(s)} dT + \sum n_i^{(s)} d\mu_i + s d\sigma = 0, \quad (21)$$

или при постоянной температуре

$$\sum n_i^{(s)} d\mu_i + s d\sigma = 0. \quad (22)$$

Уравнения (18) и (19) называются *фундаментальными уравнениями Гиббса для межфазного поверхностного слоя*.

Входящие в эти уравнения величины  $S^{(s)}$  и  $n_i^{(s)}$ , зависят от величины поверхности раздела  $s$ , так что их трудно сравнивать для разных поверхностей. Поэтому удобнее отнести эти величины к единице поверхности раздела  $s$ :

$$S^{(s)}/s = S_s \quad \text{и} \quad n_i^{(s)}/s = \Gamma_i. \quad (23)$$

Введенная Гиббсом величина  $\Gamma_i$  представляет избыток числа молей  $i$ -го компонента в объеме поверхностного слоя с площадью  $s = 1$  по сравнению с числом его молей в том же объеме. Эта величина называется *гиббсовской адсорбцией*.

Из уравнений (18) и (19) следует, что для единицы поверхности

$$S_s dT + \Sigma \Gamma_i d\mu_i + d\sigma = 0, \quad (24)$$

или при постоянной температуре

$$\Sigma \Gamma_i d\mu_i + d\sigma = 0. \quad (25)$$

Это уравнение называется *адсорбционным уравнением Гиббса*.



## Применение адсорбционного уравнения Гиббса. Поверхностно-активные вещества

Рассмотрим на поверхности воды (компонент 1) адсорбцию пара какого-либо чистого не растворимого в воде вещества (компонент 2). В этом случае уравнение (21) принимает вид:

$$\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = - d\sigma. \quad (26)$$

Если вещество не растворяется в воде, то химический потенциал воды не изменяется,  $d\mu_1 = 0$ , поэтому

$$\Gamma_2 d\mu_2 = - d\sigma. \quad (27)$$

В соответствии с уравнением изменение химического потенциала пара (идеального газа), давление которого  $p$ , равно

$$d\mu_2 = RT d \ln p.$$

После подстановки этого значения в уравнение (27) получим

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \ln p} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \ln p}. \quad (28)$$

Если второй компонент растворяется в воде, то ее химический потенциал изменяется. Однако и в этом случае можно пользоваться вместо полной формулы (25) сокращенной формулой (27), если выбрать положение поверхности  $s$ , относительно которой определяется величина адсорбции, так, чтобы адсорбция растворителя была равна нулю ( $\Gamma_1 = 0$ ).

Так как  $d\mu_2 = RT d \ln a_2$ , где  $a_2$  – активность компонента 2 в объеме раствора, то по формуле Гиббса

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \approx -\frac{c}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c}, \quad (29)$$

где активность  $a_2$  в случае разбавленных растворов заменяется концентрацией  $c$ .

При растворении в воде ряда органических веществ, молекулы которых дифильны, т.е. имеют неполярную группу - углеводородный радикал R- и полярную часть (группы -ОН, -СООН, -NH<sub>2</sub> и т.п.), взаимодействие между молекулами воды в объеме раствора сильнее взаимодействий молекул воды с молекулами этих веществ (в целом).

Поэтому такие вещества будут преимущественно выталкиваться из объема на поверхность, т.е. их адсорбция будет положительной ( $\Gamma_2 > 0$ ), а поверхностное натяжение раствора будет снижаться при повышении концентрации растворенного вещества ( $d\sigma/dc < 0$ ).

Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя, называются ***поверхностно-активными веществами*** (ПАВ).

Величина  $-(d\sigma/dc)$  при  $c \rightarrow 0$  называется ***поверхностной активностью***.

В гомологическом ряду жирных кислот, спиртов, аминов поверхностная активность увеличивается примерно в три раза при увеличении длины радикала на одну группу -CH<sub>2</sub> (*правило Дюкло -- Траубе*).

## **Адсорбция на твердых поверхностях**

Адсорбционное уравнение Гиббса в принципе применимо для описания адсорбции на границе раздела любых фаз. Практически же оно используется при расчетах адсорбции на поверхности раздела жидкость – газ.

Это связано с тем, что в уравнение входит зависимость поверхностного натяжения от концентрации, а точное определение поверхностного натяжения возможно лишь для жидкостей. Для твердых поверхностей такие определения являются приближенными, а иногда и вообще невозможны.

*В* связи с этим для описания адсорбции на твердой поверхности из газовой фазы или жидкости предложено ряд эмпирических уравнений и разработаны иные теоретические подходы.

Наиболее простым уравнением, описывающим адсорбцию газа  $a$  на твердой поверхности в зависимости от давления газа  $p$ , является **уравнение Генри**:

$$a = kp. \quad (30)$$

Согласно этому уравнению адсорбция прямо пропорциональна давлению, коэффициент пропорциональности (*константа Генри*)  $k$  зависит от природы адсорбента и адсорбирующегося газа. Уравнение справедливо лишь при малых давлениях.

В более широком интервале давлений адсорбцию газов описывает **уравнение Фрейндлиха**:

$$a = bp^{1/n}, \quad (31)$$

где  $b$  и  $n$  – эмпирические постоянные для данной системы ( $b$  и  $n > 1$ ).

Теория физической адсорбции газов на твердых поверхностях разработана Ленгмюром.

По этой теории адсорбция происходит на активных адсорбционных центрах, которые энергетически эквивалентны. Адсорбция локализована, т.е. адсорбированная молекула не может перемещаться по поверхности, а взаимодействие соседних молекул в адсорбционном слое не рассматривается.

На активном центре может адсорбироваться только одна молекула, т.е. образуется *мономолекулярный слой*, в связи с чем теорию Ленгмюра называют теорией мономолекулярной адсорбции.

Процесс адсорбции обратим – адсорбированные молекулы могут покидать поверхность, а молекулы из газовой фазы могут адсорбироваться на свободных адсорбционных центрах. При постоянном давлении устанавливается адсорбционное равновесие, при котором скорости обоих процессов равны.

Адсорбционное равновесие можно представить схемой:

*молекула газа + адсорбционный центр = адсорбционный комплекс*

Обозначим через  $\alpha$  поверхностную концентрацию адсорбционных комплексов, а через  $\alpha_0$  – поверхностную концентрацию свободных адсорбционных центров. Тогда при давлении  $p$  константа адсорбционного равновесия  $K$  равна:

$$K = \alpha / (\alpha_0 p) = \theta / (\theta_0 p), \quad (32)$$

где  $\theta$  – доля занятых мест на поверхности и  $\theta_0$  – доля свободных мест на поверхности адсорбента.

Так как сумма свободных и занятых мест равна общему числу мест на поверхности, то

$$\theta + \theta_0 = 1. \quad (33)$$

Величине  $\theta$  соответствует адсорбция  $a$ , а полному заполнению всех адсорбционных центров на поверхности ( $\theta = 1$ ) соответствует предельная адсорбция  $a_m$ , т.е.  $\theta = a/a_m$ ,  $\theta_0 = 1 - \theta = 1 - a/a_m$ .

После подстановки этих значений в уравнение (28) и его решения относительно  $a$  получим:

$$a = a_m \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (34)$$

Это уравнение называется *уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра*.

В соответствии со сделанными допущениями это – уравнение локализованной адсорбции на однородной поверхности в отсутствие сил взаимодействия между молекулами адсорбата.

В области малых давлений  $Kp \gg 1$  и

$$a = a_m Kp, \quad (35)$$

что совпадает с уравнением Генри. Если же  $Kp \ll 1$ , то  $a = a_m$ .



Таким образом, вначале адсорбция растет пропорционально концентрации или давлению газа, постепенно этот рост замедляется, и при достаточно больших давлениях газа наступает насыщение поверхности мономолекулярным слоем адсорбата (рис. 1 а).

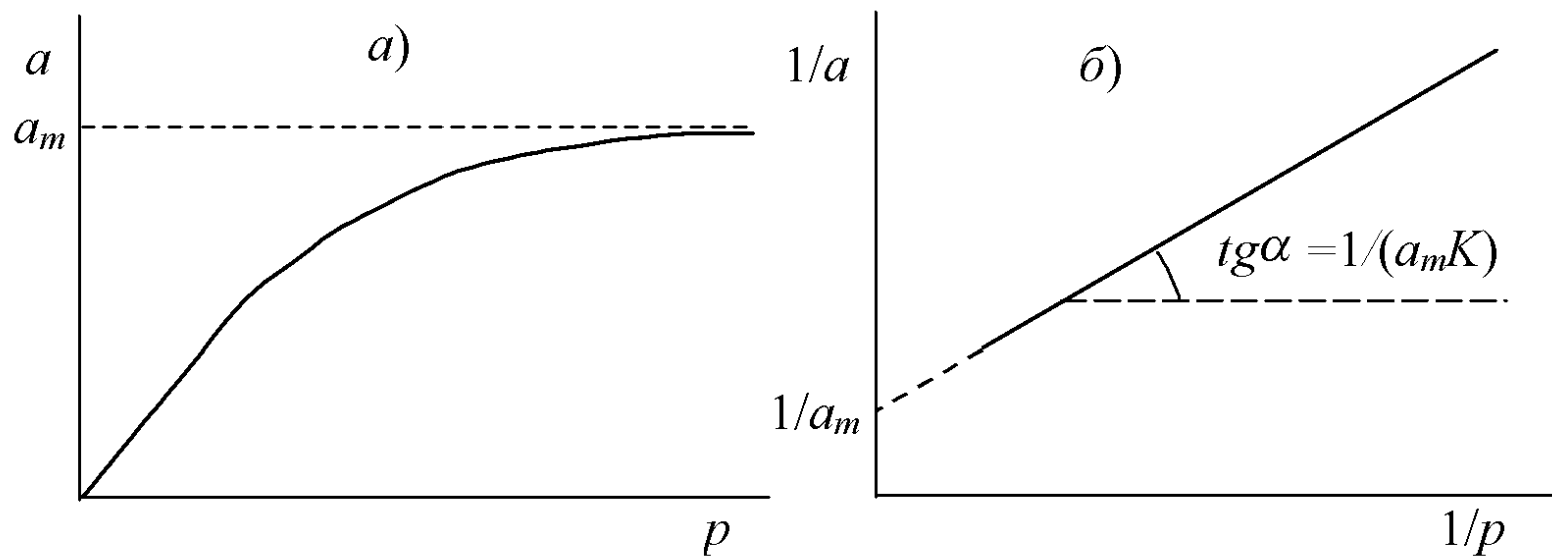


Рис. 1. Зависимость адсорбции от давления

Уравнение Ленгмюра можно привести к линейному виду:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m K p}. \quad (36)$$

График зависимости  $1/a$  от  $1/p$  дает прямую линию. Отсекаемый на оси ординат отрезок и тангенс угла наклона прямой позволяют определить константы уравнения Ленгмюра  $a_m$  и  $K$  (рис. 1 б).

В ряде случаев при адсорбции паров наблюдается переход к объемной конденсации при предельном давлении, равном давлению насыщенного пара жидкости  $p = p_s$ .

Поэтому, если в области заполнения монослоя рост адсорбции замедлялся с повышением  $p$ , то при дальнейшем повышении давления (приближении  $p$  к  $p_s$ ) рост адсорбции с повышением давления должен увеличиваться – адсорбция становится *полимолекулярной*, а изотерма адсорбции проходит точку перегиба.

Уравнение полимолекулярной адсорбции выведено Брунауером, Эмметом и Теллером (*уравнение БЭТ*):

$$a = \frac{a_m C p / p_s}{(1 - p / p_s)[1 + (C - 1)p / p_s]}, \quad (37)$$

где  $C$  – постоянная уравнения.

Уравнение БЭТ используется при определении удельной поверхности адсорбентов.

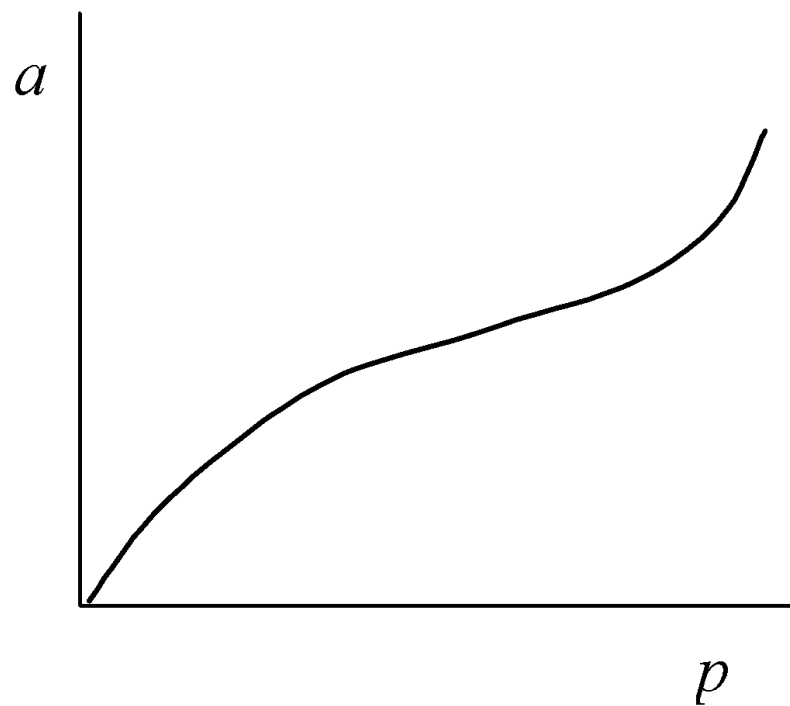


Рис. 2. Изотерма полимолекулярной адсорбции